



Élaboration et caractérisation de nanocomposites commutables pour une photocommutation rapide et peu énergivore à température ambiante

Marlène Palluel

► To cite this version:

Marlène Palluel. Élaboration et caractérisation de nanocomposites commutables pour une photocommutation rapide et peu énergivore à température ambiante. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0190 . tel-03860950

HAL Id: tel-03860950

<https://theses.hal.science/tel-03860950>

Submitted on 19 Nov 2022

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'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Marlène PALLUEL

*Elaboration et caractérisation de nanocomposites
commutables pour une photocommutation rapide
et peu énergivore à température ambiante*

Sous la direction de : Guillaume CHASTANET

Soutenue le 18 novembre 2020

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche	ICMCB	Président du jury
Mme. BEGIN-COLIN, Sylvie	Professeure	IPCMS	Rapporteur
M. SALMON, Lionel	Directeur de Recherche	LCC	Rapporteur
Mme. BOILLOT, Marie-Laure	Directrice de Recherche	ICMMO	Examineur
M. CHASTANET, Guillaume	Chargé de Recherche	ICMCB	Directeur de thèse
Mme. DARO, Nathalie	Ingénieur d'étude	ICMCB	Invitée
M. MORNET, Stéphane	Directeur de Recherche	ICMCB	Invité



Remerciements



Remerciements

J'aimerais remercier toutes les personnes ayant participé à ces trois années d'aventures tant d'un point de vue scientifique qu'humain.

*Tout d'abord, j'aimerais remercier les membres du jury d'avoir évalué ce travail de thèse, et plus particulièrement les deux rapporteurs **Sylvie Bégin** et **Lionel Salmon**. Merci pour vos questions et commentaires éclairés nous ayant notamment permis d'envisager de nouvelles perspectives pour le projet. Merci à **Mario Maglione** d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et de présider ce jury. Enfin, je souhaite remercier **Marie-Laure Boillot** d'avoir examiné ce travail de thèse et d'avoir participé à ma soutenance malgré les difficultés techniques rencontrées.*

J'aimerais également remercier les trois laboratoires partenaires de ce projet de thèse qui ont permis de donner une dimension plus globale à ce projet :

- *l'ICMCB et plus particulièrement **Mario Maglione**, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire ;*
- *le LOMA, notamment **Eric Freysz** et **Ngoc Minh Tran**, d'avoir réalisés de belles études optiques ayant permis, entre autres, la publication d'un bon article.*
- *l'IPCMS : **Bernard Doudin**, **Jean-François Dayen**, **Nikita Konstantinov**, **Donald Mouafa** et **Bohdan Kundys**. Merci à vous de m'avoir accueillie à trois reprises au sein de votre laboratoire, de m'avoir permis de participer à l'élaboration de substrat de graphène, de la préparation de la surface à la mesure en elle-même. J'espère que les résultats seront au rendez-vous pour ta thèse Nikita.*

*Ce travail de recherche s'est déroulé principalement à l'ICMCB. Je remercie donc l'ensemble des membres de l'ICMCB qui font de ce laboratoire un lieu de travail convivial et chaleureux. Aussi, je tiens à remercier les personnes dans les différents services et groupes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces trois années, notamment **Eric Lebraud** du service RX, **Marion Gayot** pour le MET et **Laetitia Etienne** pour les mesures en ICP et en CHNF. Merci **Laetitia** de ta bonne humeur constante.*

*Je remercie plus particulièrement **Sonia Buffière** pour les analyses MEB, HR-MET, EDS et EELS et pour ton aide dans la compréhension des résultats obtenus, qui n'a pas toujours été facile.*

*Je remercie également **Clément** et **Lydia** du groupe « Chimie des nanomatériaux » de leur bonne humeur et de leur aide lors de mes passages dans le groupe, ainsi que **Maxime** pour la synthèse des nanocubes d'argent.*

Je souhaite à présent remercier tous les membres du groupe « Molécules et Matériaux commutables » (Groupe 6) au sein duquel j'ai travaillé pendant ce projet. J'ai été ravie de travailler avec vous durant ces trois années, je vous remercie tous pour votre accueil, votre soutien, la bonne humeur et toutes les pauses « café-science » qu'il y a pu avoir, toujours enrichissantes et quelques fois

Remerciements

déconcertantes. J'ai été heureuse également de trouver en vous de bons gouteurs pour tous les gâteaux que je vous ai apportés , surtout **Guillaume** et les **Mathieu**.

Je remercie donc tous les membres du groupe 6, les permanents : **Patrick, Mathieu M., Mathieu G., Nathalie, Guillaume, Baptiste, Philippe, Cédric, Elizabeth, Chérif** et **Corine** ; ainsi que les non-permanents : **Ram, Elodie, Xinghui, Wenbin, Margaux, Liza, Juan, Lorenzo, Luc, Francesca** et **Anaïs**.

Ram, tu as vraiment su redonner vie à notre bureau, et tes siestes me manqueront !

Elodie, tu m'as aidé à m'intégrer autant dans le groupe que dans le labo, et à m'ouvrir aux autres et je t'en remercie. Nos discussions autour d'un tigre vont me manquer.

Xinghui, j'ai beaucoup apprécié nos balades dans Bordeaux et en Espagne agrémentées de nos longues discussions qui m'ont beaucoup appris sur la culture chinoise, entre autres, donc merci à toi.

J'aimerais remercier tout particulièrement **Patrick** pour toutes les mesures ICP et CHNF que tu as réalisées pour moi, ainsi que toutes les fois où j'ai eu besoin d'aide pour mes mesures autant sur le SQUID que sur le VSM.

Merci également à **Mathieu M.** pour tous les affinements que tu as réalisés mais également pour le temps que tu as pris pour m'expliquer comment s'y prendre, ce que signifiait les résultats des affinements, pourquoi il n'est pas scientifiquement juste d'affiner certains paramètres en fonction de la qualité des données traitées, etc.

Enfin, j'aimerais remercier mes encadrants **Stéphane** et **Nathalie**, et mon directeur de thèse, **Guillaume**.

Stéphane, merci pour nos discussions toujours très enrichissantes. Tu es toujours partant pour discuter en détail de nos résultats scientifiques et tu as un profond désir de comprendre ce qui se passe réellement lors de nos synthèses : mécanisme de formation, interface entre nos particules, etc.

Nathalie, je voudrais tout d'abord te remercier pour ton aide scientifique au cours de ces trois années de thèse. Ta connaissance de ces matériaux est inestimable. Tu as également été d'une grande aide d'un point de vue administratif mais également humain. Je te remercie d'avoir été présente au cours de ces trois années, notamment de m'avoir soutenue lors de mes « coups de mou » et pour tous tes conseils avisés.

Enfin **Guillaume**, je souhaite tout d'abord te remercier de m'avoir choisie pour travailler sur ce projet de thèse. Tu m'as donné la chance de poursuivre ma carrière dans la recherche et je t'en suis extrêmement reconnaissante. De plus, je souhaite te remercier pour le directeur de thèse que tu as été. Tu as toujours su être à l'écoute, tu m'as poussée à m'améliorer, à me dépasser, notamment en m'encourageant à donner des cours mais également en m'envoyant à de nombreuses conférences. Tu

Remerciements

m'as formé au métier de chercheur, un chercheur avec des principes, pour qui la science juste est plus importante qu'un article de plus dans un journal. Pour toutes ces raisons et bien d'autres encore je te dis merci et j'espère que nos chemins se croiseront à nouveau.

Je ne peux évidemment pas conclure ces remerciements sans parler de ma famille sans qui je n'aurais jamais pu réaliser tout cela.

*Je remercie tout d'abord **mes grands-parents** avec qui discuter me permet toujours de m'évader quelques instants.*

*Je remercie ma sœur, **Morgane**, et **Maxence**, mon beau-frère, de m'avoir toujours bien accueillie, de m'avoir soutenue et écoutée. Merci à vous deux de toujours être là pour moi.*

*Je souhaite évidemment remercier **mes parents** de m'avoir toujours soutenue, encouragée à aller plus loin même si on n'aurait jamais pensé que je finirais Docteur ! Merci à vous deux.*

*Je souhaite finir en remerciant **Valentin**, mon compagnon, qui me soutient depuis maintenant plus de 8 ans et qui a été là tous les jours, m'a soutenue et m'a réconfortée dans les moments de doute, de stress et m'a supportée pendant mes innombrables entraînements avant mes présentations orales. Merci à toi ainsi qu'à **Oupsi, notre chien**, de m'apporter de la joie et de l'amour tous les jours.*

Table des Matières

Partie I : Contexte bibliographique

Chapitre I.1 : Phénomène de conversion de spin	7
I.1.1. Introduction.....	7
I.1.2. La conversion de spin de composés à base de Fe(II).....	7
I.1.3. La conversion de spin en phase solide.....	9
I.1.4. Modèles thermodynamiques et perturbations induisant la conversion	12
I.1.4.1. Modèles thermodynamiques	12
I.1.4.2. Perturbations induisant la conversion de spin	13
I.1.4.3. Conversion de spin photo-induite	13
Chapitre I.2 : Nanoparticules plasmoniques	17
I.2.1. La plasmonique	17
I.2.2. Synthèses de nanoparticules plasmoniques	23
I.2.2.1. Synthèse de nanoparticules d'or.....	23
I.2.2.2. Synthèse de NPs d'argent.....	27
I.2.3. Propriétés spécifiques et grandes applications.....	29
Chapitre I.3 : Des nanomatériaux à conversion de spin aux nanocomposites commutables	35
I.3.1. Synthèse de nanomatériaux à conversion de spin.....	35
I.3.1.1. Technique de mise en forme utilisant une matrice rigide.....	35
I.3.1.2. Technique de mise en forme utilisant une matrice souple	37
I.3.1.3. Techniques de mise en forme sans matrice : approche directe	40
I.3.2. Vers les nanoparticules hybrides.....	42
Chapitre I.4 : Stratégie de la thèse.....	45
Bibliographie.....	48

Partie II : Des nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ au nanocomposite $Au @ [Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Chapitre II.1 : Famille des Fe(II) – triazole.....	61
II.1.1. Présentation de la famille	61
II.1.2. Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et ses dérivés $[Fe(Htrz)_3]X_2$ avec $X = BF_4^-$, $CF_3SO_3^-$	63

II.1.2.1. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	63
II.1.2.2. Dérivés du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$: $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	66
II.1.2.3. Conclusion.....	68
II.1.3. Synthèse de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.....	68
II.1.4. Présentation de la partie 2.....	72
II.1.5. Remarques sur les techniques de caractérisation utilisées.....	72
Chapitre II.2 : Etude du polymorphisme du composé « référence »	
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.....	74
II.2.1. Protocole expérimental.....	74
II.2.2. Effet de la dilution et de la température sur les propriétés du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	74
II.2.2.1. Dilutions à température constante (TA)	75
II.2.2.2. Effet de la température à concentration C1 constante	79
II.2.3. Effet de la dilution et de la température sur la morphologie du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	81
II.2.4. Conclusion	83
Chapitre II.3 : Synthèse de nanocomposites AuNRs@$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	
.....	84
II.3.1. Synthèse et étude de la stabilité des nanoparticules d'or	84
II.3.1.1. Protocole expérimental	84
II.3.1.2. Test de stabilité Au – Htrz – EtOH	85
II.3.2. Synthèse et propriétés des nanocomposites	88
II.3.2.1. Synthèse des nanocomposites	88
II.3.2.2. Analyses élémentaires	92
II.3.2.3. Analyse EDS	92
II.3.2.4. Propriétés magnétiques	93
II.3.2.5. Propriétés optiques	96
II.3.2.6. Caractérisations photomagnétiques.....	99
II.3.2.7. Photocommutation résolue en temps et en énergie	103
II.3.3. Conclusion du chapitre.....	105
Chapitre II.4 : Conclusion de la Partie 2	106
Bibliographie.....	107

Partie III : Vers des nanocomposites commutant autour de la température ambiante

Chapitre III.1 : Introduction.....	115
III.1.1. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	115
III.1.2. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	118
III.1.3. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	118
III.1.4. $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	119
Chapitre III.2 : $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	121
III.2.1. Synthèse directe du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	121
III.2.1.1. Protocole de synthèse.....	121
III.2.1.2. Etude exploratoire ($[\text{Fe}(\text{II})]_i$; T).....	122
III.2.2. Synthèse des nanocomposites d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	128
III.2.2.1. Protocole de synthèse.....	128
III.2.2.2. Propriétés magnétiques et photomagnétiques.....	129
III.2.3. Conclusion	131
Chapitre III.3 : $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$	132
III.3.1. Synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$	132
III.3.1.1. Protocole de synthèse.....	132
III.3.1.2. Analyses élémentaires.....	133
III.3.1.3. Analyse structurale.....	133
III.3.1.4. Propriétés magnétiques.....	136
III.3.2. Synthèse des nanocomposites.....	137
III.3.2.1. Protocole de synthèse.....	137
III.3.2.2. Analyses élémentaires.....	138
III.3.2.3. Etude structurale.....	138
III.3.2.4. Etude morphologique.....	138
III.3.2.5. Propriétés magnétiques.....	141
III.3.2.6. Propriétés photomagnétiques.....	142
III.3.3. Conclusion du chapitre.....	144
Chapitre III.4 : Etude de solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	145
III.4.1. Synthèse des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	145
III.4.2. Etude des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	146
III.4.2.1. Analyses élémentaires.....	146
III.4.2.2. Analyses morphologiques.....	146

III.4.2.3. Analyses structurales.....	147
III.4.2.4. Propriétés magnétiques	150
III.4.3. Synthèse de nanocomposites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](PF}_6\text{)}_x\text{(BF}_4\text{)}_{1-x}$	152
III.4.4. Etude des nanocomposites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](PF}_6\text{)}_x\text{(BF}_4\text{)}_{1-x}$.....	158
III.4.4.1. Analyses élémentaires	158
III.4.4.2. Analyses EDS et EELS	158
III.4.4.3. Analyses structurales.....	161
III.4.4.4. Caractérisations magnétiques et photomagnétiques.....	162
III.4.4.5. Caractérisations optiques.....	164
III.4.5. Conclusion	165
Chapitre III.5 : $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	166
III.5.1. Synthèse de l'alliage de $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.....	166
III.5.1.1. Protocole de synthèse	166
III.5.1.2. Analyses élémentaires	167
III.5.1.3. Analyses structurales.....	167
III.5.1.4. Analyses EDS.....	167
III.5.1.5. Propriétés magnétiques	168
III.5.2. Synthèse d'un nanocomposite $\text{Au}@\text{[Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	169
III.5.2.1. Protocole de synthèse	169
III.5.2.2. Analyses élémentaires	169
III.5.2.3. Caractérisations magnétiques.....	169
III.5.2.4. Caractérisations optiques.....	170
III.5.3. Conclusion	171
Chapitre III.6 : Conclusion	172
Bibliographie.....	173

Partie IV : Conclusion générale, ouvertures et perspectives

Chapitre IV.1 : Conclusion générale	179
Chapitre IV.2 : Ouvertures / perspectives	181
IV.2.1. Vers de nouvelles architectures	181
IV.2.1.1. Nanosphères d'or.....	181
a. Protocole de synthèse	181
b. Synthèse de nanocomposites $\text{NS}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$	182
c. Analyse structurale	183
IV.2.1.2. Nanocubes d'argent.....	184
a. Protocole de synthèse	184

b.	Synthèse des nanocomposites	185
c.	Analyses	186
IV.2.2.	Conclusion partielle	186
IV.2.3.	Intégration dans des dispositifs électroniques	187
IV.2.4.	Vers des caractérisations à la pointe de la technologie.....	189
Bibliographie.....		190

Annexes

Annexe 1 : Appareillage.....	192
Annexe 2 : Analyses élémentaires	198
Annexe 3 : Analyses structurales, morphologiques et magnétiques de la Partie 2.....	202
Annexe 4 : Analyses de taille	204
Annexe 5 : Protocole de synthèse	208
Publication	210



Introduction générale



Durant les dernières décennies, le nombre de données créées et stockées augmente de jour en jour de façon vertigineuse. Pour soutenir cette croissance, un besoin fort en nouveaux systèmes de stockage de plus en plus performants se fait ressentir avec une vitesse de lecture, de copie et de suppression des données de plus en plus rapide. Néanmoins, la problématique se fait encore plus présente quant à l'obtention de systèmes de plus en plus petits afin de stocker un maximum de données dans un minimum de place. Une autre problématique en découlant, est alors de limiter les besoins en énergie de ces nouveaux dispositifs de stockage des données surtout au vu des dernières évolutions du contexte climatique. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans cette double problématique de réduction de taille et d'énergie des matériels de stockage de l'information par la synthèse d'une nouvelle génération de matériaux à conversion de spin. Ces nouveaux matériaux appelés nanocomposites, présentent des propriétés de photocommutation par effet photothermique. La création de ces nanocomposites, constitués d'un cœur métallique enrobé par un matériau à conversion de spin, a donc pour but d'intégrer de petits dispositifs électroniques moins énergivores et plus performants.

Les matériaux à conversion de spin sont des matériaux commutant sous l'influence d'une perturbation extérieure telle que la pression, la température ou encore une irradiation lumineuse. Cette commutation permet donc l'existence de ce matériau sous deux formes distinctes : bas spin et haut spin, leur conférant une bistabilité de façon analogue à un interrupteur binaire. Ainsi, il est possible de passer de façon réversible et détectable d'un état (off/ 0) à un autre (on/ 1). Ces transitions d'un état à l'autre sont associées à des changements dans les propriétés magnétiques et optiques de ces matériaux. Ces changements de propriétés sont donc particulièrement intéressants pour des applications dans les domaines de l'affichage et du stockage de l'information, entre autres.

La plasmonique, quant à elle, est basée sur l'étude des phénomènes de résonance et de propagation des plasmons de surface. La résonance plasmon de surface est une oscillation des électrons qui a lieu à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique sous excitation lumineuse. Cette excitation va créer un échauffement local du matériau.

Le couplage entre les matériaux à conversion de spin commutant sous l'influence de la température et les particules plasmoniques créant un échauffement de la matière sous irradiation devient alors évident. Cette thèse s'inscrit donc dans la synthèse d'une nouvelle génération de matériaux à conversion de spin, les nanocomposites, présentant des propriétés de photocommutation par effet photothermique.

La première partie de ce manuscrit de thèse est consacrée à la description du phénomène de conversion de spin et des différentes manières de l'induire en détaillant les effets de la température et de la lumière. Ces dernières sont particulièrement intéressantes lorsqu'on travaille avec des matériaux possédant une conversion de spin avec hystérèse thermique, pour des applications impliquant un effet mémoire notamment le stockage des données.

Dans une seconde partie, nous décrivons la synthèse d'un nouveau genre de nanomatériau composite d'or enrobé d'un matériau à conversion de spin (CS), le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ainsi les deux matériaux en jeu dans ce nanocomposite sont d'abord étudiés. Dans un second temps, les propriétés de photocommutation (photomagnétisme et thermochromisme) de ces nouveaux nanocomposites sont particulièrement explorées.

La troisième partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude de nouveaux nanocomposites composés de différents matériaux à conversion de spin. Cette exploration permet d'obtenir tout une gamme de nanocomposites aux températures de transitions allant de 260 à 360 K.

Enfin, la quatrième partie conclut ce travail de thèse tout en ouvrant le projet vers les différentes perspectives de travail. En effet, une exploration de la synthèse de nouveaux nanocomposites en changeant le cœur plasmonique est adressée. Une présentation des premiers résultats obtenus avec des nanosphères d'or et des nanocubes d'argent est notamment commentée. De plus, l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans des dispositifs électroniques est abordée.



Partie 1 : Contexte bibliographique



Chapitre I.1 : Phénomène de conversion de spin	7
I.1.1. Introduction.....	7
I.1.2. La conversion de spin de composés à base de Fe(II).....	7
I.1.3. La conversion de spin en phase solide.....	9
I.1.4. Modèles thermodynamiques et perturbations induisant la conversion	12
I.1.4.1. Modèles thermodynamiques.....	12
I.1.4.2. Perturbations induisant la conversion de spin	13
I.1.4.3. Conversion de spin photo-induite.....	13
Chapitre I.2 : Nanoparticules plasmoniques	17
I.2.1. La plasmonique.....	17
I.2.2. Synthèses de nanoparticules plasmoniques.....	23
I.2.2.1. Synthèse de nanoparticules d'or.....	23
I.2.2.2. Synthèse de NPs d'argent.....	27
I.2.3. Propriétés spécifiques et grandes applications	29
Chapitre I.3 : Des nanomatériaux à conversion de spin aux nanocomposites commutables	35
I.3.1. Synthèse de nanomatériaux à conversion de spin.....	35
I.3.1.1. Technique de mise en forme utilisant une matrice rigide.....	35
I.3.1.2. Technique de mise en forme utilisant une matrice souple.....	37
I.3.1.3. Techniques de mise en forme sans matrice : approche directe.....	40
I.3.2. Vers les nanoparticules hybrides.....	42
Chapitre I.4 : Stratégie de la thèse	45
Bibliographie.....	48

Chapitre I.1 : Phénomène de conversion de spin

I.1.1. Introduction

Le phénomène de conversion de spin correspond à la possibilité pour un composé de changer d'état de spin sous l'influence d'une perturbation extérieure. Cette propriété a émergé avec la théorie du champ cristallin¹ et a été approfondie par Pauling en 1932². Cette théorie montrait que les métaux de transition à couches ouvertes possédant plus de 3 électrons de valence peuvent exister dans deux configurations électroniques, Haut Spin (HS) et Bas Spin (BS). Pauling détaillera plus tard en 1940³ que la différence d'énergie entre ces deux états peut permettre de passer d'un état à l'autre.

Cet équilibre entre deux configurations électroniques a en fait déjà été observé par Cambi et son équipe en 1931, sur un matériau de la famille des dithiocarbamates de Fe(III), sans être compris à ce moment-là^{4,5}. C'était un comportement magnétique inusuel, expliqué a posteriori par la théorie du champ de ligands⁶. Avec la généralisation de cette théorie, la conversion de spin a suscité un attrait croissant de la part de la communauté scientifique, et un certain nombre d'avancées dans la compréhension de mécanismes de transition et d'applications.

Depuis, de nombreux articles, revues et ouvrages^{7,8} ont été consacrés à ce phénomène qui n'en finit pas de livrer de nouveaux secrets. La majeure partie de ces travaux concerne les systèmes à conversion de spin à base de Fe(II) qui, de nos jours, attirent le plus la communauté⁹⁻¹².

I.1.2. La conversion de spin de composés à base de Fe(II)

Dans le cas des complexes de coordination en géométrie octaédrique, la dégénérescence des orbitales d est levée en deux niveaux d'énergie distincts sous l'action du champ de ligands : le niveau t_{2g} regroupant les orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} non-liantes (ou faiblement liantes) et le niveau e_g regroupant les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} anti-liantes, plus hautes en énergie. La différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g , $\Delta = 10 Dq$, est reliée à la force du champ de ligands (10 Dq). Ce champ de ligands dépend de la symétrie du polyèdre de coordination (ici octaédrique) ainsi que de la nature des ligands et de l'ion métallique formant ce complexe (Figure I.1). Dans le cas de l'ion Fe(II) qui possède la configuration électronique $[Ar]3d^6$, selon la force du champ de ligand, Δ , et l'énergie d'appariement des électrons, Π , trois cas distincts sont possibles :

- Lorsque $\Delta \ll \Pi$, les électrons se répartissent selon la règle de Hund, occupant le maximum d'orbitales possibles. Les électrons peuplent alors les deux niveaux d'énergie selon la configuration $t_{2g}^4 e_g^2$ (Figure I.2.). On trouve alors 4 électrons célibataires donnant un spin électronique résultant $S = 2$ dans cette configuration de champ de ligands faible. L'ion Fe(II) est alors dans un état dit Haut Spin (HS, 5T_2) paramagnétique.
- Lorsque $\Delta \gg \Pi$, les 6 électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie t_{2g} selon la

configuration $t_{2g}^6 e_g^0$. La règle de Hund n'est alors plus respectée (Figure I.2). Dans cette configuration de champ de ligands fort, le spin électronique est nul $S = 0$ et l'état diamagnétique résultant est appelé Bas Spin (BS, 1A_1).

- Enfin, lorsque $\Delta \approx \Pi$, le système peut se trouver dans les deux états de spin (HS ou BS). Dans ce cas bien précis, un système à base de Fe(II) peut passer d'un état de spin à l'autre grâce à certains stimuli tels qu'une variation de température, de pression, une irradiation lumineuse ou encore sous l'exposition d'un champ magnétique.

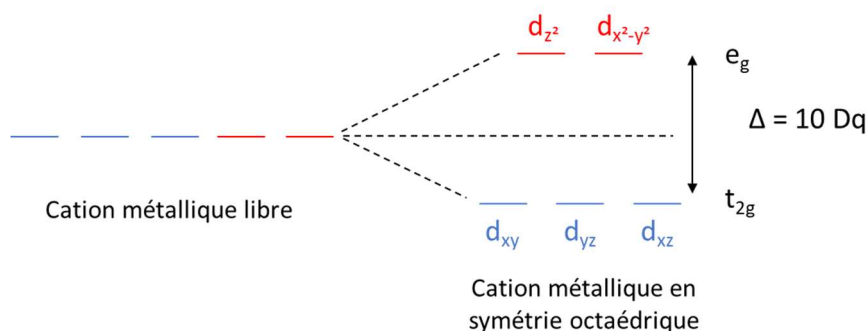


Figure I.1: Schéma représentant la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d d'un métal de transition en symétrie octaédrique.

L'énergie d'appariement des électrons variant peu d'un composé à l'autre et sa valeur étant d'environ $15\,000\text{ cm}^{-1}$, l'état de spin d'un complexe de coordination est principalement déterminé par la force du champ de ligand¹³. Ainsi le phénomène de CS est principalement observé pour des champs de ligands intermédiaires (autour de $20\,000\text{ cm}^{-1}$). De tels champs de ligands sont rares, c'est pourquoi les molécules à conversion de spin sont peu nombreuses comparées au nombre de complexes de coordination qui sont soit diamagnétique soit paramagnétique.

Le peuplement des orbitales e_g , lorsque le Fe(II) est dans l'état HS, a pour effet de repousser les ligands (diminuant ainsi le champ de ligands). Cela correspond à un allongement des distances métal-ligand par rapport à l'état BS (Figure I.2). De ce changement structural résulte une expansion du volume du polyèdre de coordination de près de 25 % entre l'état BS et l'état HS. Cette expansion est parfaitement réversible. Outre les variations des longueurs de liaison métal-ligand, les angles ligand-métal-ligand sont aussi impactés par la conversion de spin engendrant une distorsion de l'octaèdre de coordination (Figure I.2). A ces modifications structurales, s'ajoutent notamment les changements de propriétés magnétiques et optiques.

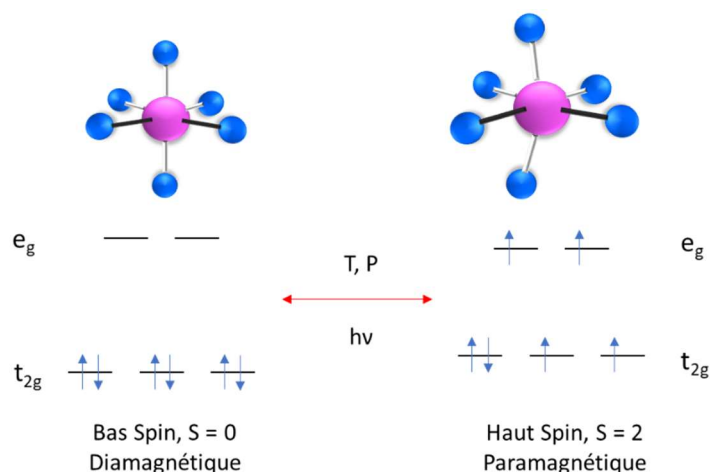


Figure I.2: Diagramme de niveau d'énergie et d'état de spin de l'ion Fe(II) de configuration d^6 , schématisation de la modification de volume du polyèdre de coordination lors de la conversion de spin.

L'observation du phénomène de conversion de spin peut s'effectuer de différentes façons, en phases liquide ou solide. La spectroscopie Mössbauer permet de sonder à la fois le degré d'oxydation, l'état de spin et son évolution en fonction de la température¹⁴. Les techniques de magnétométrie sont également très répandues permettant de suivre l'évolution de l'aimantation du composé en fonction de divers stimuli ($T, P, h\nu$). La CS engendrant des modifications structurales importantes, sa présence peut être sondée par diffraction des rayons X (DRX) à température variable. Les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge et Raman) sont aussi des techniques adaptées au suivi des changements de vibration des liaisons impliquées dans la coordination (métal-ligand par exemple) ou proche de la sphère de coordination. La modification des propriétés optiques peut être mesurée par réflectivité ou spectroscopie d'absorption. Cela permet de caractériser les propriétés de thermo-, photo- et piezo-chromisme (changement de couleur en fonction de la température, la lumière ou la pression). La spectroscopie RMN est aussi une possibilité pour caractériser la CS, car le déplacement isomérique est très sensible à la présence de moment magnétique. Il existe donc de nombreuses techniques complémentaires pour caractériser la CS. Le type d'échantillon, la quantité ainsi que le degré de précision souhaité permettent de s'orienter vers l'une ou l'autre de ces techniques. De manière générale, ces techniques permettent d'obtenir l'évolution de la fraction HS (le nombre de molécules dans l'état HS), notée γ_{HS} , en fonction de la perturbation appliquée.

I.1.3. La conversion de spin en phase solide

Bien que la conversion de spin puisse s'observer pour des molécules en solution, la grande majorité des études s'effectue sur des solides. L'organisation des molécules dans un réseau cristallin et les interactions supramoléculaires entre elles y jouent un rôle primordial dans le comportement global du solide. En effet, la variation de volume associée à la conversion de spin - variation qui est anisotrope - se propage dans le solide *via* les interactions intermoléculaires. Ces interactions, qui structurent les

molécules dans le réseau cristallin, peuvent être schématisées par des ressorts (Figure I.3) pour modéliser la propagation du changement de volume anisotrope de la sphère de coordination jusqu'aux échelles macroscopiques. La force de ces ressorts détermine la coopérativité du solide, c'est-à-dire le caractère collectif de la conversion de spin. Dans une vision simple, plus les distances intermoléculaires sont faibles, plus la force du ressort augmente, plus la coopérativité augmente. La coopérativité, lorsqu'elle est forte, s'apparente alors à un effet domino (ferroélasticité) : la CS d'un centre métallique entraîne la conversion des centres voisins. Notons que les interactions intermoléculaires ne sont pas isotropes dans les 3 directions du réseau cristallin, ceci pouvant générer des compétitions d'interactions élastiques et donner lieu à de l'antiferroélasticité : une alternance de sites HS et BS. La vision multi-échelles de la conversion de spin est donc importante pour comprendre la propagation de la variation de volume de la sphère de coordination au solide macroscopique et expliquer les comportements observés¹⁵.



Figure I.3: Modélisation par des ressorts de la coopérativité entre les polyèdres de coordination.

La conversion de spin à l'état solide est donc fortement influencée par la coopérativité. La Figure I.4 présente schématiquement l'évolution en température de la fraction HS pour différents niveaux de coopérativité. La température de conversion, notée $T_{1/2}$, est définie comme la température à laquelle la moitié des centres métalliques susceptibles de transiter est dans l'état HS (l'autre moitié étant toujours dans l'état BS). Lorsque la coopérativité est faible ou nulle, (Figure I.4.a), les centres métalliques transitent indépendamment les uns des autres, sans subir l'influence de leurs voisins, donnant lieu à une conversion graduelle. Ensuite, une coopérativité plus élevée, induit une transition abrupte qui présente un passage de l'état BS à HS en quelques degrés (Figure I.4.b). Enfin, la transition de spin avec hystérèse thermique s'observe dans des systèmes très coopératifs. Elle est due à la présence d'interactions intermoléculaires fortes (Figure I.4.c) mais également de transitions de phases structurales. Ainsi, ces systèmes présentent deux températures de conversion, l'une caractérisant la montée en température notée $T_{1/2\uparrow}$, l'autre caractérisant la descente en température et notée $T_{1/2\downarrow}$, comme schématisé en Figure I.5. Cela permet de déterminer la largeur de l'hystérèse, notée ΔT , et définie comme $\Delta T = T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (Figure I.5). L'état de spin du matériau dépend donc de son histoire thermique. Depuis plusieurs années déjà, le défi de la communauté scientifique⁹⁻¹² est d'obtenir de tels systèmes avec des hystérèses centrées autour de la température ambiante afin de permettre de multiples applications dans différents domaines tels que les mémoires moléculaires¹⁶, les capteurs de gaz¹⁷ ou encore les dispositifs de commutation¹⁸, les thermomètres, etc.

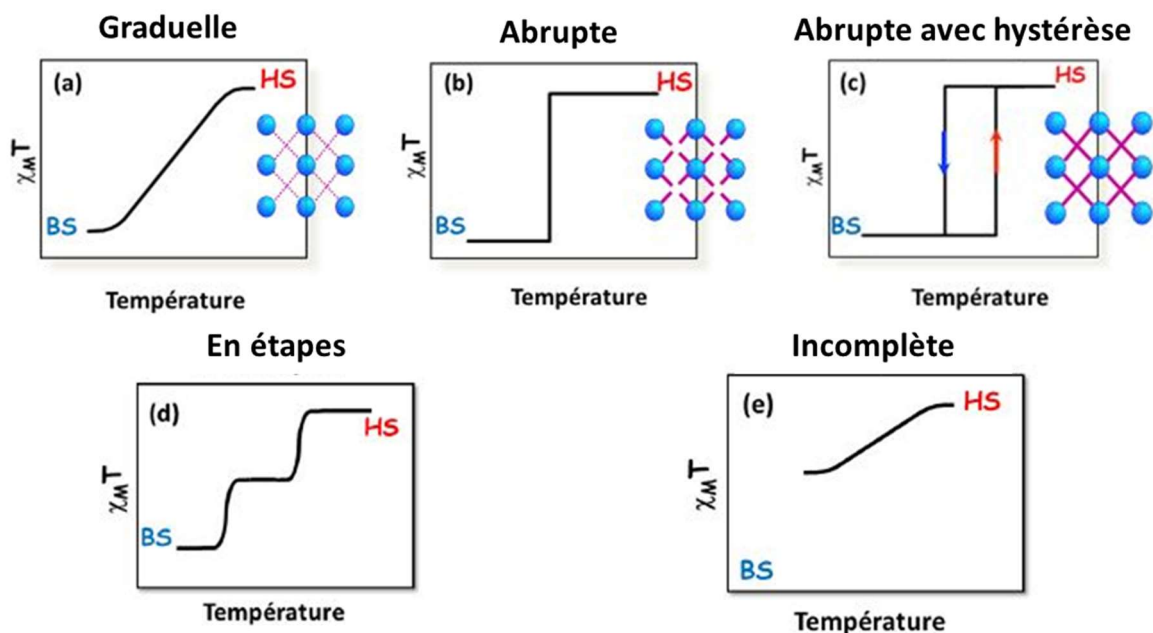


Figure I.4: Représentation schématique des différents caractères de conversion de spin en fonction de la température, (a) conversion de spin graduelle, (b) conversion de spin abrupte, (c) conversion de spin abrupte avec hystérèse, (d) conversion de spin en deux étapes et (e) conversion de spin incomplète. Les conversions (a) à (c) sont classées par coopérativité croissante, représentée sur les schémas d'arrangements cristallins par des contacts intermoléculaires en violet.

Il existe également des situations intermédiaires avec des conversions de spin en étapes (Figure I.4.d) et/ou incomplètes (Figure I.4.e). La conversion de spin multi-étapes provient de la présence de plusieurs sites métalliques différents. Cette particularité peut être initiale ou apparaître au cours de la conversion¹⁹. Lorsque plusieurs sites métalliques sont présents dans la structure (dans l'état HS par exemple), la différence d'environnement (sphère de coordination et/ou interactions intermoléculaires) génère des comportements variés donnant lieu à des températures de conversion spécifiques à chaque site et des étapes dans la courbe enregistrée^{20,21}. La présence de compétitions élastiques dans le réseau d'interactions intermoléculaires peut, quant à elle, générer des brisures de symétrie au cours de la conversion de spin. Cela induit une différenciation entre sites métalliques au cours de la transition, dans une phase intermédiaire avec une mise en ordre à longue distance des entités HS et BS. Ce type de transition en étapes a été reporté pour plusieurs complexes de Fe(II)²⁰⁻²⁶, Fe(III)²⁷, Co(II)²⁸ et Mn(III)²⁹. Ces deux cas peuvent se combiner pour donner des situations plus complexes encore³⁰. Enfin, dans les systèmes binucléaires la conversion peut s'opérer entre les états BS-BS et BS-HS ainsi que BS-HS et HS-HS, avec un état intermédiaire BS-HS ou HS-BS³¹. Le dernier cas de figure (I.4.e), est celui des conversions incomplètes avec résidu HS à basse température ou BS à haute température. Ce dernier peut être un cas particulier du précédent. En effet, si le système possède des sites cristallographiques indépendants, seuls certains d'entre eux changent d'état de spin, les autres restant « bloqués » dans l'état HS ou BS. L'application d'une pression³² ou d'une irradiation lumineuse³³ peut permettre d'atteindre une conversion complète. Dans d'autres cas, la coopérativité est tellement faible, du fait par exemple de

l'inclusion de molécules de solvant dans la structure, que la conversion de spin est incomplète, comme dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ ³⁴. Ces CS incomplètes sont très souvent observées mais peu expliquées, l'origine provenant probablement de multiples facteurs.

I.1.4. Modèles thermodynamiques et perturbations induisant la conversion

I.1.4.1. Modèles thermodynamiques

Comme nous l'avons évoqué dans les paragraphes précédents, le phénomène de conversion de spin est gouverné par de nombreux paramètres. De nombreux modèles (microscopiques et macroscopiques) ont tenté de prendre en compte ces paramètres influents. Ces modèles ne seront pas discutés dans ce manuscrit de thèse. L'encart I.1¹ présente brièvement l'approche de Gibbs-Boltzmann ainsi que de celle de Slichter et Drickamer qui sont les plus communément utilisées.

Encadré I.1 : Modèle thermodynamique

L'approche de Gibbs-Boltzmann considère les matériaux à conversion de spin comme des systèmes isolés sans interaction. La conversion de spin est définie comme un équilibre thermodynamique entre les espèces dans l'état BS et les espèces dans l'état HS, gouverné par une variation de l'enthalpie libre du système ΔG , appelée aussi énergie de Gibbs :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$$

Avec $\Delta H = H_{HS} - H_{BS}$ la variation de l'enthalpie du système et $\Delta S = S_{HS} - S_{BS}$ la variation de l'entropie du système. La variation d'entropie est toujours positive lors de la conversion de l'état BS vers l'état HS. La variation d'enthalpie étant également positive, on peut considérer la variation d'entropie, comme étant la force motrice de la conversion de spin. Ainsi, l'état BS est favorisé par l'enthalpie et est donc l'état le plus stable à basse température, *a contrario*, l'entropie va favoriser l'état HS à haute température.

Ce modèle permet de décrire la CS pour des complexes isolés où les centres métalliques sont éloignés, il n'y a par conséquent pas de coopérativité entre les centres métalliques. Ce modèle est néanmoins limité car ne prenant pas compte des interactions intermoléculaires, il ne permet pas de décrire les différentes formes de conversion observées en phase solide (présentées au I.1.3).

En 1972, Slichter et Drickamer ont introduit la coopérativité dans leur modèle avec le terme Γ ³⁵. Associé à l'entropie de mélange qui rend compte des différentes possibilités de répartir des molécules HS dans un réseau BS, ce paramètre Γ permet de rendre compte des conversions à caractère graduel, abrupt et hystérétique.

Au cours des années, de nombreux modèles ont été développés pour décrire les systèmes à conversion de spin, basés sur des effets électroniques et élastiques, afin de mieux décrire les comportements observés dans leurs complexités. Ces approches ne sont pas incompatibles mais seulement des moyens différents d'appréhender la complexité et la diversité de ce phénomène. Tous ces modèles ont néanmoins un point commun qui est le rôle crucial de l'empilement cristallin et des interactions intermoléculaires. Ils montrent notamment que la largeur de l'hystérèse dépend des interactions à longue distance alors que le caractère abrupt ou l'existence d'étapes dans la conversion doit être reliée aux interactions à courte distance.

¹ Les encadrés servent à apporter des précisions sans être nécessaires à la compréhension du contexte et du travail présentés dans ce manuscrit.

I.1.4.2. Perturbations induisant la conversion de spin

La conversion de spin peut être induite par différentes perturbations extérieures (Figure I.5). Pour passer de l'état BS à l'état HS, il faut apporter de l'énergie pour que deux électrons se renversent et peuplent des orbitales de plus haute énergie. La façon la plus simple d'apporter cette énergie est de chauffer. La *température*⁷⁻¹¹ est donc un outil essentiel dans l'observation de la conversion de spin. Cela implique que l'état stable à basse température sera l'état BS. Lors de la population des orbitales e_g par deux électrons pour obtenir la configuration HS, le spin change. Dès lors, un deuxième outil pour induire la conversion de spin est le *champ magnétique*³⁶. Celui-ci aura pour effet de favoriser la population de l'état le plus magnétique, l'état HS. Dans l'état HS, les deux électrons présents dans les orbitales e_g occupent des orbitales à caractère anti-liant. Une des conséquences est que la liaison Fe-ligand va s'allonger (diminuant ainsi la force du champ de ligand). L'état HS sera donc de plus gros volume que l'état BS. Ainsi, un troisième outil pour induire la conversion de spin est la *pression*^{37,38} dont l'application va favoriser l'état de plus petit volume^{39,40}. Enfin, à basse température, l'état BS étant l'état fondamental, et l'état HS un état métastable, une façon de jouer sur la population de ces deux états est d'utiliser la *lumière*¹⁹. C'est cette perturbation que nous allons détailler maintenant.

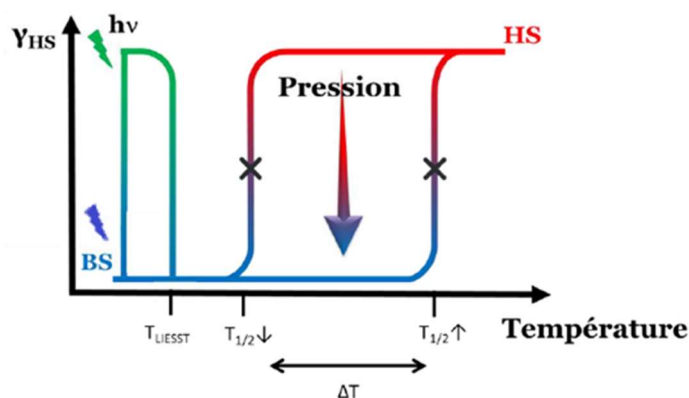


Figure I.5: Représentation schématisée des effets des différents stimuli sur la conversion de spin et paramètres permettant de caractériser la conversion de spin ($T(\text{LIESST})$, $T_{1/2\downarrow}$, $T_{1/2\uparrow}$, ΔT).

I.1.4.3. Conversion de spin photo-induite

Il existe trois approches utilisant la lumière pour induire une conversion de spin. Tout d'abord en induisant une photo-réaction du ligand. Cette photochimie va modifier le champ de ligands et donc les propriétés de conversion de spin. C'est l'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change)^{41,42}. La lumière peut également promouvoir la population d'états excités *via* les bandes d'absorption du métal. L'état HS métastable peut ainsi être peuplé à basse température selon l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)⁴³. Ces deux phénomènes sont réversibles et fonctionnent en phase solide. Alors que les durées de vie de l'état photo-induit par effet LIESST sont extrêmement faibles à température ambiante (inférieures à la picoseconde), l'effet LD-LISC offre des états photo-excités aux plus longues durées de vie avec cependant très peu de systèmes existants. Enfin, la dernière approche utilise l'irradiation lumineuse comme élément de chauffage. En effet, de courtes

impulsions laser hautement énergétiques peuvent déposer une grande quantité d'énergie sur l'échantillon en un laps de temps très court. Ce procédé, appelé effet photothermique, est donc basé sur le chauffage induit par l'impulsion laser de l'état BS afin de déclencher le peuplement de l'état HS et ainsi induire la CS.

En 1973, l'équipe de Beattie a publié la première étude en solution, utilisant la technique de « saut » de température provoqué par un laser. L'énergie de l'impulsion laser était alors utilisée pour chauffer le solvant, induisant ainsi la conversion de spin, et étudier la dynamique du retour à l'équilibre⁴⁴. Ultérieurement, ils ont publié une étude sur le complexe de $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ dans le dichlorométhane ainsi que le méthanol ($\text{HB}(\text{pz})_3$ = hydro-tris-pyrazolylborate) reportant une relaxation d'environ 32 ns à 298 K. Cette étude, étendue à d'autres complexes et solvants, a permis de conclure que la vitesse de relaxation était presque indépendante du solvant, indiquant que ce procédé est majoritairement un procédé intramoléculaire⁴⁵. Cette étude a également permis, en l'effectuant à différentes températures, d'accéder à l'entropie et à l'enthalpie de la conversion de spin en solution. Les vitesses de relaxation à température ambiante des composés étudiés sont de l'ordre de 30 à 120 ns. Des études ont montré que, en solution, l'équilibre HS-BS est légèrement « interdit de spin », et l'énergie d'activation provient majoritairement de la réorganisation structurale de la sphère de coordination^{15,19}.

La première preuve de conversion thermique photo-assistée à l'état solide a été donnée par Shimamoto⁴⁶ sur un analogue de Bleu de Prusse Fe-Co à transfert de charge, à l'aide d'une seule impulsion laser. Puis en 2004, Freysz et coll.⁴⁷ ont publié une étude effectuée sur un composé à CS à l'état solide. Le complexe étudié $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (PM-BiA = N-2'-pyridylméthylène-4-aminobiphényle) est fortement coopératif avec une hystérèse de 5 K de large centrée à 170 K. La fraction HS du composé a été suivie par réflectivité optique résolue en temps en fonction de la température avec une technique de type pompe-sonde. L'impulsion laser unique utilisée était de 8 ns à 532 nm et d'une fluence de 14 mJ/cm². Ainsi, lorsque la température est fixée au milieu de l'hystérèse, l'impulsion laser induit une photocommutation de l'état BS vers l'état HS. Du fait de la stabilité de l'état HS à l'intérieur de l'hystérèse, cet état reste observable tant que la température n'est pas diminuée. Plus tard, une expérience sur un réseau tridimensionnel de type Hofmann a été réalisée, ce matériau $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ montrant une hystérèse centrée autour de 295 K de 25 K de large⁴⁸⁻⁵¹. Une photocommutation réversible fut reportée, utilisant une impulsion laser à 532 nm avec une fluence de 250 mJ/cm². La photo-réversibilité de cette photocommutation est encore débattue⁵².

Ce phénomène a été exploré par E. Freysz et son équipe pour des composés à base de Fe(II) et de ligand triazole⁵³. Un exemple très parlant de l'effet photothermique est donné en Figure I.6.a⁵⁴, sur le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NH_2Trz = 4-amino-4*H*-1,2,4-triazole). Cette figure présente le suivi optique de la conversion de spin d'un échantillon de l'état BS (complètement rose) vers l'état HS (complètement blanc). La photocommutation de ce composé est observée dans la boucle d'hystérèse et à température ambiante (Figure I.6.b.).

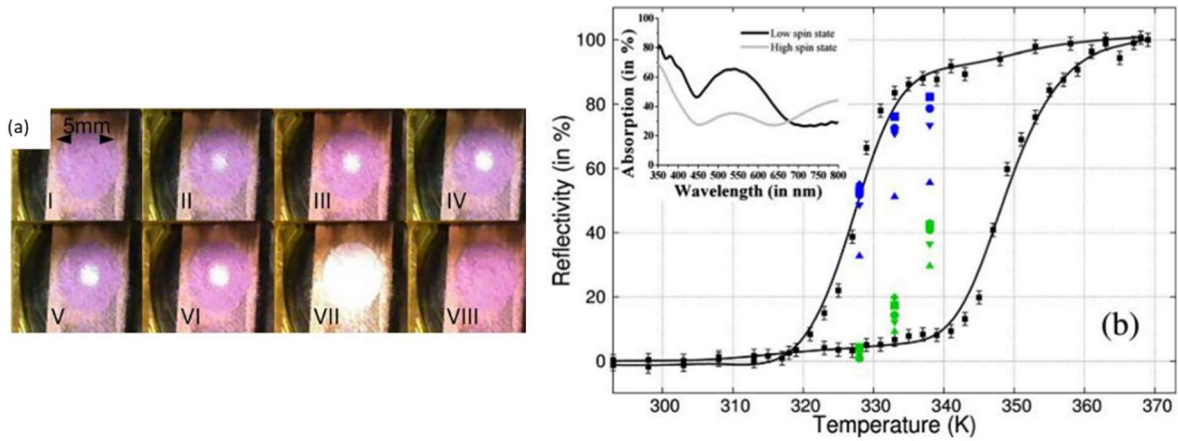


Figure I.6: a. Suivi optique de l'évolution de la conversion de spin induite par une irradiation laser nanoseconde à 355 nm I. à l'état BS II. après une impulsion laser ; III. après deux impulsions laser etc. jusqu'à VII. et la complète conversion du matériau dans l'état HS et VIII. le retour dans l'état BS.
b. Hystérèse thermique déduite de l'évolution de la réflectivité en fonction de la température (en noir). Les points bleus et verts correspondent aux états atteints pour $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $\lambda = 355 \text{ nm}$ respectivement, en fonction du nombre d'impulsion laser⁵⁴.

Lors d'une photo-excitation de quelques nanosecondes, le chemin thermique suivi par l'échantillon est schématisé⁵⁰ sur la Figure I.7. Pour résumer, les particules de l'échantillon sont initialement thermalisées à un point A du diagramme (T ; γ_{HS}) puis, lors de l'excitation laser, les particules absorbent l'énergie lumineuse. La surface des particules commence alors à chauffer rapidement jusqu'à atteindre un maximum après environ 40 ns, ce qui amène les particules au point B du diagramme (T ; γ_{HS}). La chaleur se diffuse ensuite au sein du matériau, ce qui conduit à une diminution de la température à la surface de celui-ci, l'évolution de la fraction HS est donc moins abrupte. Durant la phase de chauffage par laser, le taux de HS reste constant avant d'augmenter lentement, et tant que la température à la surface des particules n'a pas atteint la branche ascendante du cycle d'hystérèse, la fraction HS continue d'augmenter (point C du diagramme). Enfin, tant que la température du matériau reste dans les limites de températures de l'hystérèse, la fraction HS reste constante. Une fois que la température atteint la branche descendante du cycle d'hystérèse, alors la fraction HS diminue (point D du diagramme). Cette étude permet une description précise des temps caractéristiques de cet effet photothermique, avec une résolution de l'ordre de la nanoseconde.

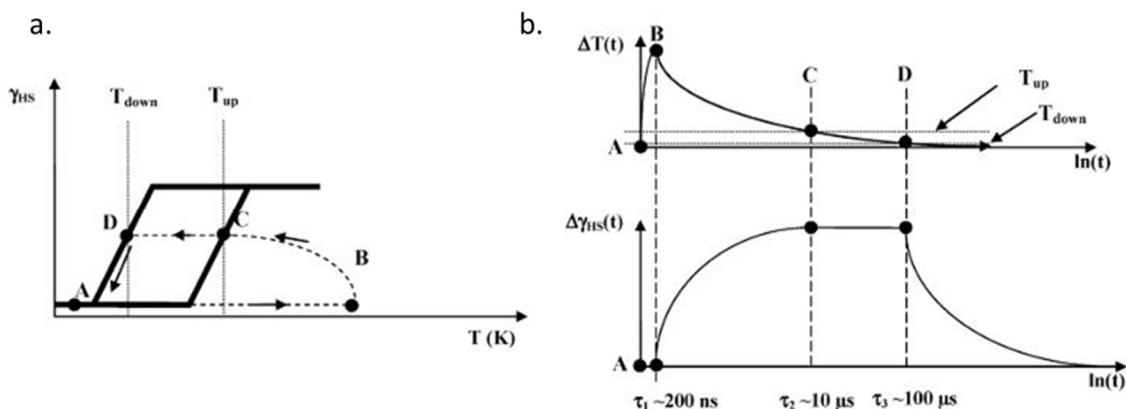


Figure I.7: a. Chemin emprunté par l'échantillon lors de son diagramme de phase (T, γ_{HS}) après photo-excitation, b. Evolution temporelle de l'augmentation de la température ΔT des particules photo-excitées, c. Evolution temporelle de l'augmentation de la fraction HS $\Delta \gamma_{HS}$ des particules photo-excitées⁵⁰.

Mentionnons également une stratégie plus récente, utilisée par les équipes de Gu⁵⁵ et Bousseksou⁵⁶ et le groupe *Molécules et Matériaux Commutables* de l'ICMCB⁵⁷ dans le but de réduire l'énergie laser nécessaire pour induire la photocommutation. Pour cela, ils ont greffé des nanoparticules d'or sur des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)]$, préalablement enrobées de silice. Ils ont ensuite comparé les propriétés de photocommutation entre les matériaux greffés et non greffés. L'équipe de Bousseksou a par exemple observé une photocommutation des matériaux greffés avec une énergie laser trois fois inférieure à celle nécessaire pour la photocommutation des nanomatériaux non greffés. Nous détaillerons cette approche dans le chapitre I.3 car elle est au cœur des objectifs de cette thèse.

En effet, ces objectifs s'inscrivent dans une optique de création de nouveaux matériaux, plus petits et moins gourmands en énergie, pour des dispositifs électroniques ou optiques plus performants. Afin de réduire l'énergie de photocommutation, la stratégie a été d'explorer la voie des nanomatériaux composites en introduisant des nanoparticules métalliques, celles-ci pouvant agir comme des nanoradiateurs. Nous présenterons ces nanoparticules métalliques et certaines de leurs propriétés dans le chapitre I.2. Concernant la vitesse de photocommutation, des études ont montré que le temps de photocommutation de matériaux à conversion de spin décroît en diminuant la taille de ces particules. En effet, dans une étude de Gallé et coll.⁵⁸ notamment, une photocommutation complète est obtenue en moins de 12,5 ns pour des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de 115 nm de long. Un deuxième objectif est donc de synthétiser des nanoparticules composites. Celles-ci doivent posséder une hystérèse thermique assez large pour permettre la stabilité de l'inscription des données. Un état de l'art sur la synthèse des nanoparticules à conversion de spin sera présenté dans le chapitre I.3.

Ce travail s'est donc focalisé sur la synthèse des nanomatériaux composites, photocommutables à des échelles de temps très courtes (nanoseconde) et requérant peu d'énergie. Les stratégies suivies pour atteindre ces objectifs, notamment pour optimiser l'interface (et donc la diffusion de chaleur) entre les nanoparticules métalliques et les particules à CS, seront énoncées à la fin de cette 1^{ère} partie.

Chapitre I.2 : Nanoparticules plasmoniques

I.2.1. La plasmonique

La plasmonique est un domaine de recherche fondamentale basé sur l'étude des phénomènes de résonance et de propagation des plasmons de surface⁵⁹. La résonance plasmon de surface ou SPR (Surface Plasmon Resonance) correspond à une oscillation cohérente des électrons qui a lieu à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique^{60,61}. Ces électrons peuvent être excités par le champ électrique associé à une onde lumineuse. Ceci se manifeste alors par une oscillation collective des électrons libres à la surface du métal, appelé onde plasmon⁶²⁻⁶⁶. Ces oscillations sont classées en deux catégories.

- Les plasmons propagatifs, aussi appelés plasmons polaritons, se propagent à l'interface entre un métal et un diélectrique (Figure I.8.a), comme par exemple à l'interface or/air à la surface d'un film d'or. Ils sont associés à une onde de surface dont le champ électrique possède des composantes longitudinales et transversales par rapport à la direction de propagation. Leur extension dans les milieux diélectriques et métalliques dépend de la nature des matériaux et du mode d'éclairement.
- Dans les nanoparticules, l'onde plasmon prend une forme différente, on parle de résonance plasmonique de surface localisée ou LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance). Ces derniers sont excités au voisinage de particules métalliques (Figure I.8.b). Les propriétés physiques d'un matériau dépendant de son volume, la réduction de taille à des échelles nanométriques induit des changements de comportements. Dans le cas de métaux nobles, les réponses optiques sont contrôlées par les propriétés du gaz d'électrons libres confinés à l'intérieur de la particule de métal. La réduction en taille entraîne un confinement spatial des électrons de conduction. De nouveaux modes, localisés à la surface de la particule, apparaissent et occultent les modes de volumes⁶⁷. L'or et l'argent sont les matériaux les plus efficaces pour engendrer ce type de résonance.

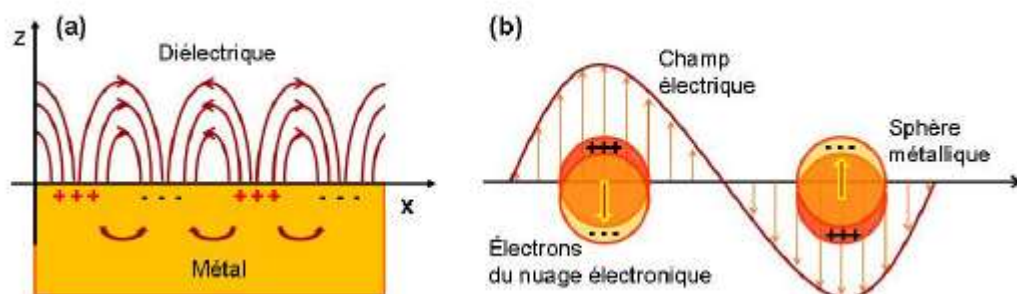


Figure I.8: Schéma illustrant deux types de plasmons de surface⁶⁸ (a) les plasmons polaritons capables de se propager sur des distances micrométriques et (b) les plasmons localisés à la surface de petites particules. (inspiré des travaux de W.L. Barnes et collaborateurs⁶⁷, et K.L. Kelly⁶⁹).

L'oscillation du nuage électronique sous excitation lumineuse va alors mener à l'échauffement des particules. La première observation d'une onde plasmon de surface a été réalisée par Otto en 1968⁷⁰ puis le montage expérimental fut amélioré par Kretschmann⁷¹. Sous illumination et dans les conditions de résonance plasmon, une nanoparticule (NP) métallique augmente ses propriétés d'absorption de la lumière, la transformant en une nano-source efficace de chaleur, contrôlable à distance⁷². Cette propriété photothermique, flexible en termes de longueur d'onde et d'intensité de chauffage, est la base de la thermo-plasmonique. Ces propriétés sont utilisées dans de nombreux domaines^{73,74-80} tels que la photothérapie contre les cancers, la nanochirurgie, l'imagerie photothermique ou photoacoustique ou encore la nano-chimie, la nano-optique et l'optofluidique.

Les propriétés optiques remarquables des particules métalliques sont connues depuis l'Antiquité. De petites quantités de métaux nobles étaient ajoutées à des verres fondus ou à des céramiques dans lesquelles elles formaient des nanoparticules sphériques qui modifiaient le comportement optique de l'objet final. Ce procédé se retrouve dans l'émail de certaines céramiques anciennes, dans des objets d'art étrusques ou dans des poteries arabes. L'un des exemples les plus connus est une coupe romaine du IV^e siècle, la coupe de Lycurgue, dont le verre contient des nanoparticules d'or et d'argent (Figure I.9). Lorsque la coupe est éclairée de l'extérieur, c'est-à-dire par réflexion, elle apparaît verte alors qu'en transmission elle est rouge. Ce phénomène est dû aux résonances de plasmons de surface localisés.



Figure I.9: Coupe de Lycurgue datant du IV^e siècle après J-C. éclairée depuis l'extérieur (réflexion) à gauche et par l'intérieur (transmission) à droite (British Museum).

Il faudra attendre le XX^e siècle pour comprendre physiquement les propriétés de ces verres. En 1904, James Clerk Maxwell-Garnett a élaboré une théorie permettant d'expliquer la réponse optique de nanoparticules sphériques incluses dans une matrice d'un matériau homogène⁸¹. Puis en 1908, partant de la théorie électromagnétique, Gustav Mie a développé une théorie permettant de calculer rigoureusement la réponse d'une sphère métallique à une excitation électromagnétique⁸². Le développement complet du calcul de la théorie de Mie est très bien détaillé dans la référence⁸³ et ne sera pas présenté ici. Cette théorie permet d'obtenir les distributions locales du champ électromagnétique autour et à l'intérieur d'une particule. Il est aussi possible d'obtenir sa réponse optique en champ lointain qui est décrite par trois grandeurs liées : la section efficace de diffusion σ_{sca} , d'extinction σ_{ext} et

d'absorption σ_{abs} . Elles correspondent respectivement à la portion d'un faisceau de lumière incidente diffusée /réfractée par la sphère, transmise à travers cette dernière et enfin, absorbée dans des processus non-radiatifs à l'intérieur de la sphère. Dans sa théorie, Gustav Mie a montré que ces sections efficaces sont fortement dépendantes du rapport entre le rayon de la particule et la longueur d'onde : plus ce rapport est grand, plus il y aura de modes diffusés par la sphère. Cependant, la théorie de Mie se limite au cas d'une sphère dont le rayon est supérieur à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique avec laquelle elle interagit.

La Figure I.10, extraite d'une publication des années 90⁸⁴, illustre la répartition et l'intensité du champ électromagnétique après éclairage à deux longueurs d'onde d'un motif carré constitué de nanoparticules d'or et d'une nanoparticule d'argent à l'un de ses coins. A une longueur d'onde non caractéristique, le champ est peu perturbé et sa distribution décrit la symétrie de l'agrégat, à savoir un motif carré (Figure I.10.a). En revanche, en se plaçant à la résonance plasmon de l'argent (ou proche), une forte concentration des lignes de champ au voisinage direct de la particule d'argent est visible (Figure I.10.b). Ce phénomène se traduit par un confinement et une exaltation du champ proche optique. Cette illustration décrit la capacité des particules plasmoniques à confiner la lumière.

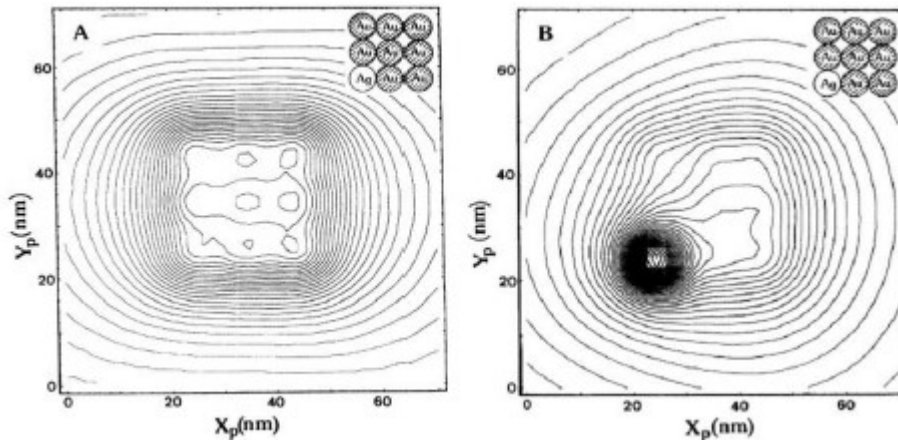


Figure I.10 : Exemple de courbes d'iso-intensité du champ proche optique détecté au-dessus d'un agrégat composé de neuf particules de métal noble de nature différente (la sphère située à l'angle du motif est en argent, les autres sont en or). Ce calcul, est effectué dans un plan parallèle à la surface ($Z_p = 11$ nm), suivant un dispositif expérimental en réflexion totale interne. Les sphères de 10 nm de diamètre sont organisées sur la surface en réseau carré, et la zone numérisée est de 70 x 70 nm. La longueur d'onde du champ incident est de (A) 619,92 nm ou (B) 371,21 nm⁸⁴.

Les propriétés optiques peuvent être analysées par spectrophotométrie UV/Visible. Cette technique consiste à déterminer l'atténuation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ , qui traverse une solution de concentration C , sur une longueur L . A partir de la loi de Beer-Lambert, il est alors possible d'établir le spectre d'absorbance de la solution :

$$A_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot L \quad \text{Équation I.1}$$

où ε_λ est le coefficient d'extinction, L représente la longueur du chemin optique et C symbolise la concentration de la solution étudiée.

Pour des nanoparticules d'or de diamètre compris entre 10 et 20 nm, l'absorbance décroît continûment dans le domaine visible à l'exception d'un pic, lequel constitue la signature de la résonance plasmon. Plus la population en taille des sphères observées sera monodisperse plus le pic d'absorption sera fin. A l'inverse, la présence d'une polydispersité en taille engendrera un élargissement du pic d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. La Figure I.11 présente le spectre d'absorption d'une dispersion colloïdale de nanosphères d'or de 10 nm de diamètre pour lequel la longueur d'onde centrale du pic plasmon est de 522 nm. En se basant sur la relation (I.1) et le spectre (Figure I.11), il est alors possible de déterminer le coefficient d'extinction de la solution à la résonance plasmon : $\varepsilon_{\lambda_{\max}} = 1,8 \times 10^{-16} \text{ L.part}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

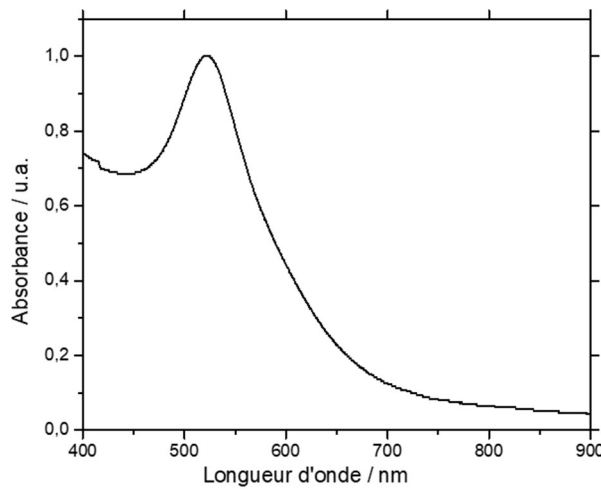


Figure I.11 : Spectre d'absorption obtenu pour une dispersion colloïdale de nanoparticules d'or sphériques de diamètre 10 nm.

En ce qui concerne les nanoparticules sphériques, un seul pic de résonance est observé (Figure I.11). Toutefois, dès que l'objet étudié présente une anisotropie de forme (par exemple, une ellipsoïde de révolution), les expressions de la polarisabilité, et par conséquent du spectre d'extinction, se complexifient. La dépendance en fréquence de la réponse optique de ces objets métalliques introduit deux résonances plasmons distinctes (Figure I.12.a). L'une est associée au mouvement des électrons dans la direction du petit axe c de la particule, on parle alors de mode transverse, l'autre, plus intense, correspond à l'excitation du même gaz d'électrons mais le long de l'axe principal d , appelé mode longitudinal (Figure I.12.b). Les spectres d'extinction (Figure I.12.a) possèdent alors des résonances dont les positions spectrales varient en fonction du rapport d'aspect $r = \frac{d}{c}$ des ellipsoïdes d'or. La sensibilité des nanoparticules plasmoniques est hautement dépendante de leur morphologie. Plus les NPs auront un facteur d'aspect élevé, plus la bande plasmon sera décalée vers les couleurs rouges⁸⁵.

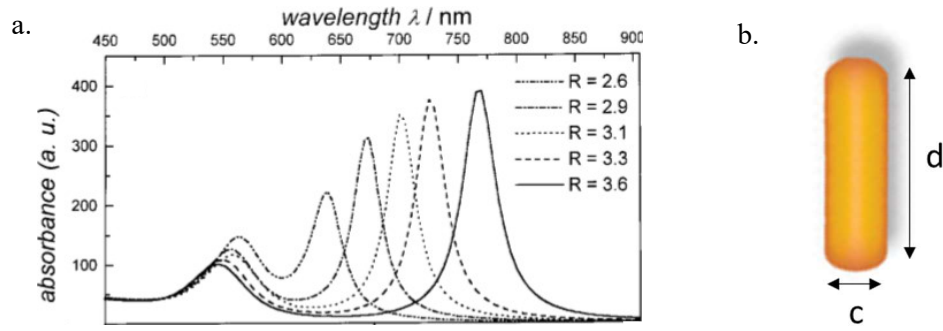


Figure I.12 : a. Spectres d'absorption calculés pour des nanobâtonnets d'or de différents facteurs d'aspect r en utilisant la théorie développée par Gans⁸⁴ b. Schéma d'un nanobâtonnet d'or et ces paramètres dimensionnels.

Les nanoparticules métalliques anisotropes (bâtonnets, étoiles, etc.) ont été largement étudiées car elles possèdent des propriétés distinctes et des avantages par rapport aux nanosphères. En effet, en ajustant leurs tailles et morphologies, leur bande plasmon peut être ajustée sur une large gamme spectrale^{74,85,86} comme représenté sur la Figure I.13.

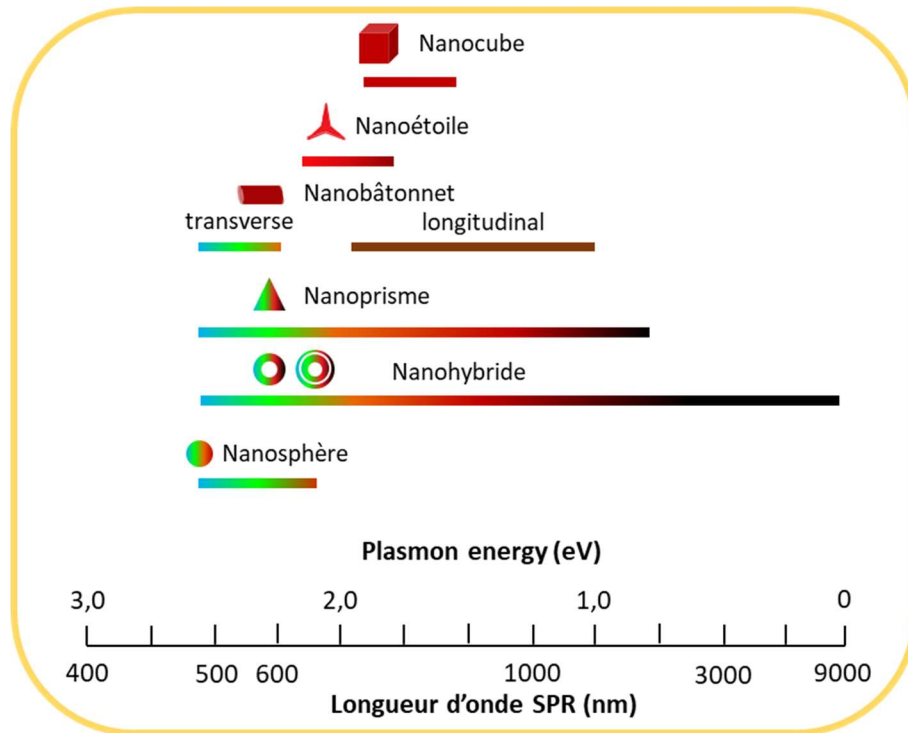


Figure I.13: Longueur d'onde SPR de NPs d'or en fonction de leur morphologie.

De plus, le décalage de la bande plasmon est étroitement lié à l'environnement diélectrique des NPs⁸⁷⁻⁸⁹. Les procédés d'assemblage ainsi que les ligands adsorbés à la surface des NPs peuvent modifier leur indice de réfraction et donc induire un décalage du pic de SPR ; ce décalage pouvant être quantifié par analyse spectroscopique⁷⁸.

Finalement, la Figure I.14: illustre l'influence de la taille et de la forme des objets sur les fréquences de résonance et donc sur leurs propriétés optiques.

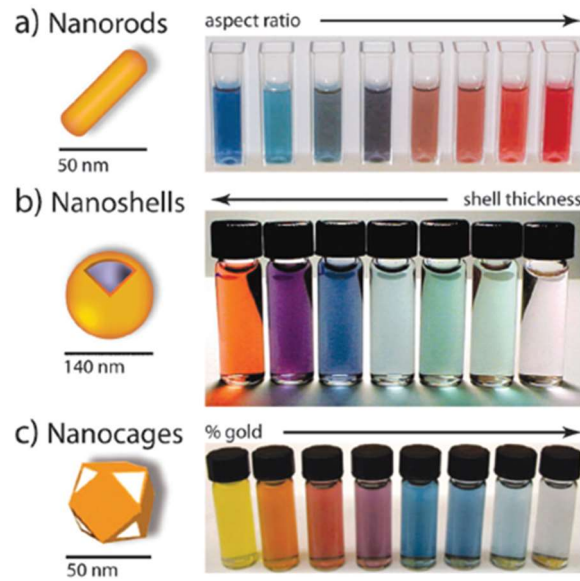


Figure I.14: Nanoparticules d'or généralement utilisées dans des applications biomédicales. (a) Nanobâtonnets d'or, (b) Nanoparticules cœur-coquille d'or-silice, et (c) Nanocages d'or (tirées de la revue de Dreaden et coll.⁷⁹).

De façon générale, ce sont les NPs d'or et d'argent mais aussi de cuivre qui sont les plus étudiées, du fait de propriétés de SPR intenses couvrant le spectre visible^{75,76}. Les SPR dans le proche IR sont en effet particulièrement intéressantes pour des applications biomédicales, car dans ce domaine de longueur d'onde, les tissus cellulaires sont transparents, permettant alors une bonne pénétration de l'irradiation laser (Tableau I.1). Ainsi, au cours des dernières décennies, de nombreuses approches ont été développées pour synthétiser des NPs métalliques anisotropes bien définies, avec des tailles et morphologies variées^{74-77,79,80}. Cependant, la distribution et la pureté de ces NPs sont facilement influencées par leur taille, forme⁹⁰, charge de surface ou encore leur composition intrinsèque⁹⁰. Un facteur de qualité a, par conséquent, été mis en place pour identifier les nanoparticules les plus prometteuses pour ces applications.

Matériau	Au	Ag	Cu
λ_{SPR} (nm)	480 – 2000 (9000 nanohybrides)	300 – 1200	600 - 1000

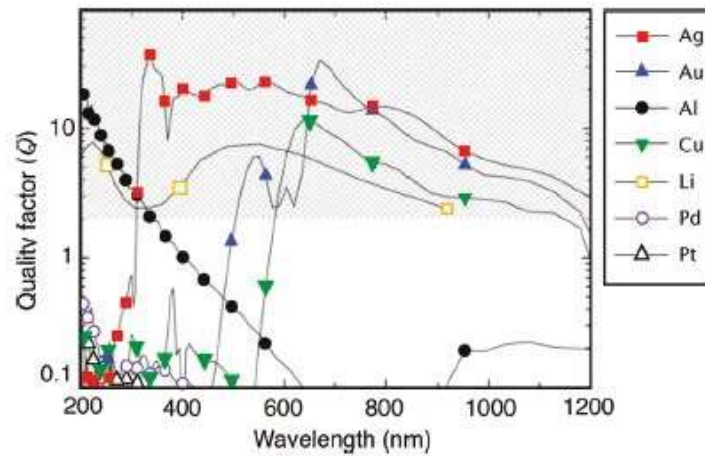
Tableau I.1 : Longueur d'onde SPR de NPs d'or, argent et cuivre.

La qualité des propriétés de SPR peut être quantifiée par un facteur, Q :

$$Q = \frac{w(d\varepsilon_r/dw)}{2(\varepsilon_i)^2} \quad \text{Équation I.2}$$

Avec w la fréquence d'excitation et ε la fonction diélectrique (avec ε_r , partie réelle et ε_i , partie imaginaire). Plus la valeur de Q est élevée, plus les propriétés SPR du matériau étudié sont élevées. Pour la plupart des applications en plasmonique, Q doit être supérieur à 10 pour que le matériau soit considéré. Les NPs d'argent, d'or et de cuivre sont les seules à posséder des facteurs de qualité se trouvant dans la

zone d'intérêt pour des applications en plasmonique (Figure I.15). Les propriétés diélectriques de l'argent et du cuivre devraient leur conférer de bonnes performances en plasmonique mais leur propension à s'oxyder limite l'utilisation de ces NPs.



I.2.2. Synthèses de nanoparticules plasmoniques

Comme nous l'avons mentionné, de nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules (NPs) plasmoniques avec des tailles, morphologies et structures variées ont été publiées^{74-77,79,80}. Nous ne présenterons ici que quelques-unes de ces méthodes, notamment celles dont nous nous servirons dans ce travail de thèse.

I.2.2.1. Synthèse de nanoparticules d'or

Aujourd'hui la synthèse des nanoparticules d'or est parfaitement maîtrisée, et permet d'obtenir des objets aux dimensions et formes contrôlées avec une excellente monodispersité.

La formation de colloïdes d'or a été décrite pour la première fois par Faraday en 1857, par « chimie douce », par une réduction de chlorure d'or AuCl_4 par un agent phosphoré⁹². Cette synthèse a depuis été largement étudiée notamment par Turkevich, en 1951⁹³, et Frens, en 1973⁹⁴. La synthèse Turkevich-Frens⁹⁴, également appelée voie citrate, est basée sur la réduction de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) en solution aqueuse par un agent réducteur, le citrate de sodium porté à ébullition. Il a pour rôle de réduire les ions Au^{3+} en Au^0 et de protéger et stabiliser les nanoparticules d'or formées. Les particules sont chargées négativement et présentent une couleur rouge-rubis⁹⁵. Il est possible de faire varier les concentrations en sel d'or et en citrate pour modifier la taille des particules⁹⁶. Ainsi, des diamètres compris entre 3 et 20 nm peuvent être obtenus. Ces particules peuvent ensuite être utilisées en tant que germes pour la croissance de particules de plus grande taille et de morphologies différentes. C'est un procédé dit d'ensemencement. Les germes sont insérés dans un milieu réactionnel

contenant de l'acide tétrachloroaurique et du citrate de sodium. Le sel d'or va alors se réduire à la surface des germes provoquant l'augmentation de la taille des particules utilisées comme germes⁹⁷. D'autres agents réducteurs comme du borohydrure de sodium (NaBH_4 , réducteur fort) peuvent être utilisés. Les nanoparticules d'or formées doivent être stabilisées par un agent stabilisant pour éviter l'agrégation. Dans le cas où l'agent réducteur ne joue pas le double rôle comme pour le citrate, il est possible d'insérer lors de la synthèse des macromolécules polymères comme la PVP (polyvinylpyrrolidone), des dérivés thiolés, des dendrimères ou encore des tensioactifs comme le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) ou le dodécylsulfate de sodium (SDS)⁹⁵. Par cette méthode de synthèse, il est donc possible d'obtenir des nanoparticules d'or isolées, présentant des tailles différentes (Figure I.16).

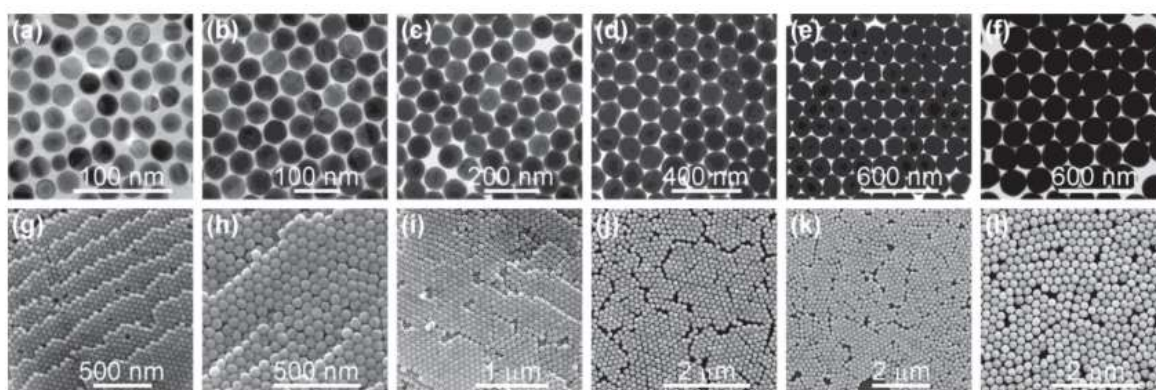


Figure I.16 : Nanosphères d'Or tirées de Ruan et coll.⁹⁸ Images MET (haut) et MEB (bas) de nanosphères d'or obtenues avec des diamètres croissants. (a) 24 ± 2 nm. (b) 54 ± 2 nm. (c) 88 ± 4 nm. (d) 137 ± 9 nm. (e) 177 ± 14 nm. (f) 221 ± 16 nm. (g) 54 ± 2 nm. (h) 69 ± 3 nm. (i) 88 ± 4 nm. (j) 137 ± 9 nm. (k) 177 ± 14 nm. (l) 221 ± 16 nm.

Wang et coll.⁹⁹ ont présenté la première approche pour la préparation de nanobâtonnets d'or (AuNRs), basée sur la réduction électrochimique. Ce groupe a synthétisé des AuNRs en utilisant une cellule à deux électrodes dans laquelle l'anode et la cathode, respectivement en or et platine, sont immergées dans une solution électrolytique contenant un mélange de tensioactifs, CTAB et bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Durant l'électrolyse, l'anode en or crée des ions Au^{3+} , les AuNRs se forment alors sur la cathode. De l'acétone est aussi ajouté pour faciliter l'incorporation du TOAB dans le CTAB ainsi que la croissance de micelles cylindriques de CTAB pour la formation des AuNRs. Ce procédé de synthèse par voie électrochimique permet d'obtenir des AuNRs avec une taille contrôlée et une bonne homogénéité ; néanmoins, le procédé n'est pas trivial.

En 2001, Murphy et coll. ont développé une méthode de synthèse de AuNRs par croissance ensemencée¹⁰⁰, qui est devenue la méthode de référence pour presque toutes les synthèses par voie chimique. Cette méthode consiste à préparer dans un premier lieu des germes d'or par la voie citrate, qui sont ensuite ajoutés à une solution de croissance contenant de l'acide chloroaurique (HAuCl_4), du CTAB et de l'acide ascorbique (AA). Le HAuCl_4 fournit la source d'or, l'AA qui est un réducteur doux, sert à réduire les ions d'or en atome d'or de façon contrôlée pour la croissance ensemencée (Au^{3+} vers Au^+ puis vers Au^0). Enfin le CTAB procure une double-couche stabilisante autour des NRs. Cette

synthèse permet d'obtenir des AuNRs avec des facteurs d'aspect de $4,6 \pm 1,2$; 13 ± 2 et $18 \pm 2,5$ (tous avec une largeur de 16 ± 3 nm). Cette synthèse fut ensuite améliorée par le même groupe et des AuNRs avec différents facteurs d'aspect ont été obtenus en contrôlant la taille et la concentration des germes d'or ou en ajoutant un solvant organique¹⁰¹. L'inconvénient principal de cette méthode est l'apparition de nombreuses nanosphères d'or (AuNSs) au cours de la synthèse des NRs. Des étapes successives de centrifugation sont alors nécessaires pour séparer les AuNSs des AuNRs. Néanmoins, la méthode est simple et reproductible. En 2003, la même équipe a également étudié l'influence du tensioactif utilisé, et plus précisément sa longueur de chaîne. Ils ont alors montré que plus le tensioactif utilisé possède une longue chaîne, plus le facteur d'aspect des AuNRs obtenus est grand¹⁰². Pour expliquer ce phénomène il propose un mécanisme de « zip » dans lequel les forces de Van der Waals stabilisant les bicouches de molécules de tensioactif autour de la NP d'or assistent la formation sous-jacente des nanobâtonnets.

En 2003, Nikoobakht et El-Sayed ont repris les travaux de Murphy et ont adapté la préparation des AuNRs de façon à pallier les limitations et inconvénients de la précédente méthode (formation de NPs non cylindriques, présence de NPs sans morphologie distincte et enfin formation d'un grand nombre de NPs sphériques). L'évolution de cette synthèse consiste à utiliser des germes d'or stabilisés dans du CTAB à la place du citrate, permettant l'utilisation d'un seul tensioactif. Du AgNO_3 est introduit dans la solution de croissance est utilisée pour faire croître les AuNRs à la longueur voulue permettant d'obtenir de façon reproductible des AuNRs avec un facteur d'aspect allant de 1,5 à 4,5¹⁰³. Une nouvelle étape de croissance permet d'obtenir ces AuNRs avec des facteurs d'aspect de 4,6 jusqu'à 10 (Figure I.17), pour lesquels la SPR est déplacée entre 600 et 1300 nm. Cette recroissance est réalisée dans un mélange de BDAC (chlorure de benzyldimethylhexadecylammonium) et de CTAB utilisant soit une méthode de vieillissement soit en ajoutant une solution de croissance. Dans cet article, l'effet de l'argent et du co-tensioactif sur le mécanisme de croissance des nanobâtonnets est également discuté.

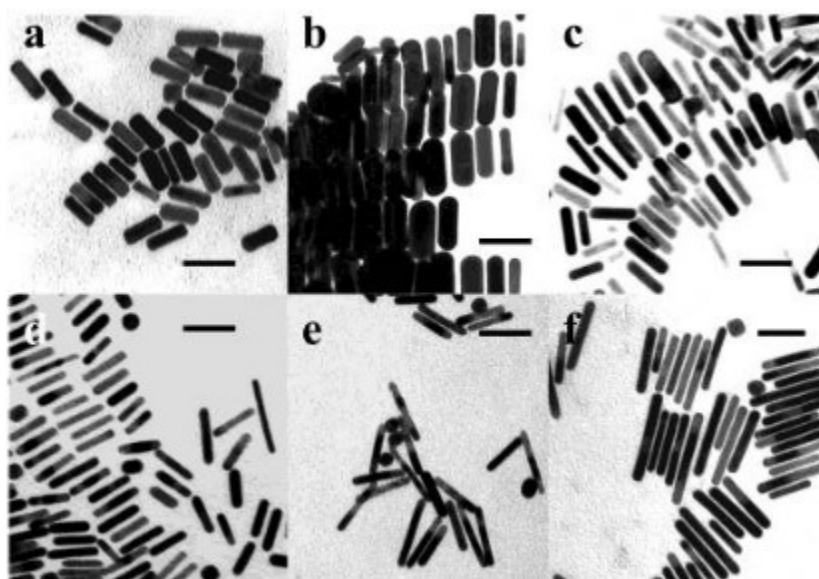


Figure I.17: Images MET de AuNRs avec des facteurs d'aspect allant de 1,5 à 10. L'échelle représente 50 nm¹⁰³.

Dans le même temps, beaucoup d'autres approches pour la synthèse de nanobâtonnets d'or ont été proposées comme la synthèse par réaction photochimique¹⁰⁴ ou par déposition sur substrat poreux en cellule électrochimique¹⁰⁵. Des méthodes lithographiques dites top-down consistant à découper dans une couche métallique la, ou les nanostructures désirées ont également été développées, utilisant généralement des techniques par faisceau d'électrons ou par lasers¹⁰⁶.

D'autres approches de synthèse de NPs d'or ont été mises au point au cours des dernières décennies permettant d'obtenir tout type de morphologie. Des études ont également été réalisées sur la fonctionnalisation de surface des NPs d'or ou encore la synthèse de nanostructures de type cœur-coquille. L'or peut alors être utilisé comme coquille ou se positionner au cœur de la structure. Certaines de ces morphologies sont représentées en Figure I.18. Nous y trouvons notamment des nanocubes, des bipyramides ou encore des hybrides comme le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ auxquels nous nous intéresserons plus en détail au cours de la Partie 2, Chapitre 3.

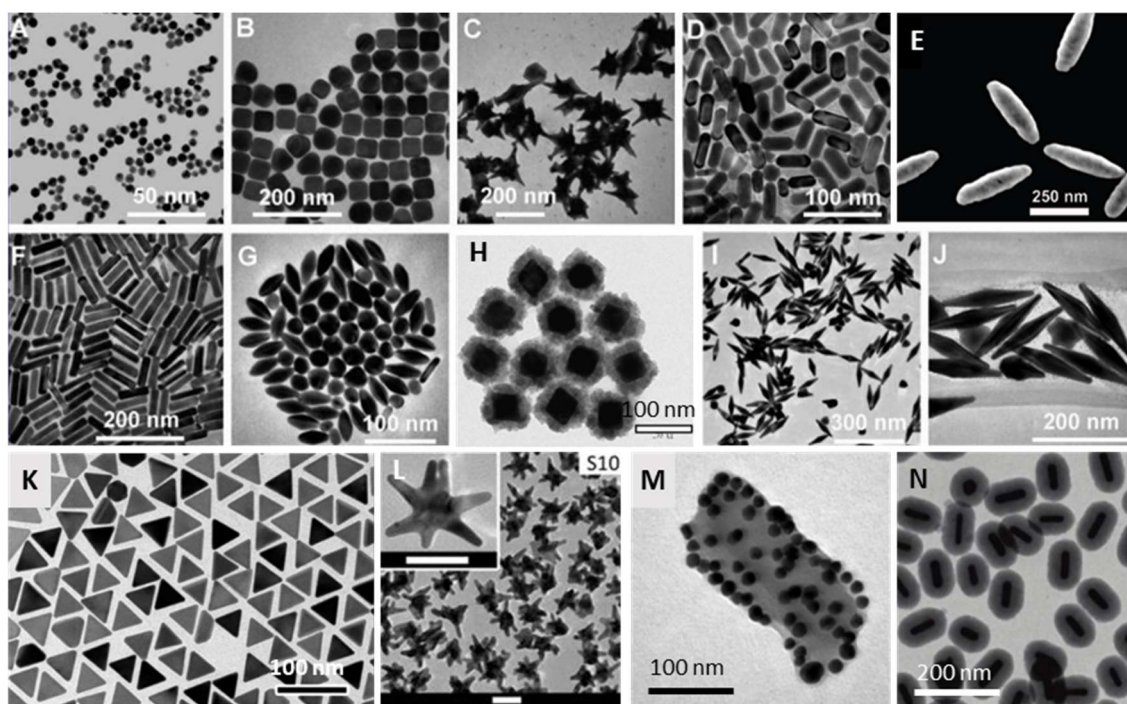


Figure I.18: De A à D, F, G, I, J : Images MET de NPs d'or de différentes tailles et morphologies (tirées de Chen et coll.¹⁰⁷), (A) Nanosphères, (B) Nanocubes, (C) Nanobranched, (D) Nanobâtonnets (facteur d'aspect 2,4), (F) Nanobâtonnets (facteur d'aspect 4,6), (G) Nanobipyramide (facteur d'aspect 1,5), (I) Nanobipyramide (facteur d'aspect 3,9), (J) Nanobipyramide (facteur d'aspect 4,7) ; E : Images MEB de nanorod de CO (tirées de Brinson et coll.¹⁰⁸) ; H, K à N : Images MET : (H) Nanohybrides $\text{Au}@\text{ZnO}$ (tirées de Sun et coll.¹⁰⁹), (K) Nanoplaquettes triangulaires d'or¹¹⁰, (L) Nanoétoiles d'argent, la barre d'échelle est de 50 nm¹¹¹, (M) Nanohybrides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{Au}$ obtenues par assemblage direct (tirés de Moulet et coll.⁵⁷) ; (N) Nanobâtonnets d'or enrobés de silice¹¹².

Ces développements de synthèse de NPs d'or, répertoriées dans de nombreuses revues^{113–117}, sont motivées par de nombreuses applications potentielles^{60,78,80,118–122} et font encore l'objet de nombreuses études^{123–126}.

I.2.2.2. Synthèse de NPs d'argent

Les nanoparticules d'argent, comme nous l'avons vu précédemment, sont des nanoparticules plasmoniques très intéressantes du point de vue de la position de leur bande SPR ainsi que de leur facteur de qualité. De nombreuses morphologies de NPs ont été obtenues et sont répertoriées dans le Tableau I.2 illustrant la diversité des synthèses existantes. Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons seulement quelques synthèses en voie chimique.

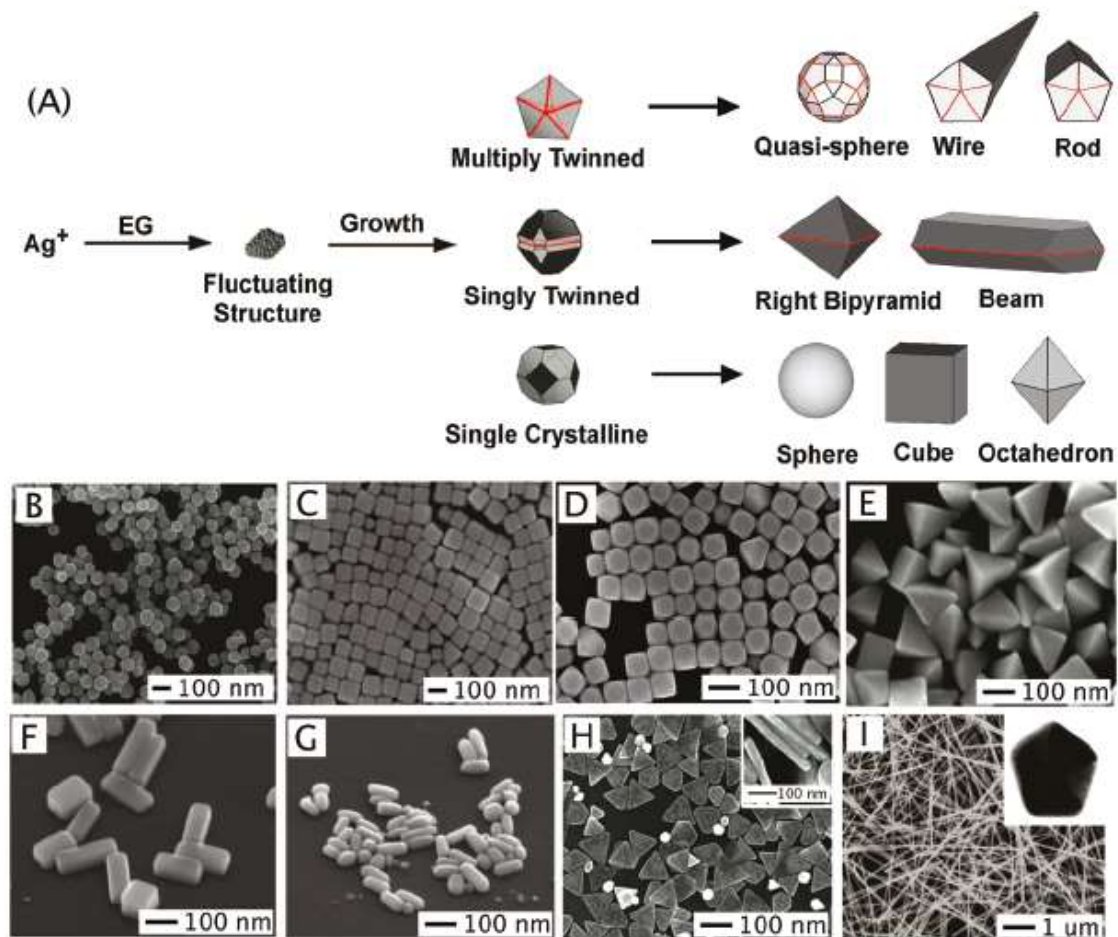
Shape	Illustration	LSPR ^a	Applications ^b	Method of Synthesis
Sphere and quasi-sphere		320 - 450	SERS; LSPR sensing; assembly	Polyol process (single-crystal); Citrate reduction (quasi-sphere)
Cube and truncated cube		400 - 480	SERS; LSPR sensing; assembly	Polyol process; Seed-mediated growth
Tetrahedron and truncated tetrahedron		350 - 450	SERS	Polyol process; Light-mediated Growth
Octahedron and truncated octahedron		400 - 500	Assembly	Polyol process; seed-mediated growth; light-mediated growth
Bar		350 - 900	SERS	Polyol process
Spheroid		350 - 900	SERS	Polyol process
Right bipyramid		500 - 700	-	Polyol process
Beam		-	Electron transport	Polyol process
Decahedron		350 - 450	-	Seed-mediated growth; light-mediated growth; citrate reduction
Wire and rod		380 - 460	Wave guiding; electronics; SERS; assembly	Seed-mediated growth
Polygonal plates and disc		350 - 1000	SERS; LSPR sensing	Light-mediated growth; polyol process
Branched structures		400 - 1100	SERS	Seed-mediated growth
Hollow structures		380 - 800	SERS; LSPR sensing	Template-directed growth

Tableau I.2 : a. Pic d'absorption principal, b. « Assembly » fait référence à des nanostructures qui ont été assemblées pour des applications plasmoniques ou diverses études (tiré de Rycenga⁹¹).

La synthèse par réduction de citrate fut la première synthèse permettant d'obtenir une solution colloïdale d'argent en réduisant le nitrate d'argent par un citrate en solution aqueuse. Cette synthèse fut reportée par Lee et Meisel en 1982 et reste une approche classique pour générer rapidement et facilement des colloïdes d'argent¹²⁷. Cette synthèse consiste à ajouter une solution aqueuse de citrate de sodium à une solution d'AgNO₃ à ébullition, à laisser réagir 1 h puis à refroidir le milieu réactionnel. Dans ce procédé, les ions citrate servent d'agent réducteur et de stabilisant, ils peuvent également se complexer

avec les ions Ag^+ et Ag^{2+} au début de la réaction¹²⁸. Malheureusement, ce procédé simple a tendance à produire des particules très inhomogènes en taille (20 à 600 nm) ainsi qu'en morphologie (polyèdres et plaquettes). De nos jours, l'utilisation principale de cette synthèse est la photochimie¹²⁹ et la préparation de grande quantité de solution colloïdale d'argent notamment pour des applications commerciales.

Une autre voie de synthèse, prédominante dans la synthèse de NPs d'argent, est la voie polyol. Cette synthèse est reproductible, versatile et permet de générer des nanostructures d'argent de tailles et morphologies d'une variété impressionnante,^{85,98,99,133} comme présenté sur la Figure I.19. En variant les conditions de réaction telles que la température, la concentration en réactif et la présence d'ions, il est possible de maîtriser les étapes de nucléation et croissance et, par conséquent, la taille et la morphologie du produit final. Typiquement, la synthèse utilise un milieu polyol, constitué d'éthylène glycol, de 1,2-propylène glycol ou encore de 1,5-pentanediol, qui sert à la fois de solvant et d'agent réducteur^{91,131}. A ce polyol préalablement chauffé, sont ajoutés un agent encapsulant et un précurseur d'argent. La réduction des ions Ag^+ induit la nucléation et la croissance de nanostructures d'argent. Avoir un réducteur et un agent d'encapsulation séparés permet un contrôle plus précis de la réaction par rapport à la synthèse par voie citrate.



Il existe également une voie de synthèse par croissance ensemencée, utilisant des nanocristaux comme germes de croissance. Dans ce cas, les étapes de nucléation et de croissance sont séparées ce qui permet un meilleur contrôle de la morphologie finale⁹⁰. Cette méthode est très versatile et peut être utilisée pour jouer sur la taille, le facteur d'aspect et la morphologie des nanostructures résultantes¹³²⁻¹³⁵. Cette approche est très utilisée en suivant des synthèses par croissance ensemencée homogène ou hétérogène.

Il existe d'autres voies de synthèse de nanostructures d'argent par lithographie par exemple ou par une méthode de synthèse dirigée par modèle, « Template directed growth », qui permettent de créer des nanostructures très bien contrôlées, de morphologies très variées comme pour l'or. Ces méthodes ne seront pas présentées dans ce travail de thèse mais de nombreuses revues et articles compilent les dernières évolutions dans ce domaine^{91,130,136,137}.

Dans ce travail de thèse, nous avons majoritairement travaillé avec des nano-objets d'or. En effet, en dépit des nombreux aspects attractifs que présentent l'argent (facteur de qualité SPR, coût), celui-ci a tendance à s'oxyder, ce qui ne permet pas un contrôle parfait des réactions annexes pouvant se produire lors de la synthèse. Par opposition, l'or est chimiquement inerte, ce qui permet une meilleure stabilité des particules obtenues.

I.2.3. Propriétés spécifiques et grandes applications

La génération de la chaleur dans des NPs plasmoniques induite par l'absorption de la lumière a longtemps été considérée comme un effet secondaire, devant être minimisé pour des applications en bio-imagerie ou en fluorescence moléculaire. Ce n'est que récemment qu'il a été démontré que ces NPs métalliques pouvaient jouer le rôle de nanosources de chaleur efficaces, ouvrant les portes à de nombreuses applications émergentes en nanotechnologie, fusionnant les domaines de nanothermodynamique^{138,139} et de nano-optique¹⁴⁰. Cette fusion a alors donné lieu à un nouveau domaine de recherche nommé thermoplasmonique. En effet, quand une NP métallique est irradiée, une partie de cette lumière est diffusée tandis que l'autre partie est absorbée se dissipant dans la nanoparticule sous forme de chaleur⁸³. Le changement de température auquel elle est confrontée peut alors se décomposer en trois étapes caractérisées chacune par une échelle de temps spécifique :

- L'énergie externe est absorbée par les électrons du nuage électronique qui par collisions élastiques entre eux, va se thermaliser à une température T_e dans une échelle de temps $\tau_e \sim 100$ fs. La température du gaz électronique, initialement à une température d'équilibre T , augmente alors jusqu'à thermalisation, sans échange d'énergie avec les phonons du réseau.
- Le gaz d'électrons thermalisé relaxe ensuite l'énergie absorbée par différents processus : la luminescence, le rayonnement thermique ou encore les interactions avec les phonons du réseau.

Ainsi, le gaz électronique chaud peut se refroidir en excitant les phonons du réseau métallique de la nanoparticule. Ce processus de refroidissement du nuage électronique se poursuit alors jusqu'à atteindre la thermalisation avec les phonons sur un temps caractéristique d'environ 2 ps pour une nanoparticule de 50 nm. Ce temps est peu dépendant de la taille et de la morphologie de la nanoparticule. La température électronique est alors égale à la température du réseau phononique.

- Les phonons ainsi excités diffusent ensuite leur énergie dans l'environnement par conduction pour atteindre un équilibre avec le milieu externe. La température interne de la nanoparticule diminue alors que celle du milieu externe augmente jusqu'à atteindre l'équilibre. Cette étape de conduction dépend de la taille de la nanoparticule ainsi que des propriétés thermiques de l'environnement. Le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermodynamique peut ainsi aller de 10 ps à quelques ns.

La description des phénomènes d'échauffement sous irradiation a donné lieu à de nombreuses études notamment celles réalisées par les équipes de Baffou et Quidant^{72,141–144}. En 2009, ils cartographient pour la première fois la distribution de température autour de NPs plasmoniques^{142,145}. Ils utilisent notamment la méthode GDM (Green Dyadic Method)^{146,147} pour étudier numériquement et quantitativement la distribution de chaleur au sein de nanostructures d'or utilisées en thermoplasmonique (nanosphères, nanobâtonnets, nanodisques) en dispersion colloïdale dans l'eau, ainsi que des nanostructures planes sur du verre. Cette méthode de simulation numérique (GDM) permet de quantifier la génération de chaleur pour un grand nombre de particules de morphologies diverses et de cartographier la distribution interne de la densité de puissance calorifique. Cette méthode permet de cartographier la distribution spatiale de la densité de puissance thermique à l'intérieur des NPs, et de comprendre et d'expliquer l'origine de la génération de chaleur en fonction de la morphologie des NPs étudiées ainsi que de la longueur d'onde utilisée. L'efficacité de ces procédés peut être caractérisée par le ratio entre la diffusion élastique σ_{sca} et la section efficace d'absorption σ_{abs} . La somme de ces deux procédés mène à l'atténuation de la lumière caractérisée par la section efficace d'extinction $\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs}$. En fonction de la taille et de la forme des NPs, la balance entre diffusion et absorption peut substantiellement varier^{148–152}. Par exemple, alors que des nanosphères d'or (< 10 nm de diamètre) agissent principalement comme des nanosources de chaleur invisible (par le procédé d'absorption)^{153,154}, pour des NPs de diamètre supérieur à 50 nm c'est le procédé de diffusion qui domine¹⁴⁸ (plus de détails sont donnés dans l'encart I.2.).

La Figure I.20 montre les calculs de spectre de puissance de chauffe des NPs d'or irradiées par une onde plane dans un milieu homogène et isotrope caractérisé par un indice de réfraction $n = 1,33$. Cette configuration modélise des situations où les nanoparticules colloïdales sont immergées dans un milieu aqueux. Ces spectres montrent l'étude de la génération de chaleur d'une sphère en la déformant progressivement vers une structure en bâtonnets pour un volume constant. Les facteurs d'aspect étudiés

sont 1:1 (sphère) ; 1,4:2 ; 2:1 et 3:1. Deux caractéristiques majeures ressortent de cette modélisation. La première est que les résonances des plasmons de surface localisés (LSPR) dépendent fortement de la morphologie des NPs : un décalage bathochrome (vers les rouges) est observé lors du passage des sphères aux bâtonnets, en accord avec les observations (Figure I.12). La seconde caractéristique de ce travail montre que ce décalage s'accompagne d'un accroissement substantiel de l'efficacité d'échauffement : près de 70 % de variation des sphères aux 3:1 bâtonnets.

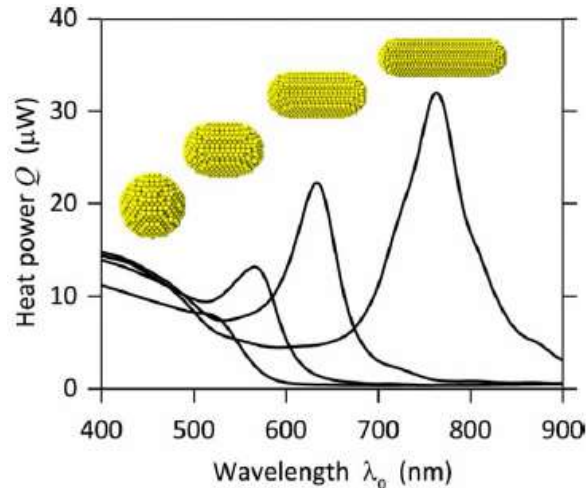


Figure I.20 : Spectres calculés de la chaleur générée dans quatre solutions colloïdales de même volume de NPs d'or de différentes morphologies¹⁴².

La densité de puissance de chaleur a également été cartographiée à l'aide de nanostructures maillées et d'une échelle de couleur (du bleu au rouge) représentée en Figure I.21. Sur la partie droite de la figure sont représentées les coupes transversales dans le maillage afin de révéler la densité de puissance calorifique interne des nanostructures représentées. Il est intéressant de noter que pour une nanosphère excitée à sa LSPR, la génération de chaleur vient principalement de la partie externe de la particule face à la lumière incidente. Par conséquent, la majeure partie de la NP reste inactive et ne contribue donc pas au chauffage. Cependant, pour des nanobâtonnets allongés, le ratio Volume/Surface diminue. Ces nanobâtonnets ne souffrent plus de cet effet de blindage. Le volume entier de la structure est par conséquent plus efficacement impliqué dans le processus de chauffage, ce qui explique l'augmentation prononcée de l'efficacité de chauffage. Il faut souligner que la génération de chaleur provient principalement du centre des nanobâtonnets car les extrémités subissent une accumulation de charges et donc un champ électrique plus faible dans la structure. Notons également que la cartographie représentée en Figure I.21 ne doit pas être assimilée à la distribution de chaleur à l'intérieur des NPs. En effet, la distribution de chaleur générée par la distribution de la densité de puissance calorifique est gouvernée par l'équation de Poisson (voir Encart 1.2). En utilisant cette équation, on peut s'attendre à une variation spatiale de la température d'environ 0,1 °C le long des NPs, signifiant que la température est quasi uniforme, même si la génération de chaleur ne l'est pas. En effet, les dimensions spatiales des NPs observées sont tellement petites et la diffusion thermique est si rapide que, à cette échelle, même si

Encadré I.2 : Génération de chaleur au sein d'une nanostructure plasmonique

Dans ces études sur les procédés d'absorption de la lumière et de la génération de chaleur, il est important de s'affranchir des effets de volume afin de pouvoir étudier l'influence de la morphologie des nanostructures étudiées. Pour cela, pour toutes les structures étudiées, le volume est commun : $v_0 = \frac{4\pi}{3} r_e^3$; où le rayon effectif, r_e , est fixé à 25 nm. L'expression générale pour la section efficace d'absorption pour une nanoparticule irradiée par une onde plane est :

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_0 |E_0|^2} \int_{NP} \text{Im}(\varepsilon_\omega) |E(r)|^2 dr,$$

où $k = \frac{2\pi n}{\lambda_0} = \frac{n\omega}{c}$ est la fonction d'onde, n l'indice optique du milieu environnant, ε_ω la permittivité de la nanoparticule, E_0 l'amplitude du champ électrique de la lumière entrante considérée comme étant une onde plane, Im indiquant la partie imaginaire et $E(r)$ l'amplitude du champ électrique total. L'intégrale est calculée sur tout le volume de la nanoparticule. La puissance de génération de chaleur Q dans la nanostructure est directement proportionnelle à la section efficace d'absorption :

$$Q = \sigma_{abs} I = \sigma_{abs} \frac{nc\varepsilon_0}{2} |E_0|^2,$$

où $I = \frac{nc\varepsilon_0}{2} |E_0|^2$ est l'irradiance de la lumière entrante, c la célérité, et en utilisant l'équation précédente, on obtient :

$$Q = \frac{n^2\omega}{2} \text{Im}(\varepsilon_\omega) \int_{NP} |E(r)|^2 dr = \int_{NP} q(r) dr,$$

où $q(r) = \frac{n^2\omega}{2} \text{Im}(\varepsilon_\omega) |E(r)|^2$ est la densité de puissance volumétrique de génération de chaleur. Ces calculs de coefficient d'absorption requièrent donc de connaître l'amplitude du champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule. Pour le calculer, la méthode GDM a été utilisée.

De plus, l'augmentation de la température à l'état d'équilibre dépend de l'efficacité de la diffusion thermique alentour, qui est caractérisée par la conductivité thermique κ_0 . L'équation de Poisson est simple à résoudre pour des symétries sphériques. En dehors de la nanoparticule, cela donne simplement : $\hat{T}(r) = \hat{T}_0 \frac{r_e}{r}$, où $\hat{T}(r)$ définit l'augmentation de la température au-dessus de la température ambiante et $\hat{T}_0$ est l'augmentation de la température à l'intérieur de la nanoparticule, considérée comme uniforme. Enfin, $\hat{T}_0$ peut être calculée en égalisant la puissance de chaleur Q à l'intégrale de la densité de courant d'énergie $j_{th} = -\kappa_0 \nabla T$ au-delà des limites de la sphère donnant :

$$\hat{T}_0 = \frac{1}{4\pi \kappa_0 r_e} Q$$

Ainsi pour des nanosphères d'or de 25 nm de diamètre et une intensité du rayon incident de 10^5 W/cm^2 , l'augmentation de la température résultante est de $\hat{T}_0 = 13 \text{ }^\circ\text{C}$.

la génération de chaleur suit des variations spatiales importantes, la variation de température du système, elle, ne sera que minime. L'augmentation de la température à l'état d'équilibre dépend de l'efficacité de la diffusion thermique à travers l'environnement, qui se caractérise par sa conductivité thermique κ_0 ($= 0,6 \text{ W/m.K}$ pour l'eau). Dans cette étude, l'augmentation de température a été quantifiée à $13 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des nanosphères d'or de 25 nm , correspondant à l'ordre de grandeur reporté dans la littérature¹³⁹, avec une intensité du rayon incident de 10^5 W/cm^2 .

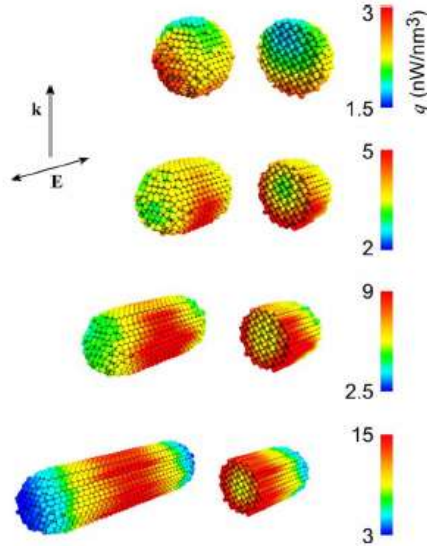


Figure I.21 : Cartographie 3D de la densité de puissance calorifique calculée pour les quatre NPs d'or considérées en Fig I.22 à leur résonance plasmon respective¹⁴².

Enfin, des nanostructures différentes sont utilisées pour des applications telles que la nano-fluidique^{155–157} ou la nano-phononique^{158–160}, composées de NPs plasmoniques d'or. Celles-ci sont déposées sur un substrat de verre, généralement par lithographie. La Figure I.22 affiche le résultat de la modélisation des spectres de la densité de chaleur pour de telles structures planes immergées dans l'eau. Dans cette configuration, la Figure I.22 montre les modélisations de la génération de chaleur pour un palet, un dimère de palet et un triangle gardant toujours le volume total d'or constant. A la différence du cas des colloïdes étudiés précédemment, alors que l'on peut observer un décalage vers les grandes longueurs d'onde (bathochrome) attendu lors de la déformation du disque en dimère puis en triangle, l'efficacité du chauffage, elle, ne subit pas de variations importantes. De plus, toutes les géométries considérées présentent une plus grande efficacité que les nanobâtonnets discutés précédemment (Figure I.20), alors que le volume d'or est le même. Cet effet provient de la diminution de l'épaisseur des structures étudiées réduisant, dans le même temps, l'effet de blindage discuté précédemment. En effet, plus la structure sera fine, plus l'efficacité de chauffage sera élevée. En outre, la cristallinité des structures joue également un rôle important : moins la structure étudiée sera cristalline plus la génération de chaleur sera accrue. La Figure I.22, représentant la densité de chaleur pour trois morphologies différentes, permet également de remarquer que les coins et les arêtes vives semblent favoriser la génération de chaleur. A l'inverse, l'efficacité de chauffage plus faible observée pour le dimère révèle

que la présence d'un espace n'est pas particulièrement bénéfique. Pour le dimère, l'amélioration du champ électrique est localisée au niveau de l'écart entre les deux palets.

Ainsi, des particules petites, planes, allongées ou pointues apparaissent comme étant des nanoradiateurs bien plus efficaces que les nanostructures massives.

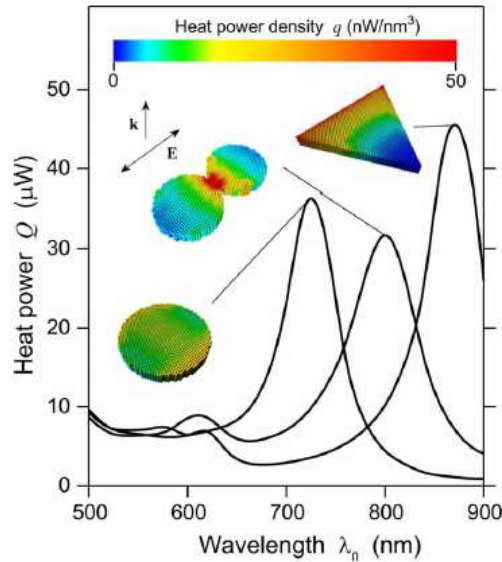


Figure 1.22 : Spectres calculés de la chaleur générée dans des structures (de gauche à droite : palet, dimère de palet, triangle) déposées sur une surface plane de verre, immergée dans de l'eau. Les trois schémas représentent la densité de puissance calorifique 3D calculée à la résonance plasmon majeure pour chaque particule.

Le nombre d'applications potentielles en thermoplasmonique devient de plus en plus important. En effet, des applications telles que la thérapie photothermique^{83,161–163} utilisent les propriétés de thermoplasmonique des NPs d'or pour traiter des maladies par hyperthermie locale. Dans le cas particulier du cancer, des NPs d'or sont accumulées dans la zone cancéreuse par sélectivité, pour générer et diffuser la chaleur au niveau des cellules cancéreuses et par conséquent détruire les tumeurs de façon non invasive¹⁶⁴. La chirurgie laser a également pu bénéficier des avancées technologiques en thermoplasmonique. Cette technique consistant à utiliser une irradiation laser pour couper les tissus est devenue une alternative fiable au conventionnel scalpel dans des domaines tels que l'ophtalmologie ou la dermatologie^{165,166}. Elle offre, entre autres, des interventions plus précises et limitant les pertes de sang réduisant les risques d'infection de façon conséquente. Une autre application dans le biomédical utilise la thermoplasmonique pour l'administration de médicaments ou gènes à des fins thérapeutiques. L'agent thérapeutique est attaché aux NPs d'or qui jouent le rôle de nano-cargos à travers le corps humain. Une fois à l'emplacement voulu, les agents actifs sont détachés et libérés par un chauffage contrôlé des NPs sous l'effet d'une excitation laser externe^{167–169}. Ainsi, dans ce type d'applications, les NPs plasmoniques ont deux rôles distincts : servir de nano-cargos et de nano-sources de chaleur. Cette approche permet un contrôle spatio-temporel de la délivrance du principe actif sans précédent. La thermoplasmonique a été également utilisée dans des domaines tels que la nano-chimie^{170,171,172}, l'imagerie photoacoustique^{173,174} ou encore l'opto-fluidique^{175,176}.

Chapitre I.3 : Des nanomatériaux à conversion de spin aux nanocomposites commutables

Ce travail de thèse étant focalisé sur la synthèse des nanomatériaux composites, photocommutables, nous allons maintenant présenter les principales voies de synthèses suivies pour l'élaboration de nanoparticules à conversion de spin. Ceci permettra d'affiner les stratégies d'élaboration des nanocomposites en nous basant sur les approches connues et les conditions de synthèse des composantes métalliques et moléculaires.

I.3.1. Synthèse de nanomatériaux à conversion de spin

Il existe de nombreuses familles de composés à conversion de spin de dimensionnalités variables : des objets discrets 0D aux réseaux de coordination tri-dimensionnels. Cependant, peu de ces composés ont été étudiés à l'échelle nanométrique. Ces études sont principalement centrées sur la famille des polymères de coordination 1D Fe(II)-triazole^{11,177,178} et $[\text{Fe}(\text{L})\text{bpy}]_n$ et sur les réseaux tridimensionnels dérivés des phases d'Hofmann¹⁷⁹⁻¹⁸². Citons également les systèmes commutables 3D analogues du bleu de Prusse¹⁸³. Les premières nanoparticules (NPs) à conversion de spin ont été synthétisées en 2004 par Létard et coll. par une voie de synthèse en micelles inverses¹⁸⁴. La technique de synthèse en milieu micellaire a été utilisée avec succès pour confiner la croissance du matériau moléculaire et ainsi contrôler la taille des particules. Depuis, d'autres méthodes de synthèse, avec des matrices rigides ou souples, ont été utilisées, pour optimiser la dispersion en taille des nanoparticules. L'objectif principal est de promouvoir la formation des structures à conversion de spin dans des micro- ou nano-réacteurs. Ce chapitre reprend les différentes approches de mise en forme, avec des matrices rigides, souples ou sans matrice, répertoriées par Salmon et Catala dans leur revue « Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials » récemment publiée¹⁰.

I.3.1.1. Technique de mise en forme utilisant une matrice rigide

Les matrices rigides, comme la silice mésoporeuse¹⁸⁵, les perles de polysaccharide^{186,187} ou de résine échangeuse de cations ou encore les tubes anodisés en alumine^{188,189} (Figure I.23), ont été utilisées afin de bénéficier de la préformation homogène des nano-réacteurs. Ces méthodes ont été largement appliquées à la synthèse de nanoparticules très monodisperses des analogues de Bleu de Prusse (PBA). Cependant, cette technique peut être difficile à contrôler. En effet, une des difficultés majeures est d'assurer la diffusion des réactifs dans les pores, de façon à confiner le matériau à l'intérieur de la structure mésoporeuse en évitant toute réaction-précipitation à l'extérieur. Une des stratégies suivies a été de fonctionnaliser la surface intérieure des pores par des ligands ou des centres métalliques. Une

autre technique, moins courante, a consisté à faire précipiter le matériau à CS à l'intérieur des pores en ajustant le volume d'eau (~ 80 % du volume de porosité) et à immerger le système dans un solvant apolaire non miscible tel que l'hexane¹⁹⁰.

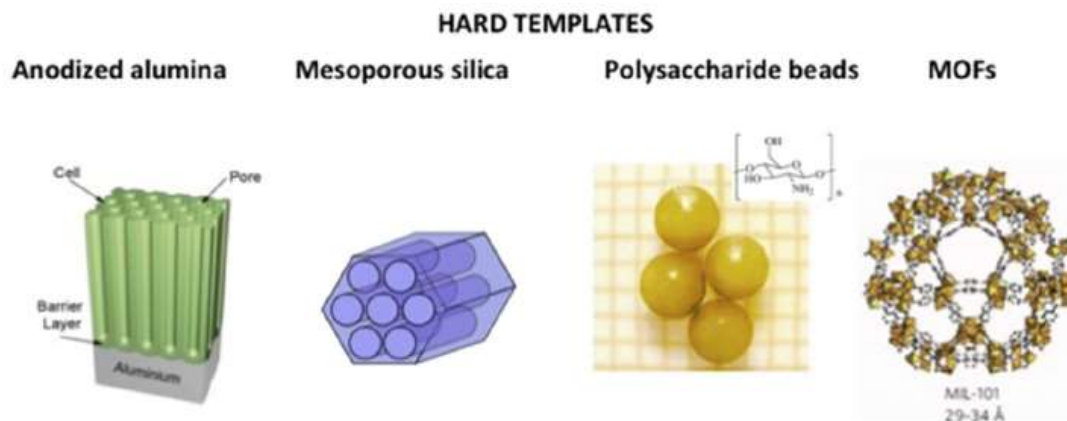


Figure I.23 : Représentation schématique de matrices rigides pouvant être utilisées pour contrôler la croissance des NPs à TS (tirée de la revue de Salmon et Catala¹⁰).

En ce qui concerne les matériaux à CS, des NPs autour de 2,5 – 5 nm ont été obtenues pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à l'intérieur d'un xérogel de silice en ajoutant une solution aqueuse du complexe préalablement formé dans une solution d'alkoxysilane/méthanol à pH = 5. Le tout est ensuite laissé au repos, puis séché en conditions douces dans différents types de contenants (tube à essai ou boîte de Petri) afin de contrôler leurs formes (films, disques ou monolithes)¹⁹¹. Ce procédé permet d'obtenir des composés avec une bonne cristallinité mais une oxydation partielle de Fe(II) en Fe(III) a été observée.

Le développement des procédés sol-gel assistés par tensioactif a permis d'obtenir des matrices de silice mésoporeuses avec une porosité bien calibrée et organisée permettant une large gamme de structuration et de mise en forme. Cela a permis d'obtenir des NPs de 5 nm de $\text{Rb}_{0,5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,82}$ par exemple¹⁸⁵. Les préformes de silice ont aussi été utilisées pour confiner des NPs de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et ont permis d'obtenir des particules sphériques de 3 nm¹⁹². L'utilisation de MCM-1 (Mobile Crystalline Material : arrangement cylindrique de pores dans une structure hexagonale) avec des pores de 2 à 2,7 nm de diamètre a également permis de faire croître des chaînes polymériques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ainsi que $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ dans les pores cylindriques. Cette stratégie a mené à la cristallisation de NPs cylindriques d'environ 2 nm sans signe d'oxydation¹⁹³. D'autres matrices nanoporeuses peuvent être envisagées pour obtenir des NPs inférieures à 2 nm, tel que cela a été décrit pour les MOFs (Metal Organic Framework)¹⁹⁴.

Les matrices rigides à base de polysaccharides ont été aussi utilisées (perles de chitosane et d'alginate), avec succès, pour la synthèse de composés 3D de $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (M = Pt, Pd, Ni) ou encore de PBA^{186,187}. Pour cela, la technique de greffage de groupement NH_3 ou COOH a été utilisée, ces groupements se coordonnant ensuite au Fe(II). Des étapes successives d'imprégnation ont alors été effectuées avec les trois précurseurs (sel de fer, pyrazine et sel de tétracyanométallate) et optimisées

pour s'assurer que la précipitation a bien lieu et uniquement dans les pores. Cependant, cette méthode ne peut pas être simplement transposée d'un composé à l'autre car le ratio entre les métaux M/Fe est fortement dépendant de la force des liaisons M – CN – Fe ; une coordination incomplète se produit pour M = Pt et Pd alors que pour M = Ni, le ratio obtenu est celui souhaité Ni/Fe = 1. La croissance du réseau 3D nécessite, quant à elle, l'utilisation de solvants, à basse température ou à forte concentration de précurseurs, et n'est pas triviale. Les matrices à base de polysaccharides ont l'avantage de pouvoir être redispersées dans un solvant, ce qui n'est pas le cas de toutes les matrices rigides (par exemple, les matrices à base d'oxydes nécessitent l'utilisation de base forte ou de HF pour extraire les NPs).

Par ailleurs, des billes de résine styrène-divinylbenzène échangeuses de cations ont permis d'obtenir des nanobâtonnets de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à leur périphérie¹⁹⁵, par imprégnations successives des précurseurs. Tout d'abord, le Fe^{2+} présent en solution s'échange sur la résine et conduit à l'apparition de sites de nucléation. Le transfert des billes dans une solution de 1,2,4-triazole, conduit ensuite à la formation des nanobâtonnets, qui se développent le long de la direction verticale de la surface de la résine.

Ces techniques de matrices rigides ont principalement mené à l'obtention de NPs sphériques malgré les formes cylindriques de la plupart des pores de silice. Cependant, des nanofils ou nanotubes ont été obtenus par l'utilisation de tubes anodisés en alumine et électrodéposition^{189,196}.

Ces méthodes de mise en forme par l'utilisation de matrices rigides ne sont généralement pas simples et conduisent à des rendements très faibles de nanocomposites très dilués dans leur environnement et par conséquent difficiles à caractériser. De plus, les NPs obtenues sont insérées dans la matrice et il n'est généralement pas possible de dissoudre celle-ci pour isoler le nanomatériau. Or, cette matrice influe de façon non négligeable sur la coopérativité du système, les températures de conversion mais aussi sur la complétude du phénomène de conversion de spin. Il est donc bon de rappeler que ces techniques mènent à des composites dans lesquels aux effets de taille s'ajoutent les effets de matrice et d'interface. Ceux-ci peuvent être bénéfiques (ou non) sur la conversion de spin du matériau final.

I.3.1.2. Technique de mise en forme utilisant une matrice souple

De nombreuses techniques existent pour contrôler la nucléation et la croissance en utilisant des nanostructures auto-assemblées basées sur l'utilisation de tensioactifs ou de polymères (Figure I.24), ceux-ci conférant des bassins de nucléation-croissance de taille nanométrique permettant donc le contrôle de la taille des NPs formées. En 1982, Boutonnet et coll. ont rapporté les premières synthèses micellaires en préparant une dispersion colloïdale de particules métalliques par microémulsion¹⁹⁷. Puis en 1993, Pileni a publié une étude plus approfondie sur le sujet notamment sur l'importance du ratio eau/tensioactif appelé ω ¹⁹⁸. Cette technique est décrite comme étant une microémulsion inverse d'eau dans de l'huile, une microémulsion étant « une dispersion transparente, thermodynamiquement stable

de deux liquides non miscibles contenant la quantité appropriée de tensioactifs » (J. H. Schulman, 1959). Dans la phase micellaire inverse, on trouve donc de très petites gouttelettes d'eau, stabilisées par des molécules de tensioactif et donc physiquement séparées par la phase huileuse. Ces petites gouttelettes d'eau agissent alors comme des nanoréacteurs au sein desquels la réaction a lieu et c'est en contrôlant la taille de ces nanoréacteurs qu'on peut contrôler la taille des particules finales. Ce contrôle s'effectue en jouant sur le ratio ω . L'approche micellaire est actuellement la plus développée pour la fabrication de composés à conversion de spin à l'échelle nanométrique.

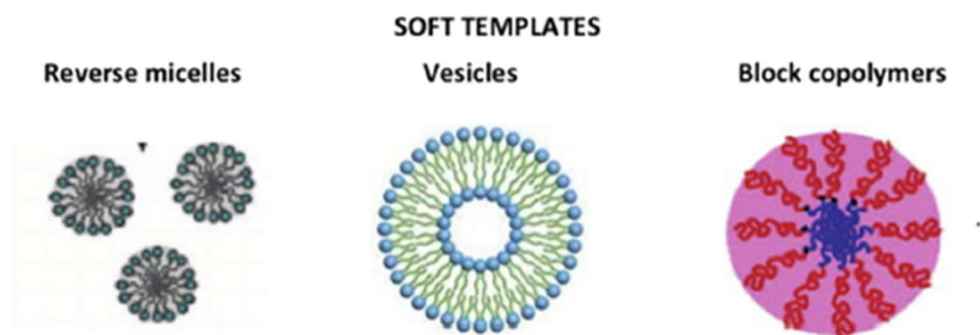


Figure I.24 : Représentation schématique de matrices souples pouvant être utilisées pour contrôler la croissance des NPs à TS (tirée de la revue de Salmon et Catala¹⁰).

Cette méthode de synthèse a été appliquée à des réseaux de coordination de PBA et est également parfaitement adaptée à la préparation de matériaux à CS. Ainsi la synthèse consiste à dissoudre les précurseurs séparément dans l'eau, le tensioactif est, quant à lui dissous dans un solvant apolaire tel qu'un alcane par exemple. Les deux solutions de réactifs sont alors mélangées séparément avec une solution de tensioactif sous forte agitation, pour créer les micelles de réactifs. Enfin, les deux microémulsions de chaque réactif sont mélangées, sous forte agitation afin de permettre un bon échange entre les micelles. Cette technique a permis d'obtenir des NPs des polymères de Fe(II)-triazole monodimensionnels^{199–202} ou des structures Hofmann de $\{\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$)^{203,204}. Des particules rhomboédriques de $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ de 150 à 200 nm de large ont également été obtenues²⁰⁵ et ont montré une plus grande coopérativité par rapport au matériau massif. Cette amélioration a été principalement attribuée à une meilleure cristallinité.

Un des paramètres critiques de cette technique est la concentration des réactifs. En effet, ce paramètre peut influencer la taille des particules obtenues d'une part et la stabilité colloïdale de la microémulsion d'autre part. Une concentration en réactif élevée permet généralement d'obtenir des particules de plus petites tailles mais favorise également la floculation pouvant *a posteriori* modifier les propriétés de CS des NPs obtenues. La concentration ne doit donc pas être augmentée au-delà d'un certain seuil, qui est composé-dépendant. Le meilleur moyen de vérifier que l'intégrité et la morphologie des NPs obtenues n'ont pas été impactées, est de les caractériser par MET (Microscopie Electronique à Transmission), DLS (Dynamic Light Scattering), ou encore EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la synthèse par voie micellaire de NPs à conversion de spin avec une attention particulière portée à la famille des triazoles présentant des effets mémoire proches de la température ambiante. Des nanoparticules du μm à 30 nm et de différentes formes du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{BF}_4^-$)^{113,200,206-210} ont été synthétisées par le groupe de J.-F. Létard en faisant varier le rapport massique tensioactif/eau (avec le Lauropal ou le Tergitol NP9 comme tensioactifs). Le groupe d'A. Bousseksou, en utilisant l'AOT comme tensioactif, a obtenu des nanoparticules de 4 nm²¹¹ ou 10 nm²¹² de diamètre du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{Tos})_2$, qui présentent les propriétés de conversion de spin proches de la température ambiante^{213,214}. Chen et coll. ont quant à eux obtenu des nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{doe})_2$ montrant des propriétés de conversion proche de la température ambiante en utilisant du SDS (sodium dodecyl sulfate)²¹⁵. Un des composés les plus étudiés est le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pour lequel des particules de 1000 nm à 10 nm sont obtenues. En utilisant le Tergitol NP9 comme tensio-actif et phase continue, des particules de 30 à 1000 nm ont ainsi été obtenues de façon quasi continue en faisant varier les temps et température de réaction²⁰². Le groupe d'E. Coronado, rapporte en 2007 la synthèse de nanoparticules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ d'environ 10 nm de diamètre avec un mélange AOT/ H_2O /octane¹⁹⁹ (avec AOT : bis-(2-ethylhexylsulfusuccinate) de sodium) en présence d'acide béhénique. Ce protocole, revisité par l'équipe de Roubeau, a permis d'obtenir des bâtonnets de $100 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$ ²¹⁶. En parallèle, l'équipe de Pillet a synthétisé des nanoparticules de ce même composé de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ grâce à l'utilisation d'une autre micro-émulsion : tensioactif non-ionique polyéthoxylé KBE₄ – décane – eau²¹⁷.

Cette méthode de synthèse en micelle inverse offre donc un bon contrôle de la taille des particules, avec parfois la difficulté de s'affranchir du tensioactif à la fin de la synthèse. Elle reste une méthode largement répandue.

Une autre technique de mise en forme a été développée récemment, utilisant également une synthèse micellaire mais en remplaçant le tensioactif par un copolymère à blocs (BCPs). Ce copolymère est constitué de blocs hydrophiles et de blocs hydrophobes. Dans un solvant aqueux par exemple, la partie hydrophobe sert à créer des nano-réacteurs et à encapsuler les composés apolaires. Les avantages de cette méthode sont que l'on peut utiliser des solvants autres que l'eau (donc applicables à des réactifs et produits neutres), que la taille des nano-réacteurs est contrôlée par le ratio entre les blocs, que la dispersion en taille des NPs obtenues est très faible et enfin que la solution colloïdale obtenue peut être facilement traitée par évaporation lente du solvant. Tout ceci, rend possible la structuration des NPs ou la mise en forme de films. Seulement quelques exemples ont été reportés jusqu'ici, notamment un montrant la synthèse de NPs de 50 nm de $[\text{Fe}(\text{L})(\text{bipy})]_n$ (avec $\text{L} = 1,2\text{-phenylenebis(imino-methyidyne)bis(2,4-pentanedionato)(2-)}$ et $\text{bipy} = 4,4'\text{-bipyridine}$)¹⁸¹.

Enfin, une technique de mise en forme par co-précipitation assistée par polymère est également souvent utilisée. Le polymère est choisi de façon à interagir avec les particules à travers les liaisons

hydrogène, de coordination ou les interactions électrostatiques pour aider au contrôle de la nucléation et limiter efficacement l'aggrégation des particules en produisant une stabilisation stérique ou électrostérique. Le ratio polymère/précurseurs permet de contrôler la taille des particules et évite les agrégations secondaires ou la réorganisation. Ainsi, la polyvinylpyrrolidone (PVP) a été utilisée de façon efficace pour stabiliser des NPs d'octacyanométallates (sphériques²¹⁸ ou nanobâtonnets²¹⁹) et des sphères ou cubes de PBA à base de CoFe de 3 à 50 nm.

Pour chacune de ces techniques, il faut bien garder à l'esprit que les nanoparticules synthétisées peuvent être polluées par la présence de tensio-actifs résiduels, soit parce qu'ils sont chargés et incorporés dans la composition finale (AOT), soit parce qu'ils sont difficiles à éliminer en fin de synthèse (Tergitol). De plus, comme pour la voie utilisant une matrice rigide, les NPs ne sont pas toujours extractibles de leur matrice (exemple des copolymères à bloc). Des effets de matrices peuvent alors être présents et influencer les propriétés finales des NPs synthétisées allant jusqu'à la suppression complète du phénomène de CS²²⁰. Tout cela justifie l'exploration de procédés n'utilisant pas de matrice.

I.3.1.3. Techniques de mise en forme sans matrice : approche directe

S'affranchir de l'utilisation de matrices, et donc de nanoréacteurs, pour la synthèse de nanoparticules fait face au problème du contrôle de la taille et de la morphologie des particules formées. Cette approche a été décrite pour la synthèse de NPs de PBA mais reste peu mise en œuvre pour les composés à conversion de spin¹⁸³. La synthèse directe, consistant à mélanger simplement les deux solutions de réactifs sous agitation sans ajout de tensioactifs, de macromolécules polymères ou autres, peut permettre d'obtenir des NPs en faisant varier simplement la concentration et la température pour moduler les processus de germination-croissance. Par exemple, différentes tailles de nanoparticules des complexes mononucléaires $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{NCS})_2$ (avec Phen : 1,10-Phenanthroline) ont été synthétisées par addition d'une solution concentrée (voire saturée) du composé dans un non-solvant, en jouant sur la température et en présence d'un polymère^{221,222}. Par ailleurs, le complexe $[\text{Fe}\{(\text{Htrz})_2(\text{trz})\}_{0.9}(\text{NH}_2\text{-trz})_{0.3}](\text{BF}_4)_{1.1}$ obtenu par méthode de précipitation en milieu concentré, permet d'obtenir des NPs d'environ 20 nm mais sans morphologie particulière²²³. Ces NPs montrent toujours une hystérèse thermique, autour de 335 K, mais très étroite (<10 K). Une autre technique de synthèse basée sur la préparation d'oligomères relativement stables de Fe(II)-triazole dans du chloroforme, en l'absence de polymère et dans du chloroforme a également été reportée. Ce traitement spécifique permet d'obtenir des micro-cristaux, des gels mais aussi des NPs²¹³. De façon générale, cette méthode ne permet pas un réel contrôle de la taille et de la morphologie des particules et les résultats obtenus dépendent fortement de la nature du composé mis en œuvre.

La microfluidique, utilisée pour la synthèse de nanoparticules métalliques ou inorganiques, a été transposée à l'élaboration des nanoparticules à CS²²⁴ dans le groupe Molécules et Matériaux

Commutables (ICMCB). Des gouttelettes micrométriques d'eau contenant les réactifs sont formées dans le réacteur *via* l'injection d'un flux d'huile interceptant un flux de réactifs en phase aqueuse. Le mélange des réactifs dans les gouttelettes est favorisé par le flux d'huile minérale qui les transporte. Des particules d'environ 50 nm du composé poreux tridimensionnel $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ et d'un dérivé de bleu de Prusse ont été isolées^{225,226}. Bien que n'utilisant pas de tensioactifs, l'huile utilisée pour isoler et transporter les gouttelettes doit être éliminée en fin de processus par des lavages successifs pour obtenir les particules non polluées. Afin de s'affranchir totalement de fluide porteur à éliminer *a posteriori*, des méthodes de chimie en flux continu voient le jour. C'est le cas de la millifluidique, où les réactions ont lieu dans des canaux millimétriques. Des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ entre 0,7 et 1 μm possédant des propriétés similaires au matériau obtenu par co-précipitation ont été obtenues²²⁷. Cette méthode, optimisée en termes de temps de réaction et couplée à des fluides supercritiques a été développée à l'ICMCB pour la synthèse en une étape (de l'injection des réactifs à la poudre sèche) de particules de ce composé d'environ 100 nm²²⁸.

Une autre méthode permettant de s'affranchir totalement de l'utilisation de tensio-actifs est le séchage par atomisation ou spray-drying. C'est un procédé rapide permettant de transformer une solution, émulsion ou suspension de nature aqueuse ou organique en une poudre sèche. La mise en œuvre du spray-drying (ou séchage par pulvérisation) pour divers matériaux de la famille des Fer-triazole²²⁹ a conduit à la formation de particules sphériques creuses de tailles micrométriques présentant des propriétés et phases différentes de celles observées habituellement : les transitions sont plus graduelles avec des hystérèses plus étroites et souvent décalées vers les basses températures.

Toutes ces études sur les nanoparticules ont mené à des discussions pour interpréter et comprendre l'influence de la réduction de taille sur les propriétés de transition^{180,230,231}, et sont rassemblées dans la revue de Molnar et coll.⁹. De manière générale, la coopérativité et les hystérèses thermiques sont maintenues jusqu'à des tailles de 50 nm. En dessous de 100 nm, la largeur d'hystérèse diminue, associée à un décalage des températures de transition vers les basses températures, ce décalage est accentué en dessous de 100 nm. En dessous de 50 nm, l'hystérèse a tendance à disparaître, signe de la perte de l'ordre à grande distance responsable de la coopérativité. Cependant, , une étude a montré la réapparition de l'hystérèse, de manière inattendue, pour des NPs de 2 nm^{232,233}. Ce phénomène a été modélisé par des effets élastiques de surface.

I.3.2. Vers les nanoparticules hybrides

Le développement des synthèses à l'échelle nanométrique a ouvert la voie à l'élaboration de nanoparticules hybrides. Nous allons principalement présenter celles combinant conversion de spin et particules métalliques plasmoniques. Pour rappel, l'objectif de tels nanohybrides est d'utiliser les propriétés de thermoplasmonique des nanoparticules métalliques pour amplifier la photocommutation et permettre ainsi de réduire l'énergie d'irradiation.

Les premières études ont rapporté la synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ enrobé d'une couche de silice. Le matériau résultant, noté SCO@SiO_2 (avec SCO pour spin crossover ou conversion de spin), a servi de plateforme de greffage pour des nanosphères d'or^{55,56}. Dans l'article de Suleimanov et coll.⁵⁶, deux systèmes hybrides différents ont été synthétisés, le premier avec des nanosphères de 2 nm, puis un second avec des nanosphères de 14 nm de diamètre (Figure I.25). Dans les deux cas, les propriétés de conversion de spin des matériaux hybrides sont conservées. En ce qui concerne la photocommutation, la comparaison des matériaux greffés, $\text{SCO@SiO}_2\text{@Au}$, et non greffés, SCO@SiO_2 , a montré une photocommutation complète des matériaux greffés avec une énergie laser quatre fois inférieure à celle nécessaire pour la photocommutation des nanomatériaux non greffés.

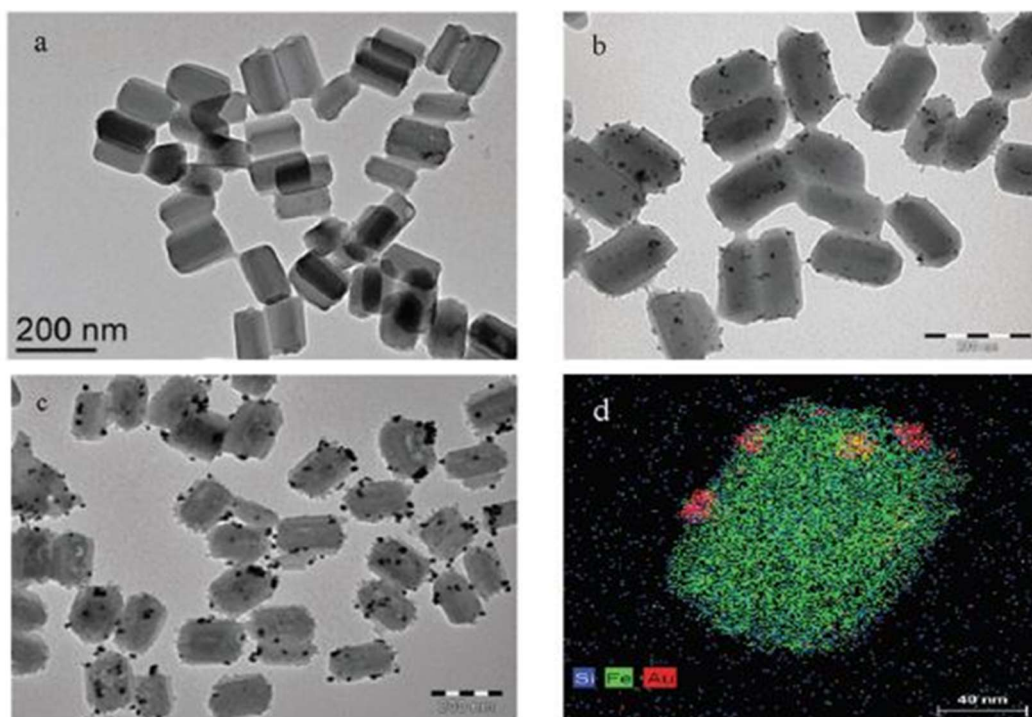


Figure I.25 : Images MET de nanoparticules de a. SCO@SiO_2 b. $\text{SCO@SiO}_2\text{@Au}$ (nanosphères d'or de 2 nm de diamètre) c. $\text{SCO@SiO}_2\text{@Au}$ (nanosphères d'or de 14 nm de diamètre) et d. Cartographie STEM-EDX de l'échantillon $\text{SCO@SiO}_2\text{@Au}$ (14 nm), code couleur : Fe en vert, Au en rouge et Si en bleu⁵⁶.

Plus récemment, dans le groupe *Molécules et Matériaux Commutables* de l'ICMCB, des nanomatériaux hybrides Au@SCO avec des nanosphères d'or de diamètre de 4, 10 et 45 nm comme présenté sur la Figure I.26, ont été synthétisées sans avoir recours à une couche de silice pour greffer les

nanoparticules d'or sur le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)^{57}$. En s'affranchissant de la couche de silice, l'objectif était d'accroître la diffusion de chaleur des NPs métalliques vers la particule SCO par rapport aux particules avec silice. Malheureusement, les quantités de matériaux hybrides obtenues ne permettaient pas de caractériser les propriétés magnétiques et photomagnétiques de ces derniers.

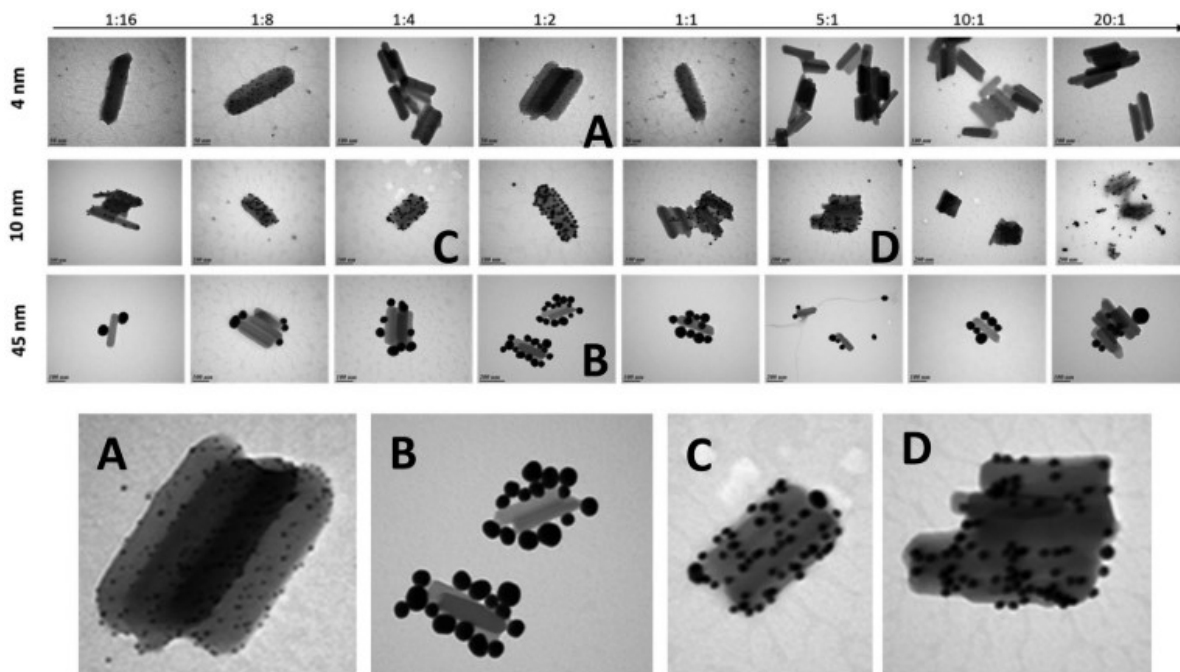


Figure I.26 : Images MET de nanohybrides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@AuNPs$ présentées en fonction du rapport de concentration de l'or par rapport à la concentration du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (de 1:16 à 20:1) et de la taille des particules d'or (4, 10 et 45 nm de diamètre). A, B, C et D⁵⁷.

En parallèle du travail effectué durant la présente thèse, en 2019, l'équipe de Coronado a publié la synthèse de nanocomposites $Au@SCO$ d'un diamètre total de 19 nm²³⁴, composés de nanosphères d'or de 12 nm de diamètre enrobées d'une couche d'environ 3,6 nm de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ils ont déposé ensuite ces nanocomposites sur un dispositif électronique constitué d'électrodes interdigitées afin de mesurer la dépendance en température du transport de charge. Ces mesures ont montré que les nanocomposites $Au@SCO$ conservaient une hystérèse bien définie, abrupte et reproductible.

Signalons également le dépôt de films à conversion de spin sur un réseau lithographié de plots d'or sur une surface, montrant une variation de 2 nm de la bande plasmon de l'or en fonction de l'état de spin du matériau à conversion de spin^{235,236}.

Pour finir, Li et coll. ont, quant à eux, travaillé sur la synthèse d'un nanocomposite un peu différent de ceux présentés précédemment, noté $AgNWs@SCO$ ²³⁷, constitué de nanofils d'argent (AgNWs) enrobés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Leur approche a consisté à faire croître le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ directement sur les nanofils d'argent. La taille et la morphologie des NPs à CS étaient contrôlées en ajustant la quantité de sel de Fe ajoutée à la réaction (Figure I.27). Les propriétés

magnétiques des nanocomposites obtenus étaient proches de celles du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisé dans des conditions similaires, montrant une hystérèse de 50 K de large. Ces nanocomposites ont ensuite été transférés par pressage à chaud sur des substrats flexibles de PET (Polyéthylène Téréphtalate) pour vérifier la conductivité du système. La conductivité obtenue pour leur système était alors similaire à celle des AgNWs seuls indiquant que le nanocomposite de AgNWs@SCO devrait également posséder une bonne conductivité, ouvrant de nombreuses perspectives d'applications.

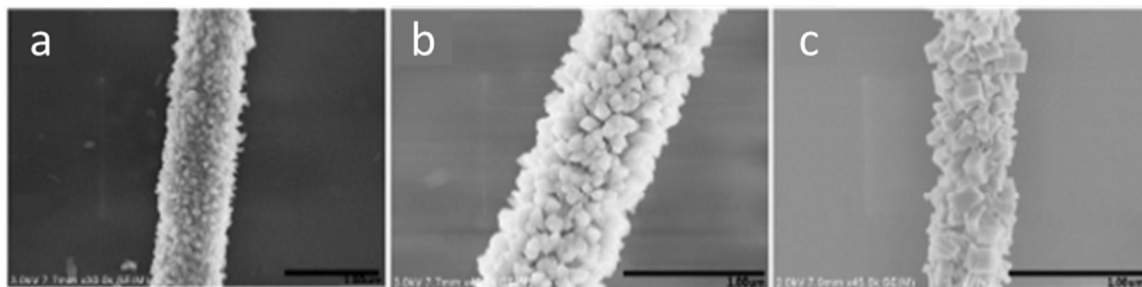


Figure I.27 : Images MEB de AgNWs@SCO de deux composés synthétisés différemment (a et b composé 1 et c composé 2) avec différentes quantités de précurseurs a. $n(\text{FeII}) = 0,20 \text{ mmol}$ b. $n(\text{FeII}) = 0,30 \text{ mmol}$ et c. $n(\text{FeII}) = 0,10 \text{ mmol}$ ²³⁷.

Chapitre I.4 : Stratégie de la thèse

Dans un premier temps, rappelons brièvement les objectifs de ce travail de thèse qui concernent la photocommutation par effet photo-thermique de matériaux à conversion de spin. Nous visons la création de nouveaux matériaux, plus petits et moins énergivores, pour des dispositifs électroniques plus performants. L'augmentation de la vitesse de photocommutation nécessite la synthèse de particules à conversion de spin de taille nanométrique. Pour optimiser l'effet photo-thermique, ces nano-objets seront associés à des nanoparticules métalliques faisant office de médiateurs d'hyperthermie. Pour cela, nous développerons des architectures visant à optimiser l'interface (et donc la diffusion de chaleur) entre les nanoparticules métalliques et les particules à CS afin de réduire l'énergie nécessaire à la photocommutation.

La stratégie développée durant ce travail de thèse pour répondre à ces deux objectifs peut alors être décrite en trois axes principaux :

- ❖ Le premier axe s'est porté sur le **choix du matériau à conversion de spin** à étudier.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent I.3, la famille des Fe(II)-triazole a l'avantage d'avoir été très largement étudiée, notamment dans le groupe Molécules et Matériaux Commutables. Dans cette famille, le phénomène de conversion de spin s'accompagne d'un changement de couleur, ou thermochromisme, qui est un réel atout pour le suivi optique de la commutation. De plus, ces composés présentent des propriétés de conversion de spin très intéressantes avec, dans la plupart des cas, des transitions abruptes avec hystérèse. En changeant le ligand ou le contre-ion, il est ainsi possible de moduler les propriétés de conversion de spin afin de centrer l'hystérèse autour de la température ambiante, ce qui en fait donc une famille de choix pour notre étude. Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux nanoparticules de ces matériaux, dont la synthèse sera exposée plus en détail dans le chapitre 1 de la partie 2.

Nous avons choisi de commencer cette/notre étude par le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, qui nous sert de référence (chapitre 2 de la partie 2) car il a été particulièrement bien décrit à l'échelle nanométrique et présente une transition autour de 90 °C. Comme nous souhaitons optimiser le transfert de chaleur de la composante plasmonique vers la composante à conversion de spin, nous visons une synthèse sans interfaces ni tensio-actifs résiduels. Pour cela, nous explorerons la synthèse par voie directe de NPs à conversion de spin ainsi que l'effet de la dilution sur les propriétés obtenues.

- ❖ Le second axe de notre stratégie s'est focalisé sur **l'architecture du nanocomposite** formé à partir de composé à CS et de nanoparticules métallique.

Pour optimiser l'interface entre les nanoparticules métalliques agissant comme des nano-radiateurs et le matériau à conversion de spin nous avons choisi d'intégrer les nano-radiateurs au sein même des

composés à CS adoptant ainsi une architecture cœur-coquille. Les précédents travaux présentés en I.3.1.3, ont montré que des nanosphères d'or pouvaient être greffées à la surface des nanoparticules à conversion de spin (SCO@Au). Néanmoins, ces systèmes présentent quelques inconvénients diminuant l'efficacité du chauffage des nanoparticules d'or. En effet, les nanosphères d'or greffées en surface du matériau, la majorité de la chaleur produite par ces particules est dissipée dans le milieu environnant. Ainsi l'architecture choisie pour les nanocomposites de nos travaux, permettant de répondre à ces inconvénients, consiste à enrober la nanoparticule d'or par le matériau à conversion de spin (Au@SCO), sans utilisation d'une interface de silice. Cette architecture permettra alors un contact direct de la nanoparticule d'or avec le matériau à conversion de spin et donc un transfert de chaleur direct, sans perte.

- ❖ Le troisième axe de notre stratégie repose sur le choix de la **morphologie de la nanoparticule d'or**.

En effet, les nanosphères d'or possèdent une bande d'absorption dans la même région que le matériau à conversion de spin dans l'état bas spin (autour de 500 nm), une irradiation laser à cette longueur d'onde sera par conséquent partiellement absorbée par le matériau à CS et donc l'effet de chauffage en sera limité (Figure I.28, courbe rouge). Or, nous avons vu qu'en faisant varier le rapport d'aspect de ces nanoparticules métalliques, nous pouvions accroître considérablement l'effet d'échauffement pour une même quantité d'énergie délivrée au système, tout en décalant la longueur d'onde d'absorption vers le proche infra-rouge. Ainsi, les nanoparticules choisies pour compléter cette architecture cœur-coquille sont des nanobâtonnets d'or, AuNRs. Ces nanobâtonnets d'or, particulièrement intéressants du point de vue de leurs propriétés de SPR comme nous avons pu le voir dans le I.2.3, possède une bande d'absorption principale autour de 800 nm (Figure I.28, courbe bleue).

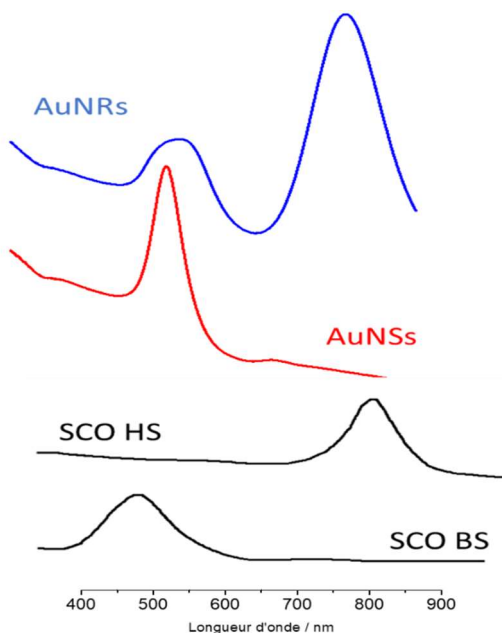


Figure I.28 : Profil des spectres UV-visible du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'état BS et HS comparés à ceux des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre et des nanobâtonnets d'or de 60 nm de long.

La démarche pour obtenir de tels nanocomposites Au@SCO, mise en œuvre dans un premier temps pour le matériau hybride Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), sera présentée dans le chapitre II.3.

Cette stratégie sera poursuivie en étudiant également différentes compositions de la coquille à conversion de spin (partie III). Cette partie vise à étendre l'étude réalisée pour le nanocomposite Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (partie II.3) en explorant de nouveaux composés à conversion de spin, l'objectif étant d'obtenir des nanocomposites Au@SCO montrant une hystérèse autour de la température ambiante. De plus, une étude sur la coopérativité au sein du complexe à conversion de spin sera réalisée par la substitution d'une partie du Fe(II) du complexe par du Zn.

Bien entendu, d'autres nanocomposites peuvent également être envisagées. Nous présenterons quelques ouvertures possibles vers d'autres architectures, morphologies et compositions du cœur métallique.

Bibliographie

- ¹ H. Bethe, *Ann. Phys.* **3**, 133 (1929).
- ² L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, (1932).
- ³ L. Pauling, *Nat. Chem. Bond*, edited by Oxford University Press, 2nd edition (London, 1940), p. 32.
- ⁴ L. Cambi and L. Szeg, *Ber Deutsch Chem Ges* **64**, 167 (1931).
- ⁵ L. Cambi and L. Malatesta, *Ber Deutsch Chem Ges* **70**, 2067 (1937).
- ⁶ J. S. Griffith and L. E. Orgel., *Chem. Soc. Rev.* **11**, 381 (1957).
- ⁷ M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, edited by John Wiley & Sons (2013).
- ⁸ P. Gütllich and H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, Springer (2004), pp. 1–47.
- ⁹ G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi and A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **30**, 1 (2017).
- ¹⁰ L. Salmon and L. Catala, *Comptes Rendus Chim.* **21**, 1 (2018).
- ¹¹ O. Roubeau, *Chem. - A Eur. J.* **18**, 15230 (2012).
- ¹² M.A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4119 (2011).
- ¹³ A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, Springer (2004), pp. 155–198.
- ¹⁴ E. König and K. Madeja, *Chem. Commun.* **61** (1966).
- ¹⁵ P. Guionneau, *Dalt. Trans.* **43**, 382 (2014).
- ¹⁶ O. Kahn and C.J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).
- ¹⁷ E. Coronado, M. Giménez-Marqués, G. Mínguez Espallargas, F. Rey and I.J. Vitórica-Yrezábal, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15986 (2013).
- ¹⁸ M.D. Manrique-Juárez, F. Mathieu, A. Laborde, S. Rat, V. Shalabaeva, P. Demont, O. Thomas, L. Salmon, T. Leichle, L. Nicu, G. Molnár and A. Bousseksou, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1 (2018).
- ¹⁹ E. Collet and P. Guionneau, *Comptes Rendus Chim.* **21**, 1 (2018).
- ²⁰ Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon and J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **38**, 4663 (1999).
- ²¹ B. Weber, C. Carbonera, C. Desplanches and J.-F. Létard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **10**, 1589 (2008).
- ²² N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka and J.P. Tuchagues, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9304 (2009).
- ²³ D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.M. Savariault, F. Varret and J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **33**, 271 (1994).
- ²⁴ H. Watanabe, K. Tanaka, N. Bréfuel, H. Cailleau, J.-F. Létard, S. Ravy, P. Fertey, M. Nishino, S. Miyashita and E. Collet, *Phys. Rev. B* **93**, 014419 (2016).
- ²⁵ N. Bréfuel, E. Collet, H. Watanabe, M. Kojima, N. Matsumoto, L. Toupet, K. Tanaka and J.-P. Tuchagues, *Chem. - A Eur. J.* **16**, 14060 (2010).
- ²⁶ Miguel Paez-Espejo, M. Sy and K. Boukheddaden, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3202 (2016).
- ²⁷ M. Griffin, S. Shakespeare, H.J. Shepherd, C.J. Harding, J.-F. Létard, C. Desplanches, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, A.K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A.D. Naik, H. Müller-Bunz, and G.G.

- Morgan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 896 (2011).
- ²⁸ K. Bhar, S. Khan, J.S. Costa, J. Ribas, O. Roubeau, P. Mitra and B.K. Ghosh, *Angew. Chem Int. Ed.* **51**, 2142 (2012).
- ²⁹ A.J. Fitzpatrick, E. Trzop, H. Müller-Bunz, M.M. Dîrtu, Y. Garcia, E. Collet and G.G. Morgan, *Chem. Commun.* **51**, 17540 (2015).
- ³⁰ K.D. Murnaghan, C. Carbonera, L. Toupet, M. Griffin, M.M. Dîrtu, C. Desplanches, Y. Garcia, E. Collet, J.-F. Létard and G.G. Morgan, *Chem. - A Eur. J.* **20**, 5613 (2014).
- ³¹ E. Trzop, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, L. Toupet, G. Molnar, A. Bousseksou, A.B. Gaspar, J.A. Real, and E. Collet, *J. Appl. Crystallogr.* **40**, 158 (2007).
- ³² H.J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau and G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5265 (2012).
- ³³ E. Milin, V. Patinec, S. Triki, E.-E. Bendeif, S. Pillet, M. Marchivie, G. Chastanet and K. Boukheddaden, *Inorg. Chem.* **55**, 11652 (2016).
- ³⁴ P. Guionneau, J.F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard and O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **9**, 985 (1999).
- ³⁵ C.P. Slichter and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
- ³⁶ A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J.P. Tuchagues, M.L. Boillot, K. Boukheddaden and F. Varret, *Eur. J. Phys. B* **13**, 451 (2000).
- ³⁷ P. Gülich, V. Ksenofontov and A.B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1811 (2005).
- ³⁸ E. Tailleur, M. Marchivie, J.P. Itié, P. Rosa, N. Daro and P. Guionneau, *Chem. - A Eur. J.* **24**, 14495 (2018).
- ³⁹ A.B. Gaspar, G. Molnár, A. Rotaru and H.J. Shepherd, *Comptes Rendus Chim.* **21**, 1 (2018).
- ⁴⁰ Philippe Guionneau and Eric Collet, in *Spin-Crossover Mater. Prop. Appl.* (2013), pp. 507–526.
- ⁴¹ Zarembowitch J, Roux C, Boillot M.L., Claude R, Itie J.P., Polian A and Bolte M, *Mol Cryst Liq Cryst* **34**, 247 (1993).
- ⁴² M.L. Boillot, C. Roux, J.P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **35**, 3975 (1996).
- ⁴³ S. Decurtins, P. Gülich, C.P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).
- ⁴⁴ W.G. Beattie, J.K., Sutin, N., Turner and H.D., Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2052 (1973).
- ⁴⁵ J.K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **32**, (1988).
- ⁴⁶ N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato and K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **31**, 486 (2002).
- ⁴⁷ E. Freysz, S. Montant, S. Létard and J.F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **394**, 318 (2004).
- ⁴⁸ S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.A. Real, J.J. McGarvey and A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4069 (2005).
- ⁴⁹ S. Cobo, D. Ostrovskii, S. Bonhommeau, L. Vendier, G. Molnár, L. Salmon, K. Tanaka and A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9019 (2008).
- ⁵⁰ O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, N. Daro, J.F. Létard and E. Freysz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3044 (2010).

- ⁵¹ E. Collet, L. Henry, L. Piñeiro-López, L. Toupet and J.A. Real, *Curr. Inorg. Chem.* **6**, 61 (2016).
- ⁵² M. Castro, O. Roubeau, L. Piñeiro-López, J.A. Real and J.A. Rodríguez-Velamazán, *J. Phys. Chem. C* **119**, 17334 (2015).
- ⁵³ O. Fouché, J. Degert, G. Jonusauskas, C. Baldé, C. Desplanches, J.F. Létard and E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **469**, 274 (2009).
- ⁵⁴ G. Gallé, D. Deldicque, J. Degert, T. Forestier, J.F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 041907 (2010).
- ⁵⁵ D. Qiu, L. Gu, X.L. Sun, D.H. Ren, Z.G. Gu and Z. Li, *RSC Adv.* **4**, 61313 (2014).
- ⁵⁶ I. Suleimanov, J. Sánchez Costa, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **50**, 13015 (2014).
- ⁵⁷ L. Moulet, N. Daro, S. Mornet, N. Vilar-Vidal, G. Chastanet and P. Guionneau, *Chem. Commun.* **52**, 13213 (2016).
- ⁵⁸ G. Gallé, C. Etrillard, J. Degert, F. Guillaume, J.-F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 063302 (2013).
- ⁵⁹ N.J. Halas, S. Lal, W.S. Chang, S. Link and P. Nordlander, *Chem. Rev.* **111**, 3913 (2011).
- ⁶⁰ K.M. Mayer and J.H. Hafner, *Chem. Rev.* **111**, 3828 (2011).
- ⁶¹ G. Yue, S. Su, N. Li, M. Shuai, X. Lai, D. Astruc and P. Zhao, *Coord. Chem. Rev.* **311**, 75 (2015).
- ⁶² R.H. Ritchie, *Phys. Rev.* **106**, 874 (1957).
- ⁶³ K. Kajikawa, in *Opt. Prop. Adv. Mater.*, edited by K.K. Aoyagi Y., Springer B (2013), pp. 67–92.
- ⁶⁴ K. Li, K. Wang, W. Qin, S. Deng, D. Li, J. Shi, Q. Huang and C. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4292 (2015).
- ⁶⁵ T. Song, L. Tang, L.H. Tan, X. Wang, N.S.R. Satyavolu, H. Xing, Z. Wang, J. Li, H. Liang and Y. Lu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 8114 (2015).
- ⁶⁶ S. Schlücker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4756 (2014).
- ⁶⁷ W.L. Barnes, A. Dereux and T.W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
- ⁶⁸ A. Sanchot, *Propriétés Optiques de Nanostructures Plasmoniques Auto-Assemblées: Vers La Plasmonique Moléculaire*, Université de Toulouse, 2011.
- ⁶⁹ K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- ⁷⁰ H. Chen, L. Shao, Q. Li and J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679 (2013).
- ⁷¹ E. Kretschmann, *Zeitschrift Für Phys.* **241**, 313 (1971).
- ⁷² G. Baffou and R. Quidant, *Laser Photonics Rev.* **7**, 1 (2012).
- ⁷³ S. Lal, S. Link and N.J. Halas, *Nat. Photonics* **1**, 641 (2007).
- ⁷⁴ N. Li, P. Zhao and D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1756 (2014).
- ⁷⁵ P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed and M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1578 (2008).
- ⁷⁶ J.M. Brockman, B.P. Nelson and R.M. Corn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 41 (2000).
- ⁷⁷ R. Quidant and C. Girard, *Laser Photonics Rev.* **2**, 47 (2008).
- ⁷⁸ H. Jans and Q. Huo, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2849 (2012).

- ⁷⁹ E.C. Dreaden, A.M. Alkilany, X. Huang, C.J. Murphy and M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740 (2012).
- ⁸⁰ X. Huang, S. Neretina and M.A. El-Sayed, *Adv. Mater.* **21**, 4880 (2009).
- ⁸¹ J. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A203**, 385 (1904).
- ⁸² G. Mie, *Spez. Kolloidaler Met. Ann. Der Phys.* **330**, 377 (1908).
- ⁸³ C.F. Bohren, D.R. Huffman, D.R. Bohren and H.C.F. Abd, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley (Wiley, New York, 1983).
- ⁸⁴ C. Girard and A. Dereux, *Phys. Rev. B* **49**, 11344 (1994).
- ⁸⁵ M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **34**, 257 (2001).
- ⁸⁶ H. Yockell-Lelièvre, F. Lussier and J.F. Masson, *J. Phys. Chem. C* **119**, 28577 (2015).
- ⁸⁷ M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*. **292**, 1897 (2001).
- ⁸⁸ R. Weissleder, *Nat. Biotechnol.* **19**, 316 (2001).
- ⁸⁹ A. Liu, G. Abbineni and C. Mao, *Adv. Mater.* **21**, 1001 (2009).
- ⁹⁰ Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim and S.E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 60 (2009).
- ⁹¹ M. Rycenga, C.M. Cogley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin and Y. Xia, *Chem. Rev.* **111**, 3669 (2011).
- ⁹² M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1857).
- ⁹³ J. Turkevich, P.C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
- ⁹⁴ G. Frens, J. Turkevich, J. Hillier and P.C. Stevenson, *Nat. Phys. Sci.* **241**, 20 (1973).
- ⁹⁵ O. Pluchery and M. Carriere, *Techniques de l'ingénieur*, (2011).
- ⁹⁶ K.C. Grabar, R.G. Freeman, M.B. Hommer and M.J. Natan, *Anal. Chem.* **67**, 735 (1995).
- ⁹⁷ K.R. Brown, D.G. Walter and M.J. Natan, *Chem. Mater.* **12**, 306 (2000).
- ⁹⁸ Q. Ruan, L. Shao, Y. Shu, J. Wang and H. Wu, *Adv. Opt. Mater.* **2**, 65 (2014).
- ⁹⁹ Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, and C.R.C. Wang, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661 (1997).
- ¹⁰⁰ N.R. Jana, L. Gearheart and C.J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4065 (2001).
- ¹⁰¹ C.J. Murphy and N.R. Jana, *Adv. Mater.* **14**, 80 (2002).
- ¹⁰² J. Gao, C.M. Bender and C.J. Murphy, *Langmuir* **19**, 9065 (2003).
- ¹⁰³ B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **15**, 1957 (2003).
- ¹⁰⁴ F. Kim, J.H. Song and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14316 (2002).
- ¹⁰⁵ B.M.I. van der Zande, M.R. Böhmer, L.G.J. Fokkink and C. Schönenberger, *Langmuir* **16**, 451 (2000).
- ¹⁰⁶ M.K. Corbierre, J. Beerens and R.B. Lennox, *Chem. Mater.* **17**, 5774 (2005).
- ¹⁰⁷ H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni and J. Wang, *Langmuir* **24**, 5233 (2008).
- ¹⁰⁸ B.E. Brinson, J.B. Lassiter, C.S. Levin, R. Bardhan, N. Mirin and N.J. Halas, *Langmuir* **24**, 14166 (2008).
- ¹⁰⁹ Y. Sun, Y. Sun, T. Zhang, G. Chen, F. Zhang, D. Liu, W. Cai, Y. Li, X. Yang and C. Li, *Nanoscale*

- 8, 10774 (2016).
- ¹¹⁰ L. Chen, F. Ji, Y. Xu, L. He, Y. Mi, F. Bao, B. Sun, X. Zhang and Q. Zhang, *Nano Lett.* **14**, 7201 (2014).
- ¹¹¹ Yuan H., Khoury G.H., Hwang H., Wilson C.M., Grant G.A. and Vo-Dinh T., *Nanotechnology* **23**, 161 (2012).
- ¹¹² C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R.A. Álvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos and L.M. Liz-Marzán, *Langmuir* **25**, 13894 (2009).
- ¹¹³ T. Forestier, *Synthèse de Nanoparticules à Transition de Spin En Milieu Confiné*, Université de Bordeaux, 2008.
- ¹¹⁴ L. Moulet, *Designs Rationnel et Exploratoire de Nanoparticules à Transition de Spin*, Université de Bordeaux, 2017.
- ¹¹⁵ R. Torres-Cavanillas, R. Sanchis-Gual, J. Dugay, M. Coronado-Puchau, Marc Giménez-Marqués and E. Coronado, *Adv. Mater.* **27**, 1900039 (2019).
- ¹¹⁶ H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-V (Hamburg, 1986).
- ¹¹⁷ M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet and S. Ravaine, *Gold Bull.* **41**, 195 (2008).
- ¹¹⁸ M.C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, 293 (2004).
- ¹¹⁹ E. Boisselier and D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1759 (2009).
- ¹²⁰ L. Dykman and N. Khlebtsov, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2256 (2012).
- ¹²¹ A.J. Mieszawska, W.J.M. Mulder, Z.A. Fayad and D.P. Cormode, *Mol. Pharm.* **10**, 831 (2013).
- ¹²² P. Yang, J. Zheng, Y. Xu, Q. Zhang and L. Jiang, *Adv. Mater.* **28**, 10508 (2016).
- ¹²³ J.A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N.J. Halas, V.N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets and F. Capasso, *Science* **328**, 1135 (2010).
- ¹²⁴ J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán and P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1870 (2005).
- ¹²⁵ M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney and L.M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783 (2008).
- ¹²⁶ A. Liu, G. Wang, F. Wang and Y. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **336**, 28 (2017).
- ¹²⁷ P.C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **86**, 3391 (1982).
- ¹²⁸ Z.S. Pillai and P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **108**, 945 (2004).
- ¹²⁹ X. Wu, P.L.. Redmond, H. Liu, Y. Chen, M. Steigerwald and L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9500 (2008).
- ¹³⁰ N.R. Jana, L. Gearheart and C.J. Murphy, *Chem. Commun.* **7**, 617 (2001).
- ¹³¹ Y. Sun and Y. Xia, *Science* **298**, 2176 (2002).
- ¹³² N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, L. Gearheart and C.J. Murphy, *Adv. Mater.* **13**, 1389 (2001).
- ¹³³ Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks and Y. Xia, *Chem. Mater.* **14**, 4736 (2002).
- ¹³⁴ B. Pietrobon, M. McEachran and V. Kitaev, *ACS Nano* **3**, 21 (2009).

- ¹³⁵ Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, L.P. Wen and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 11372 (2010).
- ¹³⁶ M.B. Cortie and A.M. McDonagh, *Chem. Rev.* **111**, 3713 (2011).
- ¹³⁷ H. Kang, J.T. Buchman, R.S. Rodriguez, H.L. Ring, J. He, K.C. Bantz and C.L. Haynes, *Chem. Rev.* **119**, 664 (2019).
- ¹³⁸ S. Volz, *Microscale and Nanoscale Heat Transfer*, Springer (Berlin, 2007).
- ¹³⁹ A.O. Govorov and H.H. Richardson, *Nano Today* **2**, 30 (2007).
- ¹⁴⁰ L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge (2006).
- ¹⁴¹ G. Baffou, C. Girard and R. Quidant, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1 (2010).
- ¹⁴² G. Baffou, R. Quidant and C. Girard, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 1 (2009).
- ¹⁴³ G. Baffou, E.B. Ureña, P. Berto, S. Monneret, R. Quidant and H. Rigneault, *Nanoscale* **6**, 8984 (2014).
- ¹⁴⁴ G. Baffou, J. Polleux, H. Rigneault and S. Monneret, *J. Phys. Chem. C* **118**, 4890 (2014).
- ¹⁴⁵ G. Baffou, M.P. Kreuzer, F. Kulzer and R. Quidant, *Opt. Express* **17**, 3291 (2009).
- ¹⁴⁶ O.J.F. Martin, C. Girard and A. Dereux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 526 (1995).
- ¹⁴⁷ C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou and R. Quidant, *New J. Phys.* **10**, 105016 (2008).
- ¹⁴⁸ P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-Sayed and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7238 (2006).
- ¹⁴⁹ E. Hao, G.C. Schatz and J.T. Hupp, *J. Fluoresc.* **14**, 331 (2004).
- ¹⁵⁰ S. Link and M.A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 409 (2000).
- ¹⁵¹ K.-S. Lee and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20331 (2005).
- ¹⁵² N. Harris, M.J. Ford and M.B. Cortie, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10701 (2006).
- ¹⁵³ S. Berciaud, D. Lasne, G.A. Blab, L. Cognet and B. Lounis, *Phys. Rev. B* **73**, 045424 (2006).
- ¹⁵⁴ D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis and M. Orrit, *Science* **297**, 1160 (2002).
- ¹⁵⁵ M. Righini, A.S. Zelenina, C. Girard and R. Quidant, *Nat. Phys.* **3**, 477 (2007).
- ¹⁵⁶ G.L. Liu, J. Kim, Y. Lu and L.P. Lee, *Nat. Mater.* **5**, 27 (2006).
- ¹⁵⁷ D. Ross, M. Gaitan and L.E. Locascio, *Anal. Chem.* **73**, 4117 (2001).
- ¹⁵⁸ C.W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar and A. Zettl, *Science* **314**, 1121 (2006).
- ¹⁵⁹ L. Wang and B. Li, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267203 (2008).
- ¹⁶⁰ N. Yang, G. Zhang and B. Li, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 243111 (2008).
- ¹⁶¹ V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A.M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán and F.J. García De Abajo, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1792 (2008).
- ¹⁶² G. Baffou and H. Rigneault, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1 (2011).
- ¹⁶³ H. Chen, L. Shao, T. Ming, Z. Sun, C. Zhao, B. Yang and J. Wang, *Small* **6**, 2272 (2010).
- ¹⁶⁴ A.R. Rastinehad, H. Anastos, E. Wajswol, J.S. Winoker, J.P. Sfakianos, S.K. Doppalapudi, M.R. Carrick, C.J. Knauer, B. Taouli, S.C. Lewis, A.K. Tewari, J.A. Schwartz, S.E. Canfield, A.K. George, J.L. West and N.J. Halas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116**, 18590 (2019).
- ¹⁶⁵ A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman and G. Paltauf, *Appl. Phys. B* **81**, 1015 (2005).

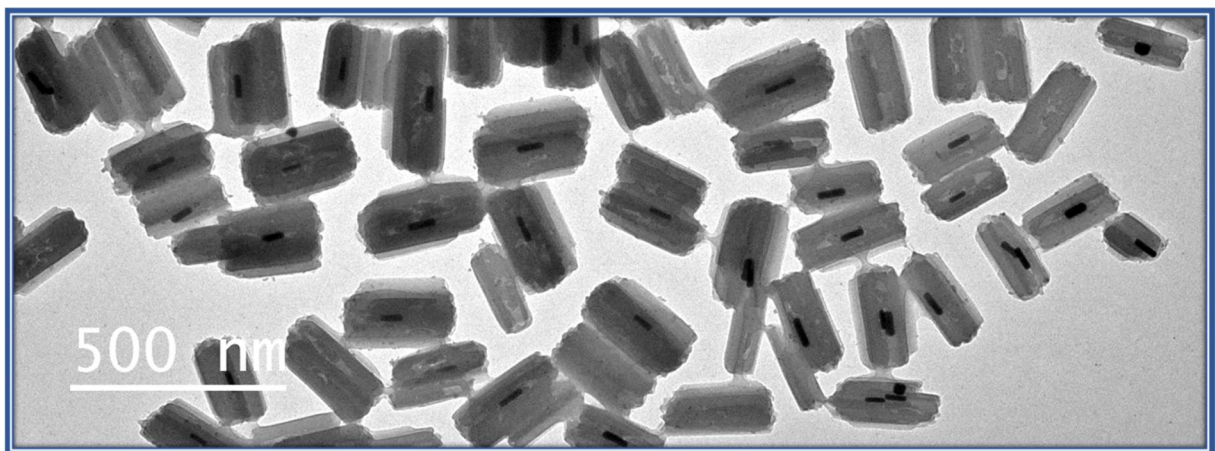
- ¹⁶⁶ A. Vogel and V. Venugopalan, *Chem. Rev.* **103**, 577 (2003).
- ¹⁶⁷ B.P. Timko, T. Dvir and D.S. Kohane, *Adv. Mater.* **22**, 4925 (2010).
- ¹⁶⁸ P. Ghosh, G. Han, M. De, C.K. Kim and V.M. Rotello, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1307 (2008).
- ¹⁶⁹ G. Han, P. Ghosh, M. De and V.M. Rotello, *NanoBiotechnology* **3**, 40 (2007).
- ¹⁷⁰ M.T. Carlson, A.J. Green and H.H. Richardson, *Nano Lett.* **12**, 1534 (2012).
- ¹⁷¹ P. Christopher, H. Xin and S. Linic, *Nat. Chem.* **3**, 467 (2011).
- ¹⁷² J.S. Donner, G. Baffou, D. McCloskey and R. Quidant, *ACS Nano* **5**, 5457 (2011).
- ¹⁷³ J.A. Copland, M. Eghtedari, V.L. Popov, N. Kotov, N. Mamedova, M. Motamedi and A.A. Oraevsky, *Mol. Imaging Biol.* **6**, 341 (2004).
- ¹⁷⁴ P. Beard, *Interface Focus* **1**, 602 (2011).
- ¹⁷⁵ R.H. Farahi, A. Passian, T.L. Ferrell and T. Thundat, *Opt. Lett.* **30**, 616 (2005).
- ¹⁷⁶ C.N. Baroud, J.P. Delville, F. Gallaire and R. Wunenburger, *Phys. Rev. E* **75**, 1 (2007).
- ¹⁷⁷ A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.F. Létard and P. Guionneau, *Chem. Commun.* **47**, 12382 (2011).
- ¹⁷⁸ W.L.G. JG.Haasnoot and G.Vos, *Z. Naturforsch* **32b**, 1421 (1977).
- ¹⁷⁹ I. Boldog, A.B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich and J.A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6433 (2008).
- ¹⁸⁰ F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan and T. Mallah, *Inorg. Chem.* **47**, 6584 (2008).
- ¹⁸¹ O. Klimm, C. Göbel, S. Rosenfeldt, F. Puchtler, N. Miyajima, K. Marquardt, M. Drechsler, J. Breu, S. Förster and B. Weber, *Nanoscale* **8**, 19058 (2016).
- ¹⁸² C. Göbel, C. Hils, M. Drechsler, D. Baabe, A. Greiner, H. Schmalz, and B. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 5765 (2020).
- ¹⁸³ L. Catala and T. Mallah, *Coord. Chem. Rev.* **346**, 32 (2017).
- ¹⁸⁴ J.-F. Létard, P. Guionneau and L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **1**, 221 (2004).
- ¹⁸⁵ G. Fornasieri, M. Aouadi, P. Durand, P. Beaunier, E. Rivière and A. Bleuzen, *Chem. Commun.* **46**, 8061 (2010).
- ¹⁸⁶ J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár and A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 8236 (2008).
- ¹⁸⁷ Y. Guari, J. Larionova, K. Molvinger, B. Folch, C. Guérin, *Chem. Commun.*, 2613 – 2615 (2006).
- ¹⁸⁸ P.N. Martinho, B. Gildea, M.M. Harris, T. Lemma, A.D. Naik, H. Müller-Bunz, T.E. Keyes, Y. Garcia and G.G. Morgan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 12597 (2012).
- ¹⁸⁹ P. Zhou, D. Xue, H. Luo, J. Yao and H. Shi, *Nanotechnology* **15**, 27 (2003).
- ¹⁹⁰ M. Imperor-Clerc, D. Bazin, M.D. Appay, P. Beaunier and A. Davidson, *Chem. Mater.* **16**, 1813 (2004).
- ¹⁹¹ C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary and L. Valade, *Dalt. Trans.* **40**, 2480 (2011).

- ¹⁹² P. Durand, S. Pillet, E.-E.E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniël, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1933 (2013).
- ¹⁹³ T. Zhao, L. Cuignet, M.M. Dîrtu, M. Wolff, V. Spasojevic, I. Boldog, A. Rotaru, Y. Garcia and C. Janiak, *J. Mater. Chem. C* **3**, 7802 (2015).
- ¹⁹⁴ T. Zhao, I. Boldog, V. Spasojevic, A. Rotaru, Y. Garcia and C. Janiak, *J. Mater. Chem. C* **4**, 10715 (2016).
- ¹⁹⁵ Y.X. Wang, D. Qiu, Z.H. Li, Z.G. Gu, X. Ren and Z. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **28**, 4581 (2016).
- ¹⁹⁶ Y. Shi, B. Zhou, P. Wu, K. Wang and C. Cai, *J. Electroanal. Chem.* **611**, 1 (2007).
- ¹⁹⁷ M. Boutonnet, J. Kizling and P. Stenius, *Coll. Surf.* **5**, 209 (1982).
- ¹⁹⁸ M.P. Pileni, *Adv. Colloid Interface Sci.* **46**, 139 (1993).
- ¹⁹⁹ E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **19**, 1359 (2007).
- ²⁰⁰ T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem. Commun.* 4327 (2008).
- ²⁰¹ I. Suleimanov, J.S. Costa, G. Molnár, L. Salmon, I. Fritsky and A. Bousseksou, *French-Ukrainian J. Chem.* **3**, 66 (2015).
- ²⁰² L. Moulet, N. Daro, C. Etrillard, J.-F. Létard, A. Grosjean and P. Guionneau, *Magnetochemistry* **2**, 10 (2016).
- ²⁰³ Y. Raza, F. Volatron, S. Moldovan, O. Ersen, V. Huc, C. Martini, F. Brisset, A. Gloter, O. Stéphan, A. Bousseksou, L. Catala and T. Mallah, *Chem. Commun.* **47**, 11501 (2011).
- ²⁰⁴ T. Delgado, C. Enachescu, A. Tissot, A. Hauser, L. Guénée and C. Besnard, *J. Mater. Chem. C* **6**, 12698 (2018).
- ²⁰⁵ F.J. Valverde-Muñoz, A.B. Gaspar, S.I. Shylin, V. Ksenofontov and J.A. Real, *Inorg. Chem.* **54**, 7906 (2015).
- ²⁰⁶ C. Etrillard, *Synthèse de Nanoparticules à Transition de Spin et Étude Des Propriétés: Application En Électronique Moléculaire*, Université de Bordeaux, 2011.
- ²⁰⁷ T. Forestier, A. Kaïba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem. - A Eur. J.* **15**, 6122 (2009).
- ²⁰⁸ J.-F. Létard, C. Etrillard, B. Doudin, V. Faramarzi and J.-F. Dayen, WO 2012/107680 A1 (2011).
- ²⁰⁹ G. Galle, J. Degert, C. Mauriac, C. Etrillard, J.F. Letard and E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 18 (2010).
- ²¹⁰ C. Etrillard, V. Faramarzi, J.F. Dayen, J.F. Letard and B. Doudin, *Chem. Commun.* **47**, 9663 (2011).
- ²¹¹ C. Thibault, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou and C. Vieu, *Langmuir* **26**, 1557 (2010).
- ²¹² L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.C. Micheau and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **20**, 5499 (2010).
- ²¹³ I.A. Gural'skiy, C.M. Quintero, G. Molnár, I.O. Fritsky, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. - A*

- Eur. J.* **18**, 9946 (2012).
- ²¹⁴ A. Tokarev, L. Salmon, Y. Guari, G. Molnár and A. Bousseksou, *New J. Chem.* **35**, 2081 (2011).
- ²¹⁵ M.Y. Chen, X.R. Chen, W.H. Ning and X.M. Ren, *RSC Adv.* **4**, 39126 (2014).
- ²¹⁶ C. Bartual-Murgui, E. Natividad and O. Roubeau, *J. Mater. Chem. C* **3**, 7916 (2015).
- ²¹⁷ D. Mader, S. Pillet, C. Carteret, M.J. Stebe and J.L. Blin, *J. Dispers. Sci. Technol.* **32**, 1771 (2011).
- ²¹⁸ D.H.M. Buchold and C. Feldmann, *Chem. Mater.* **19**, 3376 (2007).
- ²¹⁹ M. Cao, X. Wu, X. He and C. Hu, *Chem. Commun.* **2**, 2241 (2005).
- ²²⁰ F. Volatron, *Nanoparticules Bistables de Réseaux de Coordination à Ponts Cyanure*, Paris Sud, 2011.
- ²²¹ A. Tissot, L. Rechignat, A. Bousseksou and M.L. Boillot, *J. Mater. Chem.* **22**, 3411 (2012).
- ²²² J. Laisney, A. Tissot, G. Molnár, L. Rechignat, E. Rivière, F. Brisset, A. Bousseksou and M.L. Boillot, *Dalt. Trans.* **44**, 17302 (2015).
- ²²³ I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodríguez-Blanco, J.M. Pérez-Falcón, J. Campo and D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1857 (2008).
- ²²⁴ Juan H. González-Estefan, *Synthèse Microfluidique de Matériaux Commutables*, Université de Bordeaux, 2019.
- ²²⁵ J.H. González-Estefan, M. Gonidec, N. Daro, M. Marchivie and G. Chastanet, *Chem. Commun.* **54**, 8040 (2018).
- ²²⁶ J.H. González-Estefan, M. Gonidec, T.T. Vu, N. Daro and G. Chastanet, *Adv. Mater. Technol.* **4**, 1 (2019).
- ²²⁷ C.C.W. K. Robertson, P.B. Flandrin and H.J. Shepherd, *Chim. Oggi-Chem. Today* **35**, 19 (2017).
- ²²⁸ N. Daro, T. Vaudel, L. Afindouli, S. Marre, C. Aymonier and G. Chastanet, *Chem. – A Eur. J.* **1** (2020).
- ²²⁹ N. Daro, L. Moulet, N. Penin, N. Paradis, J.F. Létard, E. Lebraud, S. Buffière, G. Chastanet and P. Guionneau, *Materials*. **10**, 60 (2017).
- ²³⁰ A. Atitoaie, R. Tanasa and C. Enachescu, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1596 (2012).
- ²³¹ J.R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M.M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, J.R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M.M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos and M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **49**, 5706 (2010).
- ²³² H. Peng, S. Tricard, G. Félix, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon and A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 10894 (2014).
- ²³³ G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari and A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 235701 (2013).
- ²³⁴ R. Torres-Cavanillas, R. Sanchis-Gual, J. Dugay, M. Coronado-Puchau, M. Giménez-Marqués and E. Coronado, *Adv. Mater.* **31**, 1 (2019).
- ²³⁵ K. Abdul-Kader, M. Lopes, C. Bartual-Murgui, O. Kraieva, E.M. Hernandez, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Carcenac, C. Thibault, G. Molnar and A. Bousseksou, *Nanoscale* **5**, 5288 (2013).

- ²³⁶ A. Akou, C. Bartual, K. Abdul-Kader, M. Lopes, G. Molnar, C. Thibault, C. Vieu, L. Salmon and A. Bousseksou, *Dalton Trans.* **42**, 16021 (2013).
- ²³⁷ Z.-H. Li, Y.-X. Wang, W.-K. Han, W. Zhu, T. Li, Z. Li, X. Ren and Z.-G. Gu, *New J. Chem.* **41**, 10062 (2017)

Partie 2 : Des nanoparticules de
❧ $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ au nanocomposite ❧
 $Au @ [Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$



Chapitre II.1 : Famille des Fe(II) – triazole.....	61
II.1.1. Présentation de la famille	61
II.1.2. Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et ses dérivés $[Fe(Htrz)_3]X_2$ avec $X = BF_4^-$, $CF_3SO_3^-$	63
II.1.2.1. $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	63
II.1.2.2. Dérivés du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$: $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ et $[Fe(Htrz)_3](CF_3SO_3)_2$	66
II.1.2.3. Conclusion.....	68
II.1.3. Synthèse de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.....	68
II.1.4. Présentation de la partie 2.....	72
II.1.5. Remarques sur les techniques de caractérisation utilisées.....	72
Chapitre II.2 : Etude du polymorphisme du composé « référence » $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	74
II.2.1. Protocole expérimental.....	74
II.2.2. Effet de la dilution et de la température sur les propriétés du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	74
II.2.2.1. Dilutions à température constante (TA).....	75
II.2.2.2. Effet de la température à concentration C_1 constante	79
II.2.3. Effet de la dilution et de la température sur la morphologie du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	81
II.2.4. Conclusion	83
Chapitre II.3 : Synthèse de nanocomposites $AuNRs@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$..	84
II.3.1. Synthèse et étude de la stabilité des nanoparticules d'or.....	84
II.3.1.1. Protocole expérimental	84
II.3.1.2. Test de stabilité Au – Htrz – EtOH.....	85
II.3.2. Synthèse et propriétés des nanocomposites.....	88
II.3.2.1. Synthèse des nanocomposites.....	88
II.3.2.2. Analyses élémentaires.....	92
II.3.2.3. Analyse EDS.....	92
II.3.2.4. Propriétés magnétiques	93
II.3.2.5. Propriétés optiques.....	96
II.3.2.6. Caractérisations photomagnétiques	99
II.3.2.7. Photocommutation résolue en temps et en énergie.....	103
II.3.3. Conclusion du chapitre	106
Chapitre II.4 : Conclusion de la Partie 2	107
Bibliographie.....	108

Chapitre II.1 : Famille des Fe(II) – triazole

II.1.1. Présentation de la famille

Les polymères de coordination unidimensionnels Fe(II)-triazole de formule générale $[Fe(Rtrz)_3](A)_2 \cdot xH_2O$ (avec Rtrz = 4-substitué-1,2,4-triazole, et A = anion monovalent) sont connus depuis déjà de nombreuses années pour être des composés à conversion de spin hystérétique¹⁻⁹. Dès 1977, Haasnoot a publié la synthèse du complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (avec Htrz = 1,2,4-triazole et trz = 1,2,4-triazolato¹⁰) qui possède une large hystérèse thermique de 50 K centrée autour de 370 K. Depuis, de nombreux autres complexes ont été synthétisés en faisant varier la nature du contre anion et/ou le ligand. Les propriétés de conversion de spin de ces composés en font une famille de choix pour l'étude de la CS à des fins applicatives. En effet, le changement de spin s'accompagne d'une forte variation de couleur : les composés sont roses dans l'état BS et blancs dans l'état HS. Associé à l'effet mémoire dû à la présence d'une hystérèse thermique, ce X-chromisme (X étant la perturbation) est utilisé par exemple comme capteur, notamment de pression¹¹⁻¹³.

La structure de cette famille n'est, quant à elle, connue que depuis peu. La première étude cristallographique par diffraction des rayons X sur des monocristaux de qualité suffisante du composé $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ a été reportée en 2011 par Grosjean et coll¹⁴. La structure qui en a été déterminée a prouvé la nature linéaire des chaînes polymériques $[Fe(NH_2trz)_3]^{2n+}$. La Figure II.1 présente l'arrangement cristallin du $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Les atomes de fer sont pontés par le ligand NH_2trz créant des chaînes « infinies ». Les contre-ions et les molécules de solvant, quant à eux, se placent entre les chaînes. Depuis, d'autres structures ont été résolues, soit à partir de monocristaux, soit à partir de poudre¹⁵⁻²⁰.

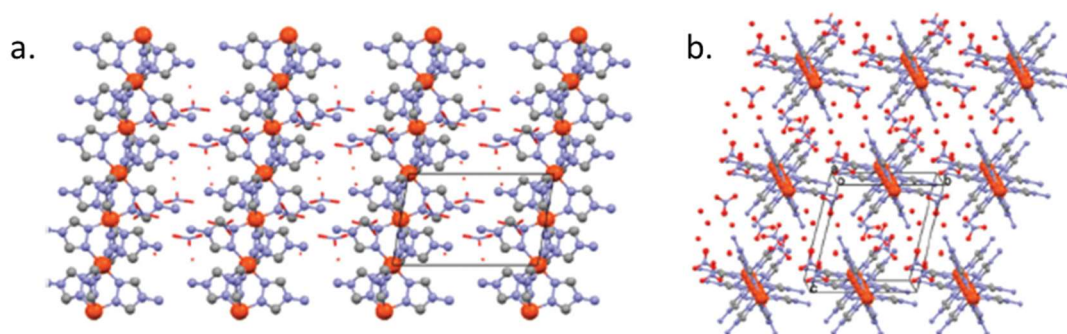


Figure II.1 : Vue de l'arrangement cristallin des chaînes polymériques de $[Fe(NH_2trz)_3](NO_3)_2 \cdot xH_2O$, a. le long de l'axe b et b. le long de l'axe a^* . Les atomes de fer sont représentés en rouge, de carbone en gris et d'azote en violet, les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté¹⁴.

Les transitions abruptes et les hystérèses observées dans ces composés sont principalement expliquées par les coopérativités combinées intra- et interchaînes. Les interactions entre les chaînes

peuvent être fortement modulées en changeant le ligand, le contre-ion ou le degré de solvation du composé. Chacune de ces modifications vise le changement des distances inter-chaînes et de la force du réseau d'interactions. De nombreuses revues, telles que celles de Haasnoot⁹ ou encore de Roubeau²¹, ont montré la diversité des compositions existantes ainsi que leurs propriétés associées. Dans son article, O. Roubeau a notamment décrit dans la Figure II.2 que, pour un même ligand, la température de conversion diminue généralement avec la taille croissante de l'anion. Cela a été particulièrement bien établi pour des anions sphériques, pour lesquels une relation quasi-linéaire entre la température de conversion et le volume de l'anion a été reportée. On trouve également une étude de l'effet du changement du ligand et du contre-ion sur les propriétés de CS dans la thèse de N. Daro²². Enfin, les propriétés de conversion de spin d'un matériau dépendent fortement de son degré d'hydratation pouvant affecter le nombre et la force des liaisons hydrogène^{9,23-25}.

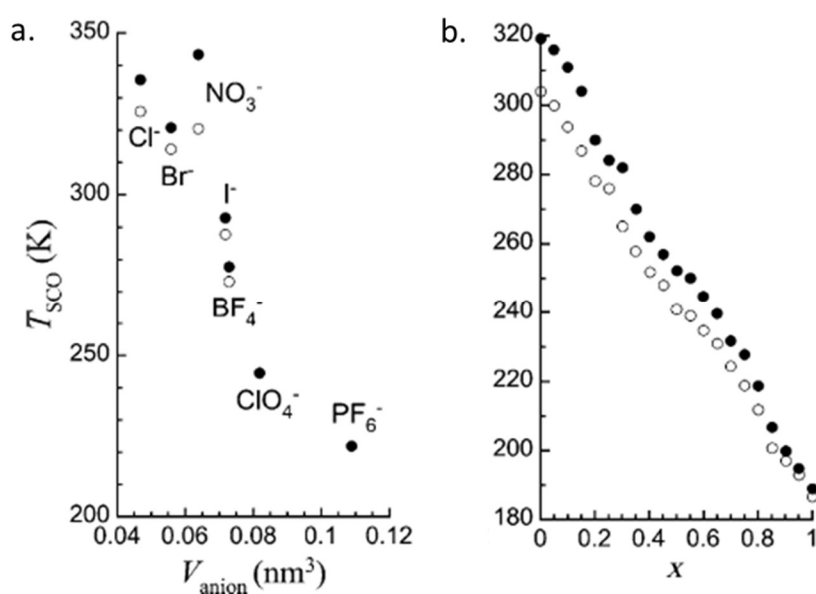


Figure II.2: a. Variation des températures de transition (T_{SCO}) en mode chauffage (●) et en mode refroidissement (○) (T_{SCO}) pour la série $[Fe(Rtrz)_3][A]_2$ en fonction du volume de l'anion sphérique A (tirée de la revue de Roubeau.²¹). b. Variation de T_{SCO} pour l'alliage $[Fe(Htrz)_{3-3x}(atrz)_{3x}][ClO_4]_2$ en fonction de x ²⁶.

D'autres paramètres affectent les propriétés de conversion de spin de ces composés. Ainsi, des effets du broyage sur les matériaux moléculaires à conversion de spin ont été observés^{27,28} et notamment sur la famille des Fe-triazole²⁹. En effet, quand un stress mécanique est exercé sur un composé moléculaire, le matériau en est affecté à plusieurs niveaux, de la structure de la molécule aux interactions intermoléculaires et aux domaines cristallographiques. Le comportement de conversion de spin s'en trouve alors souvent irréversiblement changé. Des effets similaires peuvent être observés lors du cyclage des matériaux¹⁶. Un vieillissement impliquant un changement dans la largeur d'hystérèse ainsi qu'une diminution de la taille des domaines cohérents a été rapporté. Les propriétés de CS des composés dépendent alors de leur histoire (âge, cyclage, ...).

Compte tenu de ses grandes potentialités applicatives, cette famille a été beaucoup étudiée, notamment à l'échelle nanométrique. De manière générale, la diminution de la taille des particules décroît les interactions à longue distance induisant une diminution de la coopérativité³⁰⁻³³. Des effets inattendus ont cependant été observés à des échelles très petites avec la réapparition d'hystérèse en dessous de 5-10 nm³⁴⁻³⁷. Ces effets sont généralement attribués aux effets de surface qui induisent des contraintes mécaniques importantes. Pour certains matériaux, une mise en forme à l'échelle nanométrique résulte en l'apparition d'une fraction haut spin résiduelle (souvent de 15%) à basse température. Celle-ci peut être attribuée aux extrémités des chaînes du Fe(II) saturée par des molécules d'eau remplaçant les atomes d'azote du groupement triazole. Le champ de ligand de l'ion métallique Fe(II) est par conséquent affaibli, favorisant l'état haut spin même à basse température. Cette différence dans le champ de ligand a été par exemple reportée pour certains oligomères trinucéaires de Fe(II)³⁸. Des effets de surface peuvent également être à l'origine de tels résidus comme cela a été modélisé^{30,31,37,39,40}.

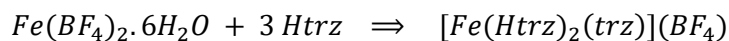
Toutes ces études indiquent, par conséquent, qu'une faible modification de la nature du composé, que ce soit une modification du ligand (neutre ou chargé)⁴¹, du contre-anion²⁶, ou du solvant utilisé pendant la synthèse, de même que la taille des particules, peut entraîner une modification notable dans le comportement du composé obtenu^{28,42}.

II.1.2. Le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et ses dérivés $[Fe(Htrz)_3]X_2$ avec $X = BF_4^-, CF_3SO_3^-$

Dans la famille des Fe(II) – triazoles, c'est le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ qui nous a semblé particulièrement intéressant car il est caractérisé par des transitions abruptes, une hystérèse large et reproductible et sa synthèse abondamment décrite. Il a été largement étudié tant à l'échelle micrométrique qu'à l'échelle nanométrique. Ce composé a été le premier de cette famille à avoir été synthétisé par Haasnoot en 1977¹⁰. Depuis cette première description, de nombreuses études ont été réalisées sur ce composé et ses dérivés.

II.1.2.1. $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

La synthèse décrite par Haasnoot¹⁰, consiste à dissoudre le sel de Fe(II) dans l'eau ($Fe(BF_4)_2$ à 5 mmol dans 15 mL) puis à l'ajouter à une solution aqueuse (15 mL) de 1,2,4-triazole (25 mmol) (Équation II.1). Si un précipité se forme immédiatement après la combinaison des réactifs, le mélange est chauffé pendant plusieurs minutes jusqu'à ce que le précipité soit correctement dissout et que la polymérisation puisse s'effectuer correctement.



Équation II.1 : Schéma réactionnel de la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Plus tard, Kröber et coll. ont décrit une nouvelle synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ⁴³. Celle-ci consiste à faire réagir du $Fe(BF_4)_2$ hexahydraté avec le ligand 1H-1,2,4-triazole (Htrz) dans un ratio 1:3 (ou supérieur) dans un mélange eau/éthanol (50/50) ou dans le méthanol.

Dans un premier temps, une solution de 10 mL d'éthanol à $3 \cdot 10^{-2}$ mol de Htrz est mélangée à 20 mL d'une solution aqueuse à 10^{-2} mol de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$. La réaction est maintenue sous agitation pendant 24 h puis le précipité est filtré et lavé à l'éthanol et séché sous vide primaire dans un dessiccateur. Une poudre rose de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (notée 1a) est alors obtenue, dont les propriétés magnétiques sont présentées en Figure II.3.a. Une hystérèse abrupte de 40 K de large était observée avec une $T_{1/2\uparrow} = 385$ K et une $T_{1/2\downarrow} = 345$ K^{43,44}.

Lorsque cette synthèse est effectuée uniquement dans le méthanol, un polymorphe du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, appelé 1b, est obtenu. Celui-ci présente des propriétés magnétiques légèrement différentes de la phase 1a, avec une hystérèse moins large d'environ 20 K, décalée vers les basses températures entre 320 et 340 K (Figure II.3.b). Il est important de noter que les auteurs ont décrit cette phase 1b comme échantillon dépendant et ont simplement noté des tendances de comportements plutôt que des températures et des largeurs d'hystérèse précises.

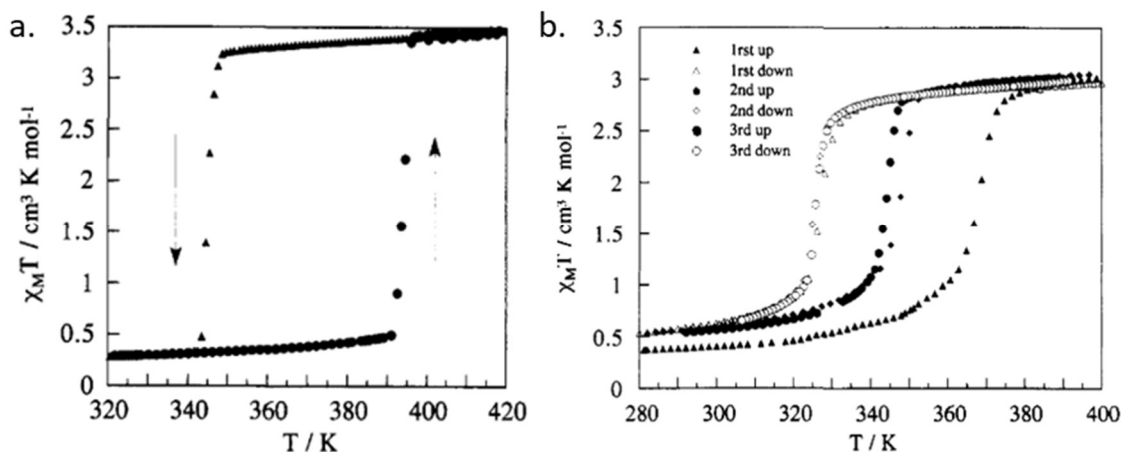


Figure II.3 : Mesures de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ⁴³ a. Phase 1a, un cycle b. Phase 1b, 3 cycles.

Les premières informations structurales ont été obtenues ultérieurement grâce à des études par DRX sur poudre (Diffraction des Rayons X) et par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)⁴⁵. Les auteurs ont présenté les différences cristallographiques entre les deux polymorphes du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, une étude cristallographique du polymorphe 1a en température ainsi que les différences de ces deux composés d'un point de vue spectroscopique. Bien que ces études indiquent un

arrangement linéaire des centres métalliques, la différence de comportement entre les deux polymorphes reste difficile à comprendre sans l'obtention de la structure cristalline de ces deux phases.

Ces deux polymorphes peuvent donc être distingués d'une part par leurs propriétés magnétiques mais aussi par leurs propriétés structurales étudiées en diffraction des rayons X sur poudre. La Figure II.4 présente les diffractogrammes des phases 1a et 1b. Notons que la phase 1b du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ possède un doublet autour de 8° alors que la phase 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ne possède aucun pic à cet angle. Ensuite la phase 1a se caractérise par un doublet entre 10 et $11,5^\circ$ alors que la phase 1b ne présente qu'un seul pic vers $10,5^\circ$. Les phases 1a et 1b se distinguent également par deux autres régions du diffractogramme. Tout d'abord, la phase 1a présente un doublet entre $17,7$ et $19,6^\circ$ alors que la phase 1b montre un pic seul (autour de $18,6^\circ$). Dans un second temps, la phase 1a montre un triplet entre $23,5$ et 27° alors que la phase 1b présente un doublet.

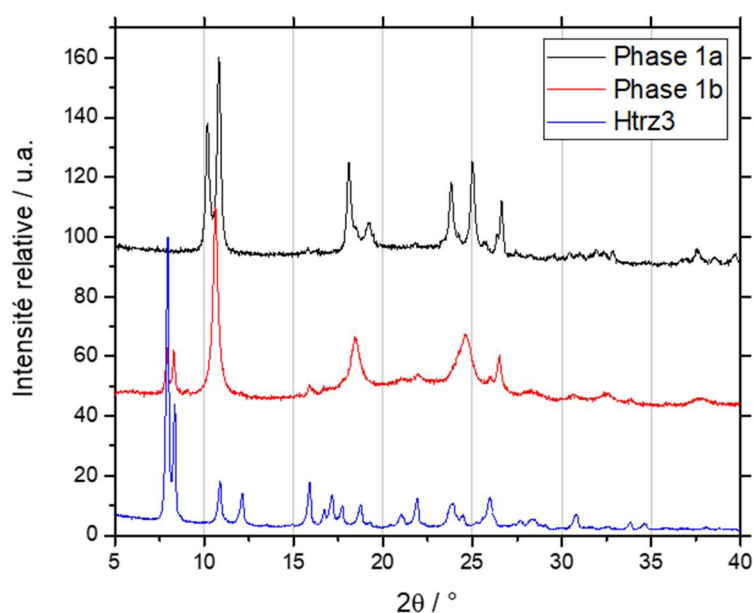
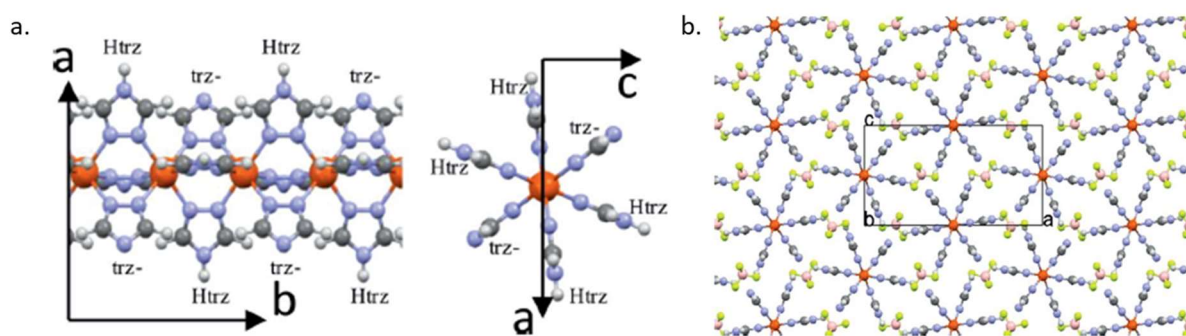


Figure II.4: Diffractogrammes obtenus pour la phase 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (en noir) ; phase 1b (en rouge) et le $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot xH_2O$ (en bleu).

La structure cristalline de la phase 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ a été résolue en 2013 par Grosjean et coll.¹⁵ et révèle une maille orthorhombique Pnma. La Figure II.5 montre la structure de la chaîne polymérique suivant les axes de la maille avec une attention particulière portée au positionnement des ligands triazole et à l'empilement cristallin du composé. La structure du polymorphe 1b n'a cependant pas été résolue pour permettre des comparaisons directes.



II.1.2.2. Dérivés du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$: $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ et $[Fe(Htrz)_3](CF_3SO_3)_2$

L'article de Kröber et coll.⁴³ présente également la synthèse du composé $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$, qui possède des propriétés de transition de spin différentes du dérivé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ avec une transition entre deux phases (Figure II.6). La première phase, appelée phase α , s'exprime dès le premier chauffage du composé, avec pour caractéristiques une $T_{1/2\uparrow} = 345$ K et une $T_{1/2\downarrow} = 323$ K et donc un $\Delta T = 22$ K. Cette phase reste stable dès lors qu'on ne chauffe pas l'échantillon au-delà de 380 K. La seconde phase apparaît une fois le premier cycle effectué et après avoir chauffé l'échantillon au-delà de 380 K. Cette phase, nommée β , possède une $T_{1/2\downarrow} = 276$ K et $T_{1/2\uparrow} = 282$ K et donc un $\Delta T = 6$ K ce qui est trois fois moindre que pour la phase α . La synthèse décrite dans cet article consiste à dissoudre le 1H-1,2,4-triazole ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 100 mL de méthanol, ajouté ensuite à une solution de $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ (10^{-3} mol) dissout dans 60 mL de méthanol. La solution reste limpide et est rapidement concentrée à 70 °C grâce à un évaporateur rotatif, et un précipité blanc apparaît sur les bords du ballon utilisé pour l'évaporation. Au cours du refroidissement, le précipité devient peu à peu rouge-violet, la solution est ensuite éliminée, et le précipité est récupéré à partir des bords du ballon puis isolé sans être lavé. Les auteurs ont notamment précisé qu'en présence de méthanol pur, le composé a tendance à se transformer en $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

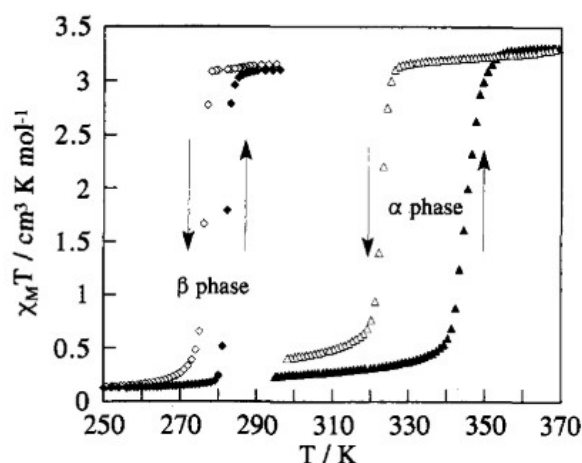


Figure II.6 : Mesures de $\chi_M T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ ⁴³.

La structure des phases α et β ne sont pas connues. La Figure II.4 présente le diffractogramme de la phase α juste après synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, comparé aux diffractogrammes des polymorphes 1a et 1b du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. La phase α du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ possède un doublet autour de 8° , de façon identique au polymorphe 1b, un doublet entre 11 et $12,5^\circ$ et enfin, de nombreux pics de $15,5$ à 31° . Ces trois composés peuvent donc être différenciés par leurs propriétés magnétiques et structurales.

Une nouvelle synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a été reportée récemment par Peng et coll⁴⁶. Ce composé a été obtenu par réaction entre les deux solutions aqueuses de $\text{Fe}(\text{BF}_4)$ et Htrz acidifiées par de l'acide tétrafluoroborique. L'étude des produits obtenus menés avec différents taux de HBF_4 ($0,1$; $0,5$; 2 ; 3 et 4% en masse) montre que la présence de HBF_4 au-delà d'un seuil critique empêche la déprotonation du ligand Htrz . Ceci, combiné à une évaporation lente, a conduit à la stabilisation du complexe avec le ligand entièrement protoné $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, la réaction réalisée en présence de 4% HBF_4 conduit à un composé, qui une fois déshydraté, présente des transitions à $T_{1/2\downarrow} = 265\text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 278\text{ K}$. Il semblerait que cela corresponde à un nouveau polymorphe ou solvatomorphe du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ car les propriétés magnétiques sont quelque peu différentes de celles reportées précédemment⁴³, bien qu'elles n'aient pas été discutées dans cet article.

Dans leur étude de 1995⁴⁵, l'équipe de Kahn a également adressé, en termes de conclusion, leur incompréhension face à la différence de propriétés magnétiques entre le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$. En effet, il était suggéré dans une autre étude que la coopérativité provenait essentiellement des interactions intra-chaînes et non pas inter-chaînes⁴⁷. La déprotonation (ou non) d'un ligand Htrz semble anodine alors qu'elle affecte considérablement les propriétés. Il faut noter que cette déprotonation modifie le nombre de contre-anions entre les chaînes et donc la contribution inter-chaînes à cette coopérativité. Cela rappelle la sensibilité du phénomène de conversion de spin à la moindre modification chimique. De nouveau, sans les structures de tous ces composés, les comparaisons sont difficiles et la question reste ouverte.

Peng et coll. ont également reporté la synthèse du composé $[Fe(Htrz)_3](CF_3SO_3)_2$ en suivant un protocole similaire. Ce composé montre une hystérèse de 50 K de large centrée autour de la température ambiante⁴⁸. La synthèse de ce nouveau complexe est réalisée dans des solutions aqueuses acidifiées à l'acide triflique (à 3% en masse) afin d'éviter la déprotonation du ligand Htrz en trz^- . Ils ont alors obtenu des bâtonnets de taille micrométrique très anisotropes et dont l'hystérèse se trouve à $T_{1/2\downarrow} = 278$ K et $T_{1/2\uparrow} = 327$ K, centrée sur la température ambiante. Ce matériau, constitué de particules très anisotropes, promet d'être très intéressant pour des applications telles que des mesures de transport grâce à un auto-assemblage par diélectrophorèse. Néanmoins, il est utile de mentionner que les synthèses de ces deux matériaux durent un et deux mois, respectivement, ce qui est un facteur limitant du point de vue de notre étude.

II.1.2.3. Conclusion

Les deux polymorphes 1a et 1b du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ayant des hystérèses proches de la température ambiante et n'étant pas solvatés (évitant ainsi les problèmes de désolvatation au cours du cyclage en température), ont fait l'objet de nombreuses études à l'échelle nanométrique. Nous allons faire un point bibliographique sur la synthèse de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ afin d'identifier le protocole de synthèse le plus adapté pour la préparation des matériaux hybrides.

II.1.3. Synthèse de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Il existe de nombreuses voies de synthèse pour obtenir des nanoparticules de matériaux à CS : par approches micellaires, en utilisant des matrices mésoporeuses ou par voies directes.

Les premières nanoparticules (NPs) à conversion de spin ont été synthétisées en 2005 par Létard et coll. par une voie de synthèse en micelles inverses. Ils ont breveté leur étude sur divers composés dérivés du $[Fe(Atz)_3]^{2+}$ utilisant du Lauropal comme tensioactif^{49,50}. En 2007, une autre équipe a publié la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, toujours en voie micellaire, avec du dioctyl sulfosuccinate de sodium (AOT) comme tensioactif⁵⁴. La synthèse consiste à dissoudre le sel de Fe dans l'eau puis à ajouter cette solution au mélange tensioactif/octane. Après quelques minutes d'agitation, de l'acide béhénique est ajouté. Le triazole, lui, est dissout dans de l'éthanol puis ajouté à un autre mélange tensioactif/octane. Les deux solutions micellaires sont ensuite mélangées puis laissées sous agitation pendant 4h. Après filtration, une suspension violette de NPs de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est obtenue. Les NPs présentaient un diamètre d'environ 10 nm avec des propriétés magnétiques très similaires à celles des particules microscopiques (Figure II.7), probablement grâce au tensioactif anionique encore présent autour des NPs modifiant à la fois leur composition et les effets de surface. Ces deux voies de synthèse, mettant en œuvre des tensioactifs de nature différente, ont ouvert la voie à de nombreuses autres sur la synthèse de NPs des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

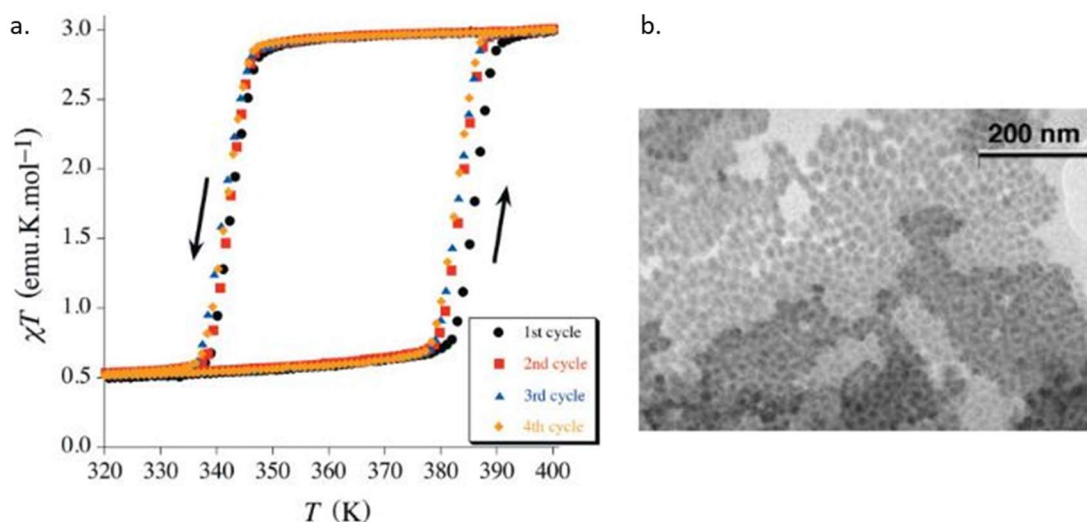


Figure II.7 : a. Dépendance thermique du produit $\chi_M T$ en fonction de la température et b. Image MET des NPs de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)^{34}$.

La méthode par voie micellaire a été explorée en détail par Moulet et coll.⁵¹ avec une étude approfondie des paramètres expérimentaux sur le contrôle des tailles et morphologies des particules. La synthèse micellaire a été découpée en trois étapes-clés et l'influence des paramètres expérimentaux a été examinée à chaque étape :

- Préparation des solutions micellaires
- Réaction/formation du complexe de coordination
- Séparation et extraction des particules finales.

Les deux solutions micellaires sont d'abord préparées en mélangeant pendant 5 min les réactifs (sel de fer d'un côté et triazole de l'autre) dans l'eau et le tensioactif choisi, ici du Tergitol NP-9. Pour cette étape, les concentrations de réactifs et le ratio de tensioactifs ont été fixés grâce à une précédente étude du même groupe *Molécules et Matériaux Commutables* de l'ICMCB³³ le but de l'étude décrite dans l'article étant d'analyser l'influence du temps et de la température sur les particules obtenues. Les concentrations utilisées sont 1,25 mol/L de Fe(II) et 3,75 mol/L de Htrz, le ratio de tensioactif étant fixé à 75 %. Les deux microémulsions sont préparées à une température T_R , puis rapidement mélangées et agitées pendant un temps t_R . Enfin, le chauffage est stoppé puis de l'éther diéthylique est ajouté afin de bloquer la réaction et casser la microémulsion. Les NPs sont obtenues après centrifugation puis après trois lavages suivis de centrifugations à l'éther diéthylique. Comme le montre la Figure II.8, plus on diminue le temps de réaction plus la taille des particules diminue. A l'inverse, l'augmentation de la température de réaction conduit à des particules de plus grande taille avec une amélioration de la cristallinité améliorée⁵¹. De plus, les propriétés de conversion de spin de ces particules ont été enregistrées, montrant globalement une diminution de la largeur de l'hystérèse avec la réduction de la taille.

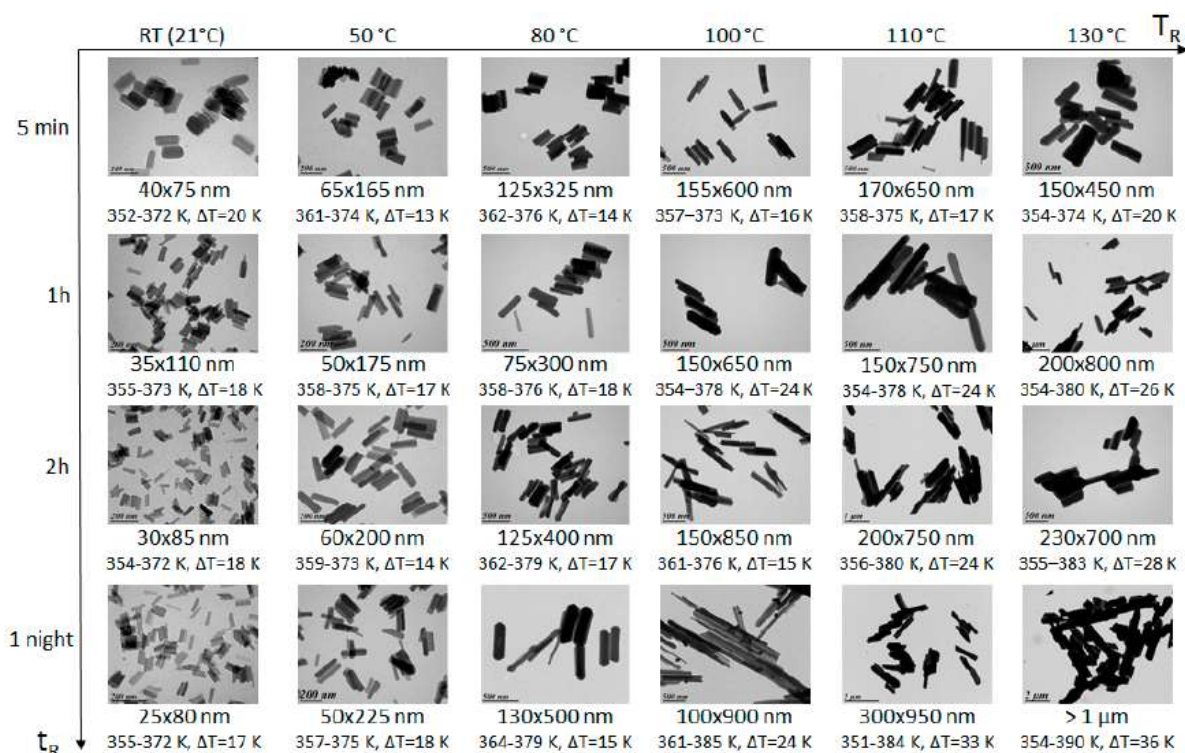


Figure II.8 : Caractéristiques et propriétés des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisées à des températures et temps de réaction différents (t_R ; T_R). Images MET et tailles de particules (largeur et longueur), caractéristiques magnétiques (températures et largeur d'hystérèse) à partir de mesures magnétiques⁵¹.

Cette synthèse micellaire a été étendue par Titos-Padilla et coll⁵² à l'élaboration de composés hybrides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$ dans lesquels les NPs à conversion de spin sont enrobées d'une couche de silice. Ainsi, une solution de sel de fer ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,625 mmol dans 0,5 mL d'eau) et d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est ajoutée à la solution de Triton X-100 dans un mélange d'hexanol et de cyclohexane⁵². Le mélange est ensuite agité jusqu'à obtenir une microémulsion claire. Une seconde microémulsion à base de Htrz (1,875 mmol), préparée suivant le même protocole, est mélangée sous agitation pendant 24h dans le noir. Enfin, de l'acétone est ajoutée pour casser la microémulsion et les NPs sont récupérées après deux lavages à l'éthanol puis un à l'acétone par centrifugation et finalement séchées à 70 °C pendant 12 h. Très récemment, Dugay et coll. ont publié la synthèse d'un $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)@\text{SiO}_2$ par voie micelle inverse utilisant également du Triton X-100 et suivant les mêmes conditions de synthèses que décrit précédemment. Cette étude⁵³, en jouant sur les paramètres de concentration de précurseurs et de SiO_2 , a permis de modifier à la fois la taille du matériau à CS ainsi que l'épaisseur de silice afin de descendre à une épaisseur de seulement 0,5 nm⁵³. Ces hybrides de NPs à CS enrobées de SiO_2 préservent la bistabilité magnétique et optique du cœur à conversion de spin. De plus leur coquille de silice peut servir de plateforme pour diverses fonctionnalisations.

En effet, ces hybrides de $\text{SCO}@\text{SiO}_2$ ont été utilisés pour l'élaboration des nanocomposites $\text{SCO}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ ^{54,55}, dont nous avons parlé au cours du chapitre I.3. De plus, ils ont également été fonctionnalisés par des composés luminescents. Ainsi, un complexe de terbium ($\text{TbSiC}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Na}_3$), a pu être greffé sur la couche de silice en le chauffant à reflux avec un mélange de particules hybrides

SCO@SiO₂ dans de l'isopropanol. Les auteurs ont ainsi obtenu des nanocomposites de 120 nm de long et 30 nm de large démontrant une grande stabilité de la luminescence sous cyclage thermique continu⁵⁶. D'autres études sur le greffage de fluorophores sur cette interface de silice ont été réalisées au cours des années^{52,57-61}.

Enfin, d'autres équipes ont travaillé à l'utilisation de cette couche de silice afin de l'étendre à un réseau. Faulmann et coll. ont alors reporté une synthèse de films et monolithes d'un composite de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ encapsulées par une matrice de silice poreuse⁶². Ces composites ont été synthétisés en une seule étape, à l'aide d'une méthode sol-gel à partir d'orthosilicates de tétraalkyle. Ces films et monolithes de 1 à 5 cm² présentent une bonne dispersion des nanoparticules à CS dans la matrice de silice avec un diamètre de 2 à 5 nm. Une autre étude a étendu cette synthèse à un composé massif³⁶. La porosité contrôlée de la silice a alors permis l'obtention de NPs à CS de tailles contrôlées autour de $3,2 \pm 5$ nm. Le nanocomposite montre une hystérèse de 65 K de large se finissant à la température ambiante. Ce procédé permet une réduction significative de l'agrégation des particules grâce à l'encapsulation des NPs à CS dans les pores de silice.

Une autre étude a montré la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ intégré dans une matrice mésoporeuse de MCM-41 (Mobil Composition of Matter n° 41)⁶³. La synthèse consiste à imprégner, dans un premier temps, la matrice de MCM-41 par une solution alcoolique de ligand triazole pendant minimum 12 h. Puis, une solution alcoolique ou aqueuse de sel de fer est ajoutée. Les nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ confinées dans les pores ont une taille d'environ 2 nm.

Enfin, la synthèse de NPs du matériau $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ par voie directe, suivant les conditions de synthèse présentées en 1994 par Kröber et coll⁴³ a également été rapportée par Rotaru et coll.⁶⁴. Dans cette étude, trois composés ont été synthétisés, le premier sans changement par rapport à la synthèse initialement reportée. Le second composé, lui, est préparé dans une solution de HBF₄ à 2 % en masse. Le troisième composé, quant à lui, est obtenu par une voie originale de fusion du ligand : le sel de fer et le triazole sont rapidement chauffés à 130 °C pendant 1 min puis le mélange est refroidi à température ambiante et dissous dans de l'éthanol absolu. Enfin, le tout est centrifugé et lavé deux fois à l'éthanol. Cette voie de synthèse directe ne permet pas le contrôle de la taille ni de la morphologie des particules obtenues, quoique ceci n'ait pas été discuté dans cet article. Elle est toutefois particulièrement intéressante pour des synthèses de composites car très facile à mettre en œuvre et comportant peu de paramètres pouvant influencer sur les propriétés finales. Cette même équipe a également récemment élaborée la synthèse de NPs de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en utilisant de fortes concentrations de réactifs, puis les NPs obtenues ont été dispersées dans un polymère ferroélectrique⁶⁵. Le but de ces travaux est de montrer que de tels polymères ainsi chargés peuvent présenter de nouveaux effets électromécaniques, qui peuvent être particulièrement utiles pour les dispositifs d'actionnement mécanique et de récupération d'énergie.

II.1.4. Présentation de la partie 2

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des NPs de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ par différentes voies, la synthèse micellaire étant l'une des principales et la synthèse directe étant la plus simple mais celle qui offre le moins de contrôle sur la taille et la morphologie. Au vu de notre objectif de synthétiser des nanocomposites constitués de NPs d'or enrobées de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, sans interface de silice, les voies micellaires et directes semblaient les plus appropriées. Cependant, la faible stabilité colloïdale des NPs d'or, et l'augmentation du nombre de paramètres à explorer dans le cas d'une synthèse purement micellaire, nous ont incités à explorer en détail la synthèse par voie directe. En effet, la synthèse directe ne met en jeu que peu de paramètres de synthèse alors que pour la synthèse micellaire, par exemple, il faut prendre en compte le type de tensioactif utilisé (car différent de celui de la suspension de NPs d'or), le ratio de tensioactif, le temps de création des micelles, le type d'agitation etc. La synthèse directe a également l'avantage de minimiser l'interface entre l'or et le matériau à CS. Ainsi nous avons décidé de synthétiser ces nanocomposites $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ par voie directe.

Cette approche soulève une problématique cruciale qui sera présentée au chapitre 2 de cette partie, celle de la concentration du Fe par rapport à celle de l'Au. En effet, la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est généralement réalisée dans des concentrations que l'on peut qualifier d'élévées (1,2 M) si l'on compare avec les concentrations en NP d'or obtenues au cours des synthèses (~ 20 mM). Or, pour obtenir les nanocomposites $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ de façon la plus optimale possible (en considérant une NP Au dans une NP de matériau à CS et en limitant la formation du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ seul), et de la phase 1a, il est important que la concentration en Fe(II) soit la plus proche possible, voire égale, à celle de l'or. Pour cela, nous avons réalisé une étude préliminaire sur l'influence de la concentration initiale de Fe dans la synthèse, qui sera présentée dans le chapitre suivant.

Une fois les conditions de synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ réunies pour obtenir le bon polymorphe ainsi qu'une concentration souhaitable pour obtenir des nanocomposites, nous nous intéresserons à la synthèse de ceux-ci au cours du chapitre 3.

Enfin, le chapitre 4 conclura la partie en résumant les principaux résultats et observations.

II.1.5. Remarques sur les techniques de caractérisation utilisées

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés *via* différentes techniques afin de vérifier les compositions chimiques et de connaître les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus. Tout d'abord, un contrôle systématique de la taille et morphologie des particules obtenues a été réalisée par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Cette technique consiste à placer un échantillon sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Une attention particulière doit être portée à l'intensité de ce faisceau d'électrons qui doit suffisamment

intense pour avoir un bon contraste de l'image optique mais suffisamment faible pour ne pas endommager ces échantillons moléculaires sensibles à ces faisceaux.

Des analyses STEM-EDS et EELS ont été réalisées afin de quantifier les éléments présents dans certains matériaux obtenus. La microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) reprend les principes des microscopies électroniques en transmission et à balayage. Le faisceau d'électrons est ici focalisé en une sonde très fine, de quelques dizaines de nanomètres, qui explore l'échantillon point par point. Ce type de microscope peut également être équipé de spectromètres à rayons X et à pertes d'énergie des électrons. Il est alors possible de réaliser des analyses par perte d'énergie d'électrons (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy) ou bien des analyses chimiques EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) grâce aux rayons X caractéristiques. L'analyse EDS ou EDX utilise les rayons X caractéristiques générés par l'échantillon irradié par le faisceau d'électrons afin de déterminer les éléments chimiques. L'EELS étudie la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Cette technique permet de déterminer la composition chimique locale de l'échantillon à une échelle nanométrique mais également de fournir des informations sur la structure électronique de l'échantillon.

Une analyse par MEB (Microscopie électronique à Balayage) a été effectuée sur certains échantillons afin de compléter celles réalisées au MET. Cette technique permet l'observation de la topographie des surfaces. Contrairement au MET, qui utilise les électrons transmis, le MEB utilise les électrons secondaires émis par la surface d'un objet sous l'impact d'un faisceau d'électrons.

Ensuite, un contrôle de la phase de chaque composé obtenu est réalisé par diffraction des rayons X (DRX), permettant de s'assurer qu'ils possèdent les bonnes caractéristiques structurales. Nous avons procédé à de la diffraction sur poudres, nous permettant de distinguer la phase (Figure II.4), sans pour autant accéder à la structure cristalline.

De plus, des mesures des propriétés magnétiques ont également été effectuées, grâce aux magnétomètres SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Ces méthodes permettent de suivre l'évolution de l'aimantation du composé en fonction de la température ou du champ magnétique appliqué. Les mesures de photocommutation ont été réalisées grâce au magnétomètre SQUID équipé d'une diode laser.

Des analyses élémentaires CHNF et ICP sont également effectuées grâce à deux analyseurs CHNF et ICP-OES (Induced Coupled Plasma – OES) pour déterminer la composition chimique des échantillons obtenus.

Toutes ces techniques de caractérisation, ainsi que les protocoles/procédures utilisés sont décrites plus en détail en Annexe 1.

Chapitre II.2 : Etude du polymorphisme du composé « référence »

$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'étude de la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en fonction de la concentration initiale des réactifs et de la température de réaction. Cette étape préliminaire est nécessaire pour déterminer les meilleures conditions expérimentales pour synthétiser, par la suite, les nanocomposites.

II.2.1. Protocole expérimental

La synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ suivie pour cette étude consiste à dissoudre le sel de fer ($Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$) dans 1,7 mL d'un mélange eau/éthanol à 60 % d'eau et 40 % d'éthanol (cette proportion eau/éthanol a été déterminée en fonction de la stabilité ultérieure des NPs d'or et elle sera plus amplement expliquée dans le chapitre II.3) en présence de quelques mg d'acide ascorbique afin d'assurer la stabilité du Fe(II). Séparément, le 1,2,4-triazole est lui aussi dissout dans 1,7 mL du mélange eau/éthanol, puis ajoutée sous forte agitation à la solution de Fe(II). Le tout est laissé à réagir 15 min à la température de réaction puis 1h45 à température ambiante. Enfin, le précipité est séparé par centrifugation, lavé à l'eau, puis 2 fois avec le même mélange eau/éthanol. Une attention particulière devra être portée au volume utilisé pour laver le composé afin de ne pas déstabiliser le complexe de Fe(II) pour les synthèses de faible concentration en Fe.

La concentration du $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ et la température de réaction sont les deux paramètres explorés dans cette étude. La concentration en sel de fer de départ a été fixée à 1,2 M de par l'étude réalisée par N. Daro, décrite précédemment²² (chapitre II.1) et sera notée C_1 . Partant de cette concentration C_1 , nous avons étudié l'effet de la température de réaction ainsi que l'impact de la dilution de la quantité initiale de sel de fer dans la synthèse sur la structure finale du matériau (Figure II.9), c'est-à-dire sur le polymorphe du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ obtenu. Les synthèses ont été réalisées entre 0 °C et 80 °C pour des concentrations initiales en Fe(II) allant de 2,4 M à 0,15 M.

II.2.2. Effet de la dilution et de la température sur les propriétés du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Nous avons étudié l'ensemble du diagramme de la Figure II.9, en analysant la phase, la composition et les propriétés des composés obtenus. Dans cette section, nous ne discuterons que les effets de la température à C_1 et les effets de la concentration à température ambiante. Les autres analyses sont reportées en Annexe 3. Pour cela, nous avons effectué deux séries de synthèses, les unes réalisées à température ambiante pour une concentration initiale en Fe(II) allant de 2,4 M à 0,15 M (zone orange-

jaune), les autres avec une concentration initiale en Fe(II) fixée à 1,2 M et pour des températures allant de 0 °C à 80 °C (zone bleu-rouge). Afin de déterminer le polymorphe obtenu, des caractérisations magnétique, structurale et morphologique ont été réalisées pour chaque synthèse. Nous regrouperons ces différentes caractérisations toujours suivant le format de la Figure II.9 pour plus de clarté.

Une notation des échantillons analysés est également mise en place de façon à simplifier la discussion. Ainsi chaque échantillon est nommé en fonction de sa concentration initiale en Fe(II) ainsi que sa température de réaction. Par exemple, l'échantillon C_1T_{50} correspond à l'échantillon synthétisé à 50 °C avec une concentration initiale de Fe(II) de 1,2 M qui est la concentration de référence C_1 . L'échantillon synthétisé à température ambiante (TA) avec une concentration initiale en Fe(II) de 0,6 M (soit 1/2 de la concentration C_1) sera noté $C_{1/2}T_{20}$.

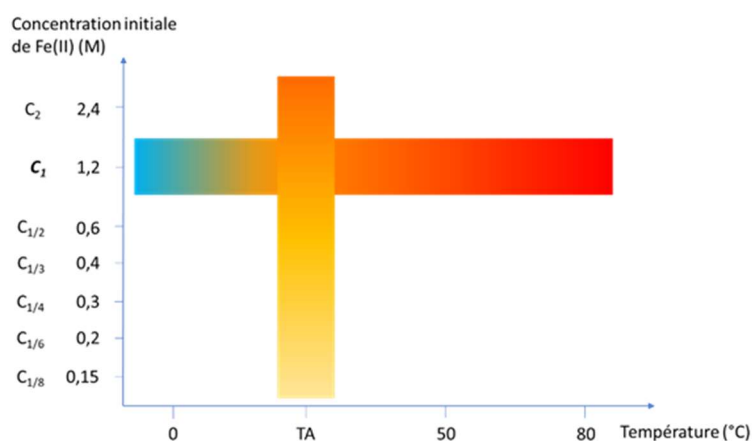


Figure II.9 : Séries de synthèses réalisées pour l'étude de l'impact de la dilution de la solution initiale en Fe(II) sur le polymorphe obtenu, zone jaune vers orange : évolution de la concentration de 0,15 M à 2,4 M pour une réaction à température ambiante (TA) ; zone bleu vers rouge : évolution de la température de réaction de 0 °C à 80 °C pour une concentration constante C_1 (concentration de référence).

II.2.2.1. Dilutions à température constante (TA)

A température ambiante, 7 synthèses ont été réalisées. Les caractérisations magnétiques de ces différents composés sont présentées en Figure II.10 et résumées dans le Tableau II.1. Nous pouvons alors distinguer assez clairement deux comportements. Le premier est caractérisé par une hystérèse assez large, d'environ 30 K, avec des températures de transition autour de $T_{1/2\uparrow} = 375$ K et $T_{1/2\downarrow} = 340$ K. Ces données, caractéristiques du polymorphe 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)^{43}$ (Figure II.3.a), sont obtenues pour les échantillons fortement dilués $C_{1/4}T_{20}$; $C_{1/6}T_{20}$ et $C_{1/8}T_{20}$. Le second comportement se définit par une hystérèse moins large, d'environ 15 K, avec des températures de transition autour de $T_{1/2\uparrow} = 360$ K et $T_{1/2\downarrow} = 340$ K. Ces données, correspondant au polymorphe 1b du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)^{43}$ (Figure II.3.b), sont observées pour les concentrations plus élevées C_1 et $C_{1/2}$. Le composé C_2T_{20} présente une hystérèse en étape, avec une première partie semblable au polymorphe 1b avec des températures de transition de $T_{1/2\uparrow} = 360$ K et $T_{1/2\downarrow} = 342$ K et donc un $\Delta T = 18$ K ; et une seconde étape très graduelle de 330 à 230 K, caractéristiques qui semblent se rapprocher des propriétés du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O^{43}$ (Figure II.6). Une caractérisation structurale est alors indispensable afin d'identifier les différentes phases.

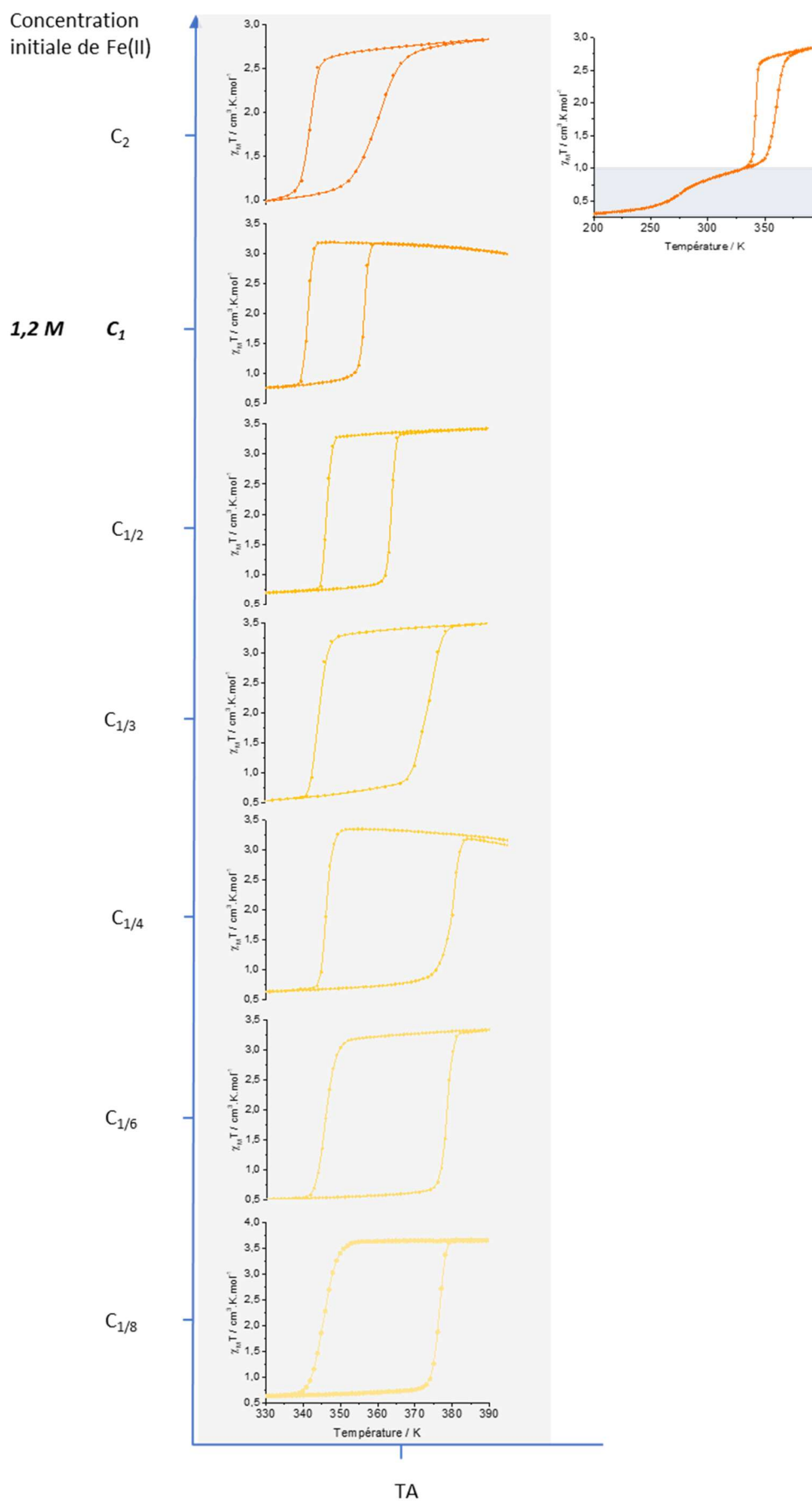


Figure II.10 : Propriétés magnétiques des composés C_2T_{20} à $C_{1/8}T_{20}$ synthétisés à TA de 2,4 à 0,15 M. Seul le 3^e cycle de chaque composé est présenté ici. Les cycles sont mesurés entre 330 et 390 K à 0,7 K/min en mode settle.

Nom de l'échantillon	T _{1/2} ↑ (K)	T _{1/2} ↓ (K)	ΔT	Libellé de laboratoire
C ₂ T ₂₀	360	342	18	GCMP89
C ₁ T ₂₀	354	340	14	GCMP73
C _{1/2} T ₂₀	364	346	18	GCMP74
C _{1/3} T ₂₀	373	344	29	GCMP75
C _{1/4} T ₂₀	376	345	31	GCMP76
C _{1/6} T ₂₀	378	346	32	GCMP77
C _{1/8} T ₂₀	376	345	31	GCMP78

Tableau II.1 : Tableau résumant les propriétés magnétiques des composés présentés en Figure II.10.

Les diffractogrammes de RX sur poudre ont été obtenus sur des échantillons préparés en capillaires (Figure II.11 et Figure II.12) et révèlent une évolution du composé C₁T₂₀ au composé C_{1/8}T₂₀. En effet, le composé C_{1/8}T₂₀ est clairement le polymorphe 1a alors que le composé C₁T₂₀ correspond au polymorphe 1b (voir Figure II.12). Entre ces deux composés, on constate un changement de la structure de la phase 1a à la phase 1b. Ainsi, le composé C_{1/3}T₂₀ présente bien le triplet caractéristique de la phase 1a autour de 25 ° alors qu'il ne possède qu'un seul pic aux alentours de 12 °, caractéristique de la phase 1b. Par conséquent, ce composé est un mélange de la phase 1a et de la phase 1b. Cependant, on remarque que le diffractogramme du composé C₂T₂₀ est différent : il présente des pics plus exotiques, correspondant au $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$, en accord avec les caractérisations magnétiques. Pour plus de clarté, le diffractogramme du C₂T₂₀ est comparé à ceux des polymorphes 1a, 1b et du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ sur la Figure II.12. Ainsi, nous remarquons également que le diffractogramme comporte des pics similaires à la phase 1b autour de 11 ° et de 18 °, ainsi qu'à la phase 1a pour le pic à 25 °, les deux pics entre 21 et 23 ° et celui à 26,5 ° étant clairement dus au $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$.

Ainsi, en jouant uniquement sur la concentration pour la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, nous avons pu obtenir les polymorphes 1a et 1b « purs », et observer une évolution de la phase 1b vers la phase 1a en diminuant la concentration de Fe(II) initiale. Nous avons également obtenu un mélange de ces deux polymorphes et du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$. Observons maintenant la deuxième série de synthèses pour lesquelles nous avons gardé la concentration constante et fait varier la température de réaction.

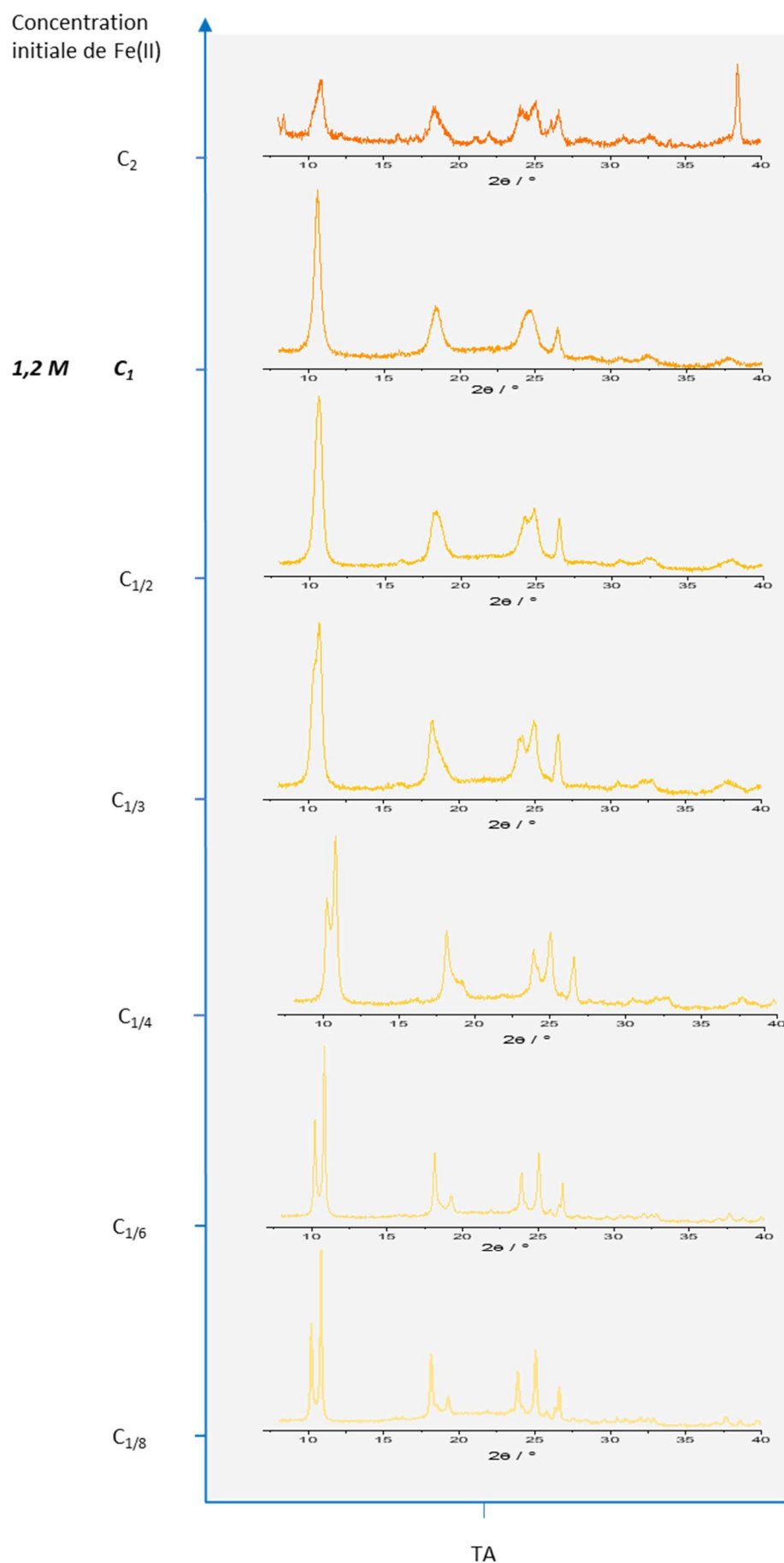


Figure II.11 : Diffractogrammes des composés C_2T_{20} à $C_{1/8}T_{20}$ synthétisés à TA de 2,4 à 0,15 M.

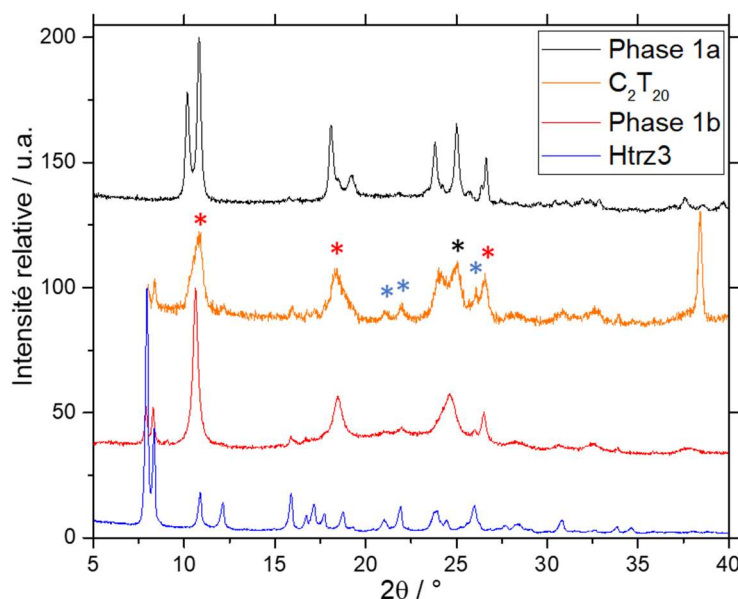


Figure II.12 : Diffractogrammes du composé C_2T_{20} , des polymorphes 1a, 1b et du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ ainsi que l'indexation des pics du C_2T_{20} correspondant aux phases susmentionnées.

II.2.2.2. Effet de la température à concentration C_1 constante

Pour cette série, la concentration initiale en Fe(II) est fixée à 1,2 M. Les synthèses sont effectuées à des températures différentes : 0 °C, température ambiante assimilée à 20 °C, 50 °C et 80 °C. Afin de comparer ces quatre composés, nous avons mesuré les propriétés magnétiques. Les différentes courbes sont rassemblées sur la Figure II.13 et présentées selon le schéma proposé précédemment (Figure II.9). Les données obtenues sont résumées dans le Tableau II.2. Nous voyons une évolution de la largeur d'hystérèse du composé C_1T_{20} à C_1T_{80} passant de 14 K à 34 K ainsi qu'une $T_{1/2\uparrow}$ augmentant avec la température de réaction. Ceci révèle une évolution de la phase 1b vers la phase 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Néanmoins, nous observons une évolution inverse pour le composé C_1T_0 , montrant une hystérèse plus large que le C_1T_{20} avec un $\Delta T = 30$ K, une $T_{1/2\uparrow} = 372$ K et $T_{1/2\downarrow} = 342$ K.

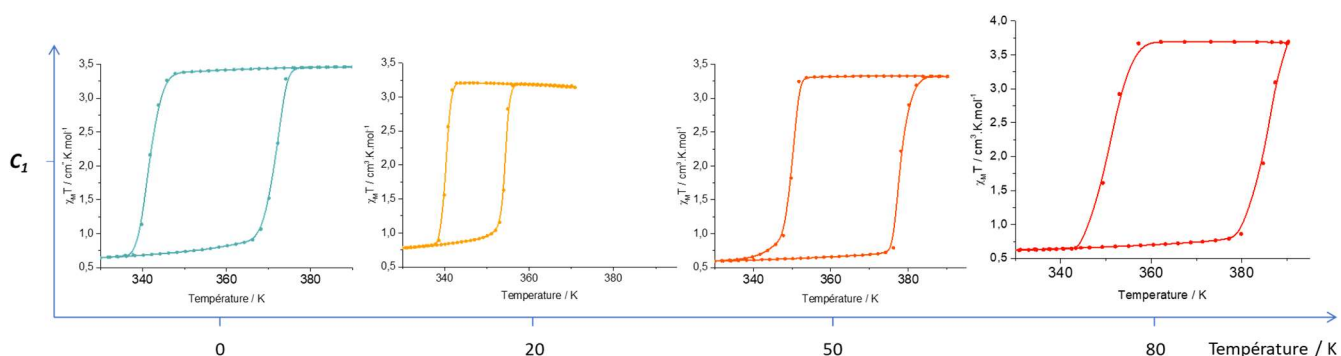


Figure II.13 : Propriétés magnétiques des composés C_1T_0 à C_1T_{80} synthétisés de 0 °C à 80 °C pour une concentration initiale en Fe(II) de 1,2 M. Seul le 3^e cycle de chaque composé est présenté ici. Les cycles sont mesurés entre 330 et 390 K à 0,7 K/min en mode settle

Nom de l'échantillon	T _{1/2} ↑ (K)	T _{1/2} ↓ (K)	ΔT	Libellé de laboratoire
C ₁ T ₀	372	342	30	GCMP142
C ₁ T ₂₀	354	340	14	GCMP73
C ₁ T ₅₀	378	350	28	GCMP110
C ₁ T ₈₀	385	351	34	GCMP124

Tableau II.2 : Tableau résumant les propriétés magnétiques des composés présentés en Figure II.13.

Nous avons ensuite réalisé l'étude structurale des quatre composés, présentée en Figure II.14, et nous pouvons observer une évolution de la structure allant d'une phase 1b vers une phase 1a du composé C₁T₂₀ au composé C₁T₈₀. Le composé C₁T₀ semble également appartenir à la phase 1b mais présente néanmoins un début de pic à 24 ° caractéristique de la phase 1a. Nous remarquons également des pics de faible intensité à 15,8 ; 21,9 ° ainsi qu'à 25,9 ° appartenant au $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot 3H_2O$. Ainsi les propriétés magnétiques du C₁T₀ sont cohérentes avec ce mélange de phase. Ce qui est étonnant avec cet échantillon, c'est que le mélange de phase semble tout à fait homogène au vu des caractéristiques magnétiques du matériau. En effet, nous n'observons pas de conversion en étapes (Figure II.13), caractéristique des composés constitués de plusieurs phases.

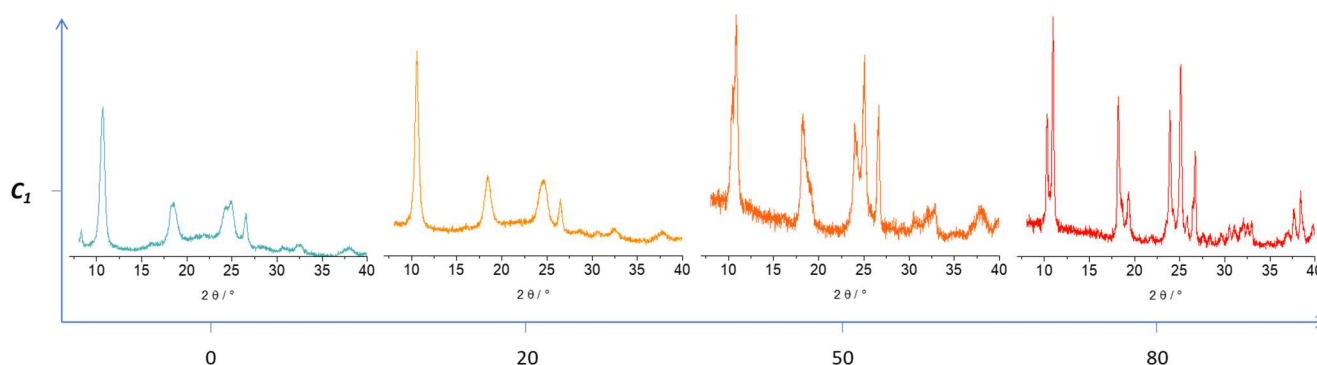


Figure II.14 : Diffractogrammes des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ synthétisés de 0 °C à 80 °C pour une concentration C₁.

Ainsi, nous avons montré l'obtention de composé de la phase 1a, 1b mais également des mélanges de phase 1a, 1b et du composé $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot xH_2O$. Néanmoins, l'étude de ces deux séries de composés ont permis de montrer que, bien que la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ soit simple, il est difficile de contrôler la phase résultant de cette synthèse.

II.2.3. Effet de la dilution et de la température sur la morphologie du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Tous les matériaux ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission de façon à connaître la morphologie et la taille des particules obtenues. La Figure II.15 présente l'ensemble des images obtenues pour chacun des composés synthétisés accompagnées de leur appartenance à l'une des trois phases précédemment discutées. Les analyses structurales et magnétiques des composés qui n'ont pas été présentés précédemment ont été mises en Annexe 3.

Cette analyse morphologique permet de rendre compte d'un changement de forme et de taille entre les différentes phases du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot xH_2O$. Plus précisément, pour le polymorphe 1a, la morphologie des particules est bien définie avec une forme de bâtonnets avec des tailles allant de 500 à 1100 nm de long pour une largeur de 250 à 700 nm. Par ailleurs, le polymorphe 1b présente une morphologie non définie, de forme aléatoire mais de tailles nanométriques d'environ 160 nm de long pour 60 nm de large. Enfin, le composé $C_{1/8}T_0$ montre une morphologie distincte. Il est constitué de particules de morphologie très anisotrope : des nanofils de 0,5 à 4 μm de long pour 30 à 150 nm de large. Pour finir, les clichés MET des composés comportant plusieurs phases révèlent un mélange de morphologies, comme pour le C_2T_{20} .

Les composés de la série de synthèse réalisée à température ambiante ont également été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces clichés sont reportés en Annexe 3 et montre la même évolution que les clichés MET d'une morphologie non définie pour le C_1T_{20} à une morphologie de type bâtonnets, bien définie, pour le $C_{1/8}T_{20}$.

De plus, les analyses élémentaires présentées en Annexe 2, confirment l'obtention du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ pour ces composés, bien que les taux d'azote obtenus soient plus faibles que ceux attendus (phénomène retrouvés très fréquemment dans la littérature). Les taux de fer obtenus sont également toujours plus faibles que ceux attendus, posant ainsi la question d'un éventuel problème au niveau de la mesure. Pour les échantillons constitués partiellement de $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot xH_2O$, les résultats révèlent un excès de bore ainsi qu'un manque de Fe par rapport aux autres composés ne présentant pas cette particularité.

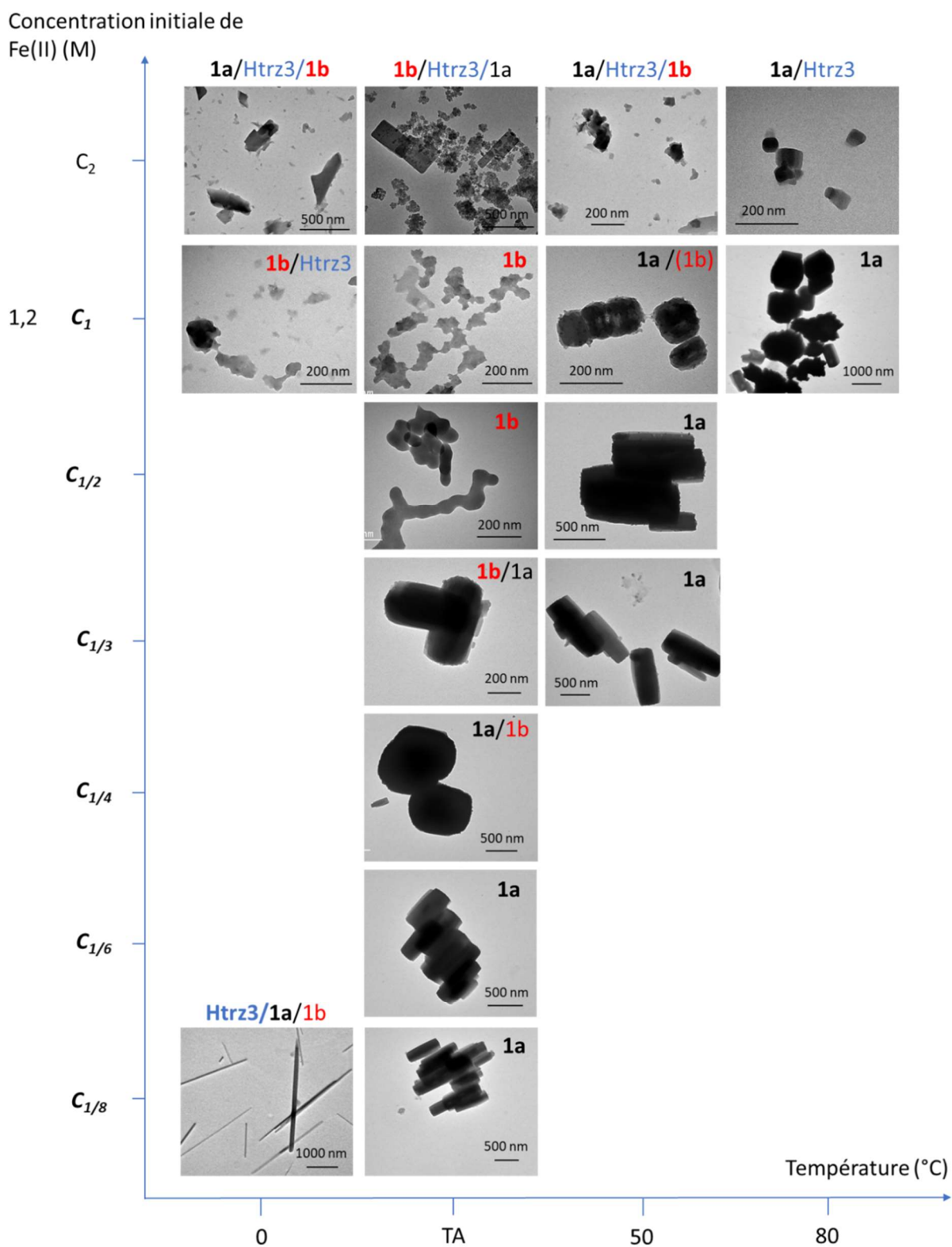


Figure II.15 : Images MET des composés synthétisés pour différentes concentrations initiales de Fe(II) allant de 0,15 M à 2,4 M ainsi que pour différentes températures de 0 °C à 80 °.

II.2.4. Conclusion

Pour résumer, nous avons présenté la synthèse du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ selon deux axes d'étude : la température de réaction et la concentration initiale en $Fe(II)$. Contre toute attente, nous avons observé une évolution de la structure du composé obtenu au fil des variations de température et de concentration. D'après les résultats des différentes caractérisations, nous avons obtenu des composés appartenant aux deux polymorphes, 1a et 1b du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, ainsi que des mélanges de phases constitué des polymorphes 1a et 1b et du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2 \cdot xH_2O$. Ainsi, nous avons montré qu'il n'est pas simple de contrôler, par la synthèse, ni la phase obtenue ni la morphologie des particules. Néanmoins, nous avons pu répertorier les différents résultats dans une ébauche de diagramme de phase présenté en Figure II.16, exposant les phases obtenues en fonction des paramètres de synthèse utilisés. Il apparaît assez clairement que pour obtenir la phase 1a en synthèse directe, les faibles concentrations et les températures « élevées » sont nécessaires.

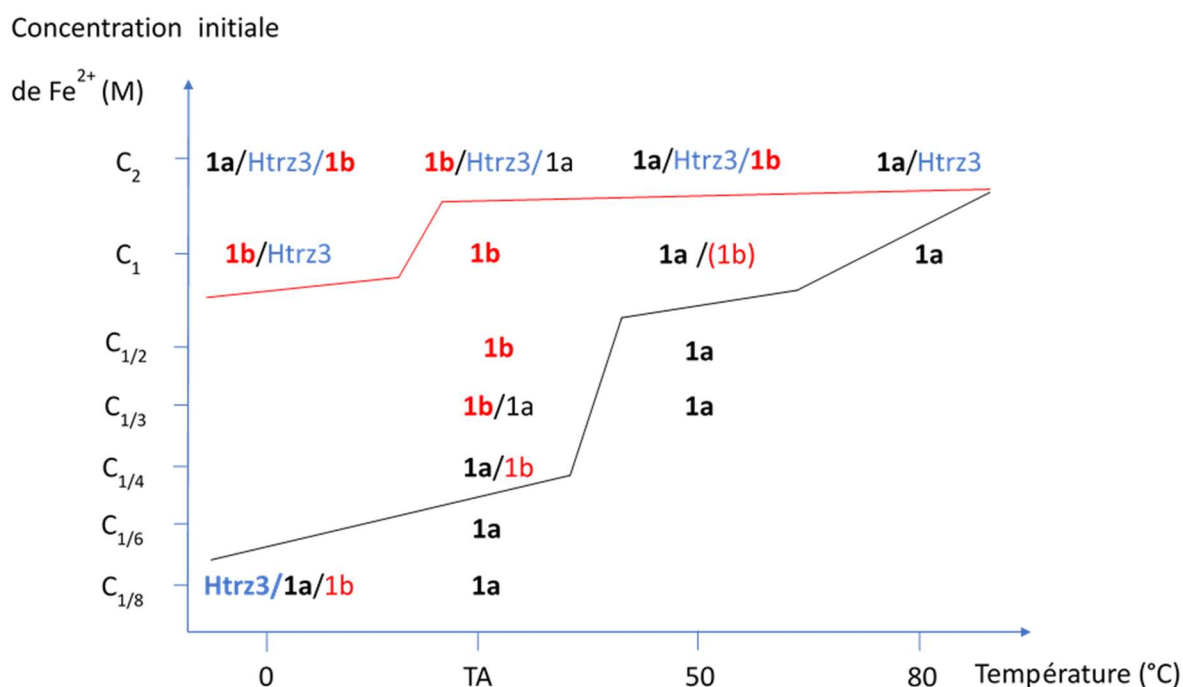


Figure II.16 : Diagramme de phase du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en fonction des paramètres de synthèse.

Chapitre II.3 : Synthèse de nanocomposites AuNRs@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

L'étude précédente nous ayant permis d'avoir une meilleure visibilité sur la synthèse du matériau à CS par voie directe, nous nous sommes ensuite penchés sur la préparation des nanobâtonnets d'or (AuNRs) dans le but de développer de nouveaux nanocomposites multifonctionnels.

II.3.1. Synthèse et étude de la stabilité des nanoparticules d'or

La synthèse des AuNRs décrite par Murphy⁶⁶ est reproductible et permet un bon rendement de synthèse. Cette synthèse se déroule en deux étapes : tout d'abord, une étape de création des germes d'or est effectuée suivie de la croissance ensemencée de ces germes de façon contrôlée. Cette technique de croissance ensemencée permet un bon contrôle de la taille et de la forme des NPs d'or synthétisées.

II.3.1.1. Protocole expérimental

Lors d'une première étape de la méthode de Murphy⁶⁶, une solution de germes d'or est d'abord préparée avec 7,5 mL d'une solution de CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium) à 100 mM auquel on ajoute 250 μ L de HAuCl₄ dissout dans l'eau à 10 mM. La solution initialement jaune pâle devient alors jaune orangée résultant de la complexation des ions Au³⁺ par le Br. Une solution glacée de NaBH₄ à 10 mM est ajoutée sous forte agitation, le milieu devient alors marron attestant de la formation de germes de taille inférieure à 5 nm (absence de bande plasmon). La dispersion est laissée à réagir 30 minutes au bain-marie à 30 °C puis à reposer 6 h. Un peu avant la fin des 6 h de repos, une solution de croissance est préparée à partir de 500 mL d'une solution de CTAB à 100 mM à laquelle sont ajoutés 20 mL de la solution de HAuCl₄ à 10 mM. Ensuite 4 mL d'AgNO₃ à 10 mM puis 4 mL de H₂SO₄ à 1 M sont ajoutés. Cette solution de croissance est laissée sous agitation pendant 30 minutes au bain-marie et est entourée de papier aluminium pour éviter toute déstabilisation de l'argent par la lumière (même si celui-ci est probablement déjà dissout par l'acide sulfurique). L'argent ajouté ici permet un meilleur contrôle du rapport d'aspect des objets obtenus en favorisant la cinétique de croissance longitudinale⁶⁷. Enfin, au bout des 6 h de repos de la dispersion de germes, on ajoute 3,2 mL d'une solution d'acide ascorbique (100 mM) à la solution de croissance puis 1 mL de la dispersion de germes. La dispersion colloïdale d'or devient alors incolore puis est laissée 6 h sous agitation au bain-marie à 30 °C entourée de papier aluminium pour plus de sécurité (afin d'éviter toute déstabilisation par la lumière). Une fois terminée, une dispersion colloïdale bordeaux-marron est obtenue. Il faut ensuite laver les nanobâtonnets obtenus plusieurs fois de façon à éliminer au maximum les autres morphologies et enlever l'excédent de CTAB et de réactifs encore présents en solution. Ainsi, la dispersion colloïdale obtenue est séparée en 6 tubes de centrifugation type Falcon de 50 mL puis centrifugée à 12 000 ref (force centrifuge relative) pendant 15 min à 25 °C (pour que le CTAB ne recristallise pas). Ensuite, le surnageant est

prélevé puis le culot est lavé à l'eau ultra-pure dans les mêmes conditions de centrifugation suivi de deux lavages au CTAB à 5 mM (CMC). Ceci permet de garder la double-couche de CTAB autour des nanobâtonnets d'or afin de garder la stabilité colloïdale des AuNRs. Tous les surnageants et de petites quantités des solutions brute et finale sont conservés pour analyse spectroscopique pour comparaison afin de vérifier la morphologie des AuNRs obtenus. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (Partie 1 Chapitre 2) les spectres UV-visible donnent un indice sur la morphologie et la taille des AuNPs obtenues. Les spectres UV-visible permettent également d'accéder à la concentration de la dispersion colloïdale d'or obtenue. Pour cela, nous devons connaître la densité optique (D.O.) de la dispersion colloïdale à 400 nm. Celle-ci est ensuite multipliée par le facteur de dilution (F.D.) pour obtenir la densité optique de la dispersion. Ce produit est alors multiplié par la masse molaire de l'Au (196,97 g/mol) ainsi que par $4,16 \cdot 10^{-4}$, une constante provenant de la littérature^{68,69}, tel que :

$$[Au] = D.O_{400nm} \times F.D \times 4,16 \cdot 10^{-4} \times M_{Au}$$

Équation II.2 : Equation de calcul de la concentration de NPs d'or en dispersion.

Le spectre UV-visible, Figure II.17.a, présente les deux bandes d'absorption caractéristiques des AuNRs : une première bande avec un maximum autour de 780 nm et une seconde vers 520 nm ; attribuées aux modes de résonances plasmoniques longitudinal et transversal respectivement. La densité optique à 400 nm (0,309 avant normalisation) permet d'accéder à la concentration en or, $[Au] = 3,8$ g/L. De plus, les images MET (Figure II.17.b) confirment la morphologie en nanobâtonnets et révèlent des particules d'une longueur de 60 ± 8 nm et de largeur 15 ± 4 nm (les histogrammes de taille sont présentés en Annexe 4).

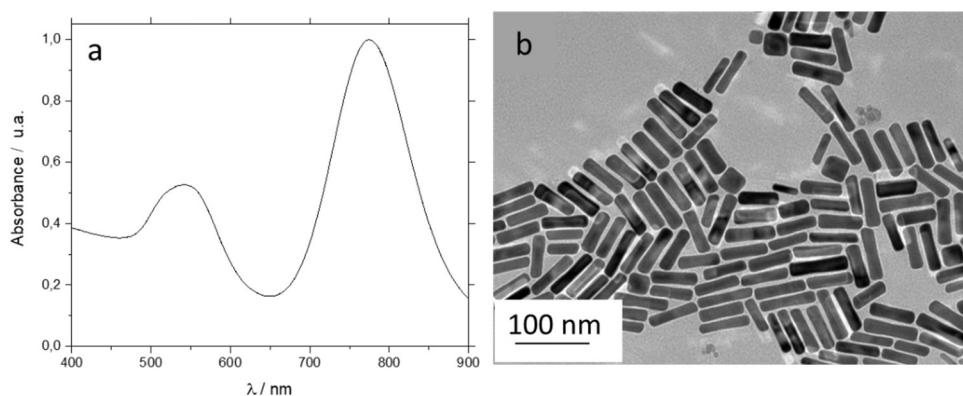


Figure II.17 : a. Spectre UV-visible et b. Image MET de la dispersion colloïdale des AuNRs.

II.3.1.2. Test de stabilité Au – Htrz – EtOH

Pour obtenir des nanocomposites $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ la stratégie est de synthétiser le matériau à CS directement autour de la NP d'or. Rappelons que la synthèse directe du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ est normalement réalisée dans un mélange eau/éthanol⁴³. Or les nanobâtonnets d'or sont stabilisés par une double couche de CTAB par interaction électrostatique. Ce CTAB étant

soluble dans l'éthanol, la dispersion colloïdale d'AuNRs se déstabilise. Afin de mieux appréhender cette déstabilisation, nous avons étudié la stabilité colloïdale des AuNRs en fonction du taux d'éthanol introduit dans la dispersion puis dans les conditions de synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Nous avons donc testé la stabilité des AuNRs dans différents rapports volumiques eau/éthanol (100/0 ; 80/20 ; 60/40 ; 40/60 et 20/80), afin de trouver le ratio optimum. Pour cela, nous avons choisi un volume fixe (20 μ L) de la dispersion d'AuNRs dans l'eau, auquel nous avons ajouté un volume d'eau et un volume d'éthanol, afin que le volume total soit toujours de 100 μ L.

Ces tests ont été réalisés en surveillant le changement de couleur de la dispersion colloïdale des AuNRs à l'œil nu. En effet, lorsque la dispersion est stable sa couleur est bordeaux alors que lorsqu'elle se déstabilise, la dispersion colloïdale flocule s'accompagnant d'une apparition d'un dépôt noir ainsi que d'un surnageant transparent incolore (Figure II.18).

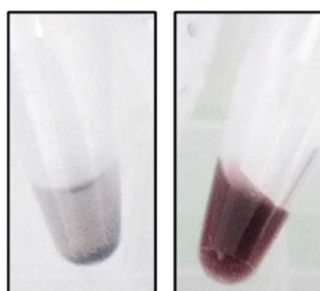


Figure II.18 : Images de la dispersion colloïdale des AuNRs à gauche : déstabilisés, à droite : stable.

Les différents tests de stabilité sont regroupés dans le Tableau II.3. Ainsi, il apparaît que le rapport optimum est de 60 % d'eau et 40 % d'éthanol, au-delà de 40 % d'éthanol la dispersion d'AuNRs se déstabilise. Cette déstabilisation est due à la perte de la couche externe de CTAB entourant les AuNRs dans la solution.

V(EtOH)	0	20	40	60	80
V(Au)	20	20	20	20	20
V(H ₂ O)	80	60	40	20	0
Stabilité	+	+	+	-	-

Tableau II.3 : Test de stabilité de la dispersion d'or en présence d'éthanol ; le + correspond à une dispersion stable ; le - correspond à la déstabilisation de la dispersion d'or. Tous les volumes sont en μ L.

Afin d'optimiser l'échange de chaleur produit par la particule d'or entre celle-ci et la couche à conversion de spin, il est important de voir si la double couche de CTAB qui stabilise les AuNRs en suspension colloïdale est modifiée en présence des réactifs. Le ligand Htrz étant acide et nucléophile, il peut aisément se fixer aux AuNRs, en remplaçant une partie de la couche externe du CTAB (Figure II.20.a). En effet, des mesures préalables de zétamétrie⁷⁰ et XPS⁷¹ sur des AuNPs stabilisées par différents tensio-actifs sont en faveur de cette substitution partielle. La stratégie employée consiste donc à ajouter le triazole à la dispersion d'or afin de l'échanger avec le CTAB, puis à ajouter le sel de fer afin

d'induire la réaction de complexation. L'idée est alors de venir remplacer le CTAB de la couche externe par le ligand Htrz, qui sert à la fois de stabilisant pour les AuNRs et de points de nucléation, pour faire croître le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ directement autour de l'or. Cette approche est validée par le fait que la suspension d'AuNRs se déstabilise en présence de la solution aqueuse de sel de fer.

Ainsi, différentes concentrations de Htrz et volumes d'éthanol ont été testés de façon à connaître la stabilité de la dispersion colloïdale de l'or en présence du triazole. De façon similaire aux précédents tests, le volume de la dispersion d'AuNRs dans l'eau est fixé à 20 μ L. Nous y ajoutons un volume de triazole constant dissout dans l'eau à différentes concentrations, ainsi qu'un volume d'éthanol qui varie de façon à avoir toujours un volume total de 100 μ L. Ainsi, un premier examen visuel est effectué juste après l'addition, puis 1 h après et enfin 24 h après. On observe alors que jusqu'à une concentration de 2 M de Htrz, la dispersion colloïdale reste stable au-dessous de 40 % d'éthanol, même après 24 h (Figure II.19 et Tableau II.4), alors qu'au-delà de ce ratio, la suspension est déstabilisée.

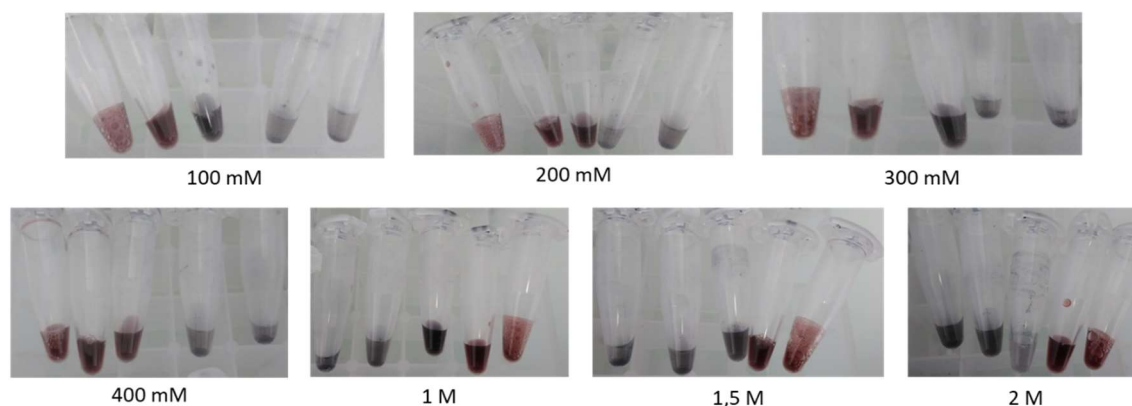


Figure II.19 : Photos des dispersions colloïdales des AuNRs diluées dans différentes concentrations de solutions Htrz et avec différents ratios d'éthanol allant de 0 à 80 % après 0 h d'incubation (de gauche à droite).

V(EtOH)	0	20	40	60	80
V(Au - Htrz)	20	20	20	20	20
V(H ₂ O)	80	60	40	20	0
[Htrz]	Stabilité				
100 mM	+	+	-	-	-
200 mM	+	+	~	-	-
300 mM	+	+	~	-	-
400 mM	+	+	-	-	-
500 mM	+	+	+	-	-
1 M	+	+	~	-	-
1,5 M	+	+	-	-	-
2 M	+	+	-	-	-

Tableau II.4 : Tests de stabilité de dispersion Au-Htrz dans un milieu H₂O/ EtOH en faisant varier la concentration de Htrz de la dispersion après 0 h d'incubation. Quand la dispersion colloïdale est stable elle est notée +, si elle est déstabilisée elle est notée - ; enfin lorsque la couleur de la dispersion a changé de couleur sans aller jusqu'à déstabilisation totale, elle est notée ~. Tous les volumes sont en μ L.

De plus, une analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée de façon à connaître l'influence du Htrz sur le spectre des AuNRs. En effet, une variation dans le pic d'absorption des AuNRs indique une modification de l'environnement diélectrique des bâtonnets et donc dans leur couche externe de tensioactif. Ainsi, le spectre UV-Visible de la dispersion colloïdale d'AuNRs avec 1,8 M de Htrz montre un décalage marqué de la bande plasmon longitudinal (Figure II.20.b). En effet, pour la courbe de la dispersion d'AuNRs-Htrz, la bande d'absorption de l'or se trouvant à 780 nm est décalée vers les couleurs rouges à 788 nm, ce décalage de 8 nm étant significatif. La bande plasmon présente à 520 nm est, quant à elle, moins impactée, le décalage n'étant que de 5 nm. Par conséquent, le décalage de la bande SPR observé en Figure II.20.b est en accord avec les travaux précédemment publiés^{70,71} et l'hypothèse formulée au-dessus : le Htrz remplace partiellement la couche externe de CTAB bien que la quantification de cette substitution n'ait pas été au cœur de nos préoccupations.

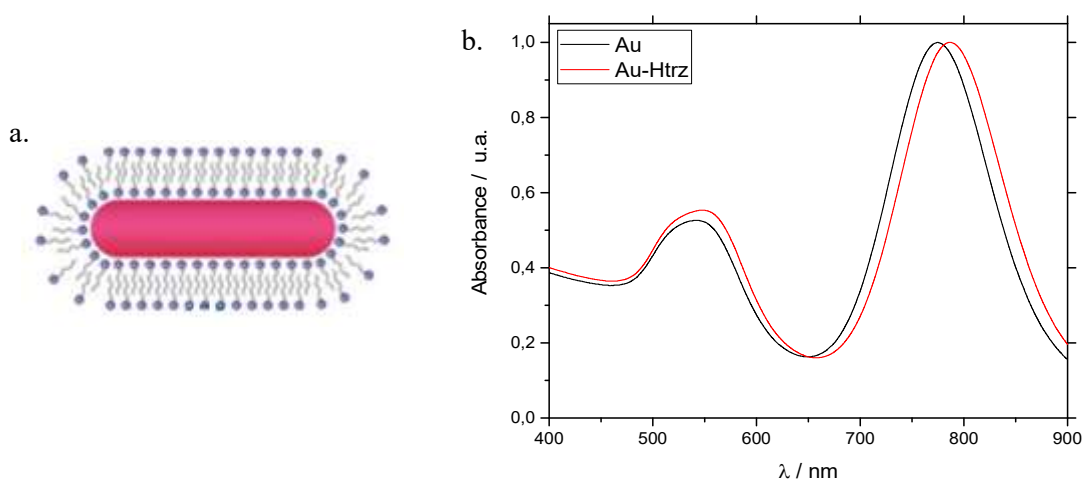


Figure II.20 : a. Schéma d'un AuNRs stabilisé par une double couche de CTAB et b. Spectre UV-visible de la dispersion initiale des AuNRs (noir) et de la dispersion en présence d'une solution de Htrz à 1,8 M et d'éthanol après 1 h d'incubation.

Pour résumer, nous avons décidé de réaliser les synthèses de nanocomposites en utilisant un mélange avec 40 % d'éthanol et 60 % d'eau. Ce mélange permet de maintenir la stabilité colloïdale des nanobâtonnets d'or pendant la synthèse des AuNRs@SCO tout en favorisant l'échange du CTAB de la couche externe par le ligand triazole. Ce ratio 40/60 d'éthanol/eau est le rapport volumique utilisé dans le chapitre II.2 pour la synthèse directe du composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ à différentes températures et concentrations.

II.3.2. Synthèse et propriétés des nanocomposites

II.3.2.1. Synthèse des nanocomposites

La synthèse des nanocomposites est effectuée dans les mêmes conditions que celles du matériau à CS seul. Un léger ajustement a été réalisé quant à l'ajout de la solution d'or dans le milieu réactionnel. Ainsi, les AuNRs sont mélangés à la solution de Htrz, puis le tout est laissé sous agitation pendant 1 h

de façon à favoriser l'échange entre le CTAB et le Htrz. La solution de sel de Fe(II) est ensuite ajoutée pour faire croître le polymère de coordination $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ autour des AuNRs. Le mélange est ensuite laissé réagir 2h sous agitation puis suit les mêmes étapes de lavage que pour le matériau à CS seul. Différentes concentrations en Fe(II) ont été testées et nous présenterons seulement les plus notables dans ce travail de thèse. Les volumes des solutions d'AuNRs, de Fe(II) et de Htrz utilisés ici sont de 500 μ L chacune (sachant que la concentration des AuNRs est toujours entre 2 et 4 g/L). Les synthèses sont réalisées dans des tubes coniques (type Eppendorf) de 2 mL. Les concentrations de Fe(II) et de Htrz sont alors ajustées en fonction de la concentration finale souhaitée. Les notations que nous allons mettre en place pour ces composés sont similaires à celles utilisées précédemment, c'est-à-dire, NCB- $C_{1/2}T_{20}$ avec NC faisant référence à NanoComposite, B pour BF_4 et C afin de préciser, à nouveau, la concentration de Fe(II) initiale et T, la température de la réaction.

Ainsi, la synthèse d'une gamme de nanocomposites a été réalisée pour différentes concentrations en Fe(II). La Figure II.21 révèle les nanocomposites $Au@SCO$ obtenus pour lesquels les particules d'or, qui apparaissent clairement en noir car plus denses en électrons, sont enrobées d'un matériau apparaissant plus clair (moins dense) qui correspond au matériau SCO, le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. En effet, l'or ayant une masse molaire plus élevée que le fer ($197 \gg 56$) celui-ci apparaît plus contrasté au MET.

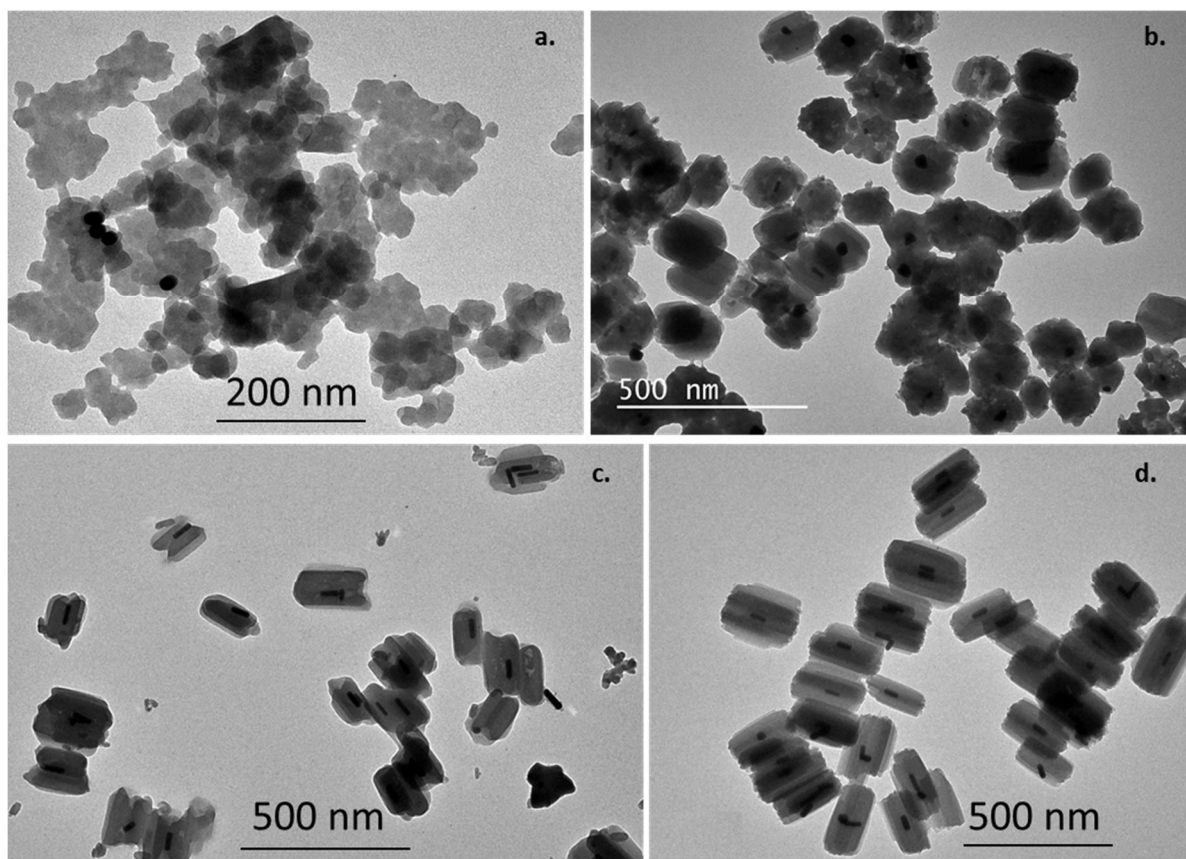


Figure II.21 : Images MET des nanocomposites obtenus a. NCB- $C_{2}T_{20}$, b. NCB- $C_{1/1,3}T_{20}$, c. NCB- $C_{1/2}T_{20}$ et d. NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$.

Sur cette Figure II.21, une évolution claire de la morphologie des nanocomposites obtenus peut être observée lorsque la concentration en Fe(II) diminue, ceci de façon similaire à la synthèse sans or (cf. II.2). Le NCB-C₂T₂₀ (Figure II.21.a) présente très peu de particules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ possédant une NP d'or à l'intérieur. De plus les particules, sont globalement mal définies et ressemblent à celles obtenues pour le polymorphe 1b. Lorsque la concentration diminue, en allant de NCB-C_{1/1,3}T₂₀ à NCB-C_{1/2,7}T₂₀, nous observons une meilleure définition de la morphologie des particules ainsi qu'un taux croissant de nanocomposites. La stratégie de synthèse s'est donc avérée réussie. Afin de pouvoir discuter l'évolution en taille et le taux de remplissage des nanocomposites obtenus, nous avons effectué une analyse de taille à l'aide d'Image J, sur 100 particules pour chaque composé. Ainsi, nous avons obtenu une longueur et une largeur moyenne ainsi qu'un taux de remplissage moyen (Tableau II.5). Ces résultats montrent que la taille des particules augmente avec la diminution de la concentration initiale de Fe(II) d'une longueur moyenne d'environ 150 nm à 212 nm. De plus, nous constatons une évolution de la morphologie, allant de nanoparticules mal définies vers des nanobâtonnets bien définis (les histogrammes de taille des nanocomposites sont présentés en Annexe 4). Enfin, l'analyse de taille des images MET révèle que le taux de remplissage augmente nettement avec la dilution des solutions mises en œuvre, passant d'un taux inférieur à 20 % pour NCB-C₂T₂₀ à un taux de 90 % pour NCB-C_{1/2,7}T₂₀.

Composé	MET	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Taux de remplissage (%)	Libellé
NCB-C ₂ T ₂₀	a	156 ± 56	70 ± 24	17	GCMP88
NCB-C _{1/1,3} T ₂₀	b	153 ± 36	119 ± 28	47	GCMP131
NCB-C _{1/2} T ₂₀	c	155 ± 26	88 ± 23	75	GCMP46b
NCB-C _{1/2,7} T ₂₀	d	212 ± 30	106 ± 24	90	GCMP87

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des analyses de taille des nanocomposites obtenus.

Il est intéressant de noter que l'amélioration de la morphologie liée à la réduction de la concentration initiale en fer s'observe également pour les synthèses sans nanoparticules d'or (cf Figure II.15), mais pour des conditions de dilutions plus faibles dans le cas des nanocomposites. Il est donc possible que nous soyons en présence de différents polymorphes.

Un autre fait s'est également porté à notre attention lors de l'analyse de taille des nanoparticules dépourvues d'or (Figure II.22.a et b). Celles-ci présentent les mêmes tailles et morphologies que les particules composites. Compte tenu des conditions de concentration finale, comme nous l'avons mentionné juste avant, cette morphologie n'est pas attendue et laisse penser à la présence d'un effet « template ». Cet effet « template » s'applique donc aux particules à CS, qu'elles possèdent, ou non, une NP d'or à l'intérieur. Pour expliquer cet effet, notre hypothèse porte sur le mécanisme de croissance potentiel du matériau à CS autour des NPs d'or. En effet, les nanobâtonnets d'or étant recouverts de Htrz, ils servent de points de nucléation pour la croissance du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Etant donné le grand

nombre d'AuNRs dans le milieu réactionnel, le nombre d'objets formés est plus important que si les NPs d'or n'étaient pas présentes formant donc des particules plus petites. De plus, les particules à CS dépourvues d'or peuvent simplement résulter d'une fragmentation de fagot composant le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (voir images MEB en Annexe n° 3). Pour étayer cette hypothèse, une étude approfondie du mécanisme de formation ainsi que de l'interface entre les AuNRs et le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ serait nécessaire.

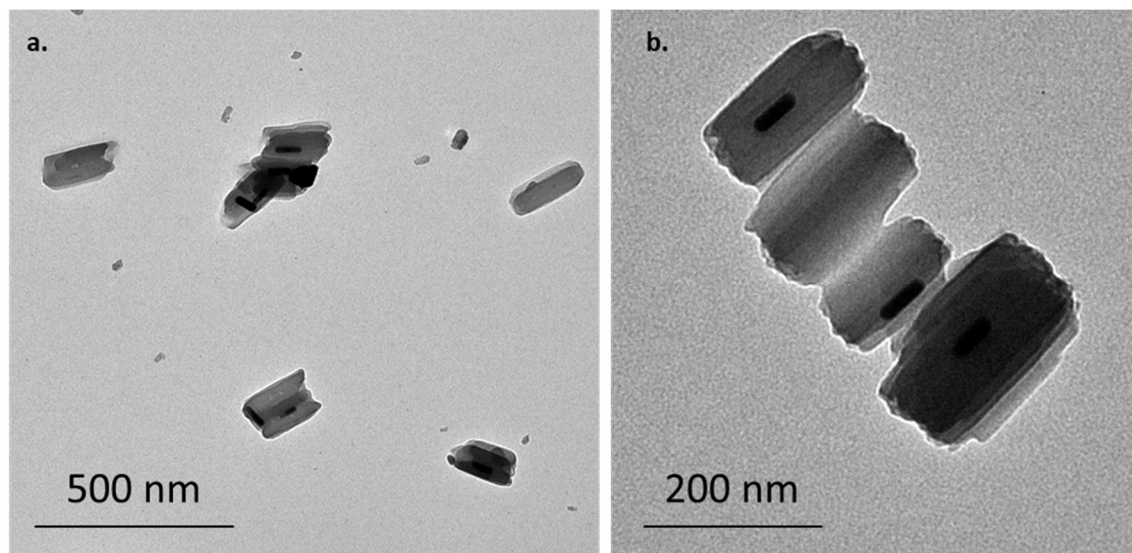


Figure II.22 : Images MET des nanocomposites a. $\text{NCB-C}_{1/2}\text{T}_{20}$ et b. $\text{NCB-C}_{1/2,7}\text{T}_{20}$ montrant une zone révélant la présence à la fois des nanocomposites $\text{Au}@SCO$ et des matériaux SCO seuls.

Au vu des différentes morphologies et après avoir réalisé l'étude précédente sur les différents polymorphes du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, nous allons donc maintenant étudier les structures des nanocomposites obtenus de façon à savoir à quel polymorphe ces composés correspondent.

Les échantillons ont donc été analysés par DRX poudre en capillaire (en raison de la faible quantité de poudre obtenue) et les quatre diffractogrammes sont répertoriés en Figure II.23. Tout d'abord, les pics présents à $38,3^\circ$ sont révélateurs de la présence de l'or dans les nanocomposites. De plus, ces diagrammes de diffraction nous montrent que le $\text{NCB-C}_2\text{T}_{20}$ est un mélange du polymorphe 1a et 1b au vu de ces trois pics autour de 25° ainsi que de son pic unique à 12° . Par contre, les $\text{NCB-C}_{1/1,3}\text{T}_{20}$, $\text{NCB-C}_{1/2}\text{T}_{20}$ et $\text{NCB-C}_{1/2,7}\text{T}_{20}$ sont tous les trois constitués du polymorphe 1a. En revanche, les matériaux à CS synthétisés dans les mêmes conditions et pour les dilutions finales correspondantes n'appartiennent pas seulement à la phase 1a. En effet, le composé C_2T_{20} (équivalent à $\text{NCB-C}_2\text{T}_{20}$) est un mélange de phase 1a, de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$ et de phase 1b. Le composé $\text{C}_{1/2}\text{T}_{20}$ (équivalent à $\text{NCB-C}_{1/1,3}\text{T}_{20}$) appartient à la phase 1b ; et les composés $\text{C}_{1/3}\text{T}_{20}$ et $\text{C}_{1/4}\text{T}_{20}$ sont, quant à eux, des mélanges des polymorphes 1a et 1b (équivalent à $\text{NCB-C}_{1/2}\text{T}_{20}$ et $\text{NCB-C}_{1/2,7}\text{T}_{20}$). Ainsi, il semblerait que l'introduction des AuNRs favorise la formation de la phase 1a du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

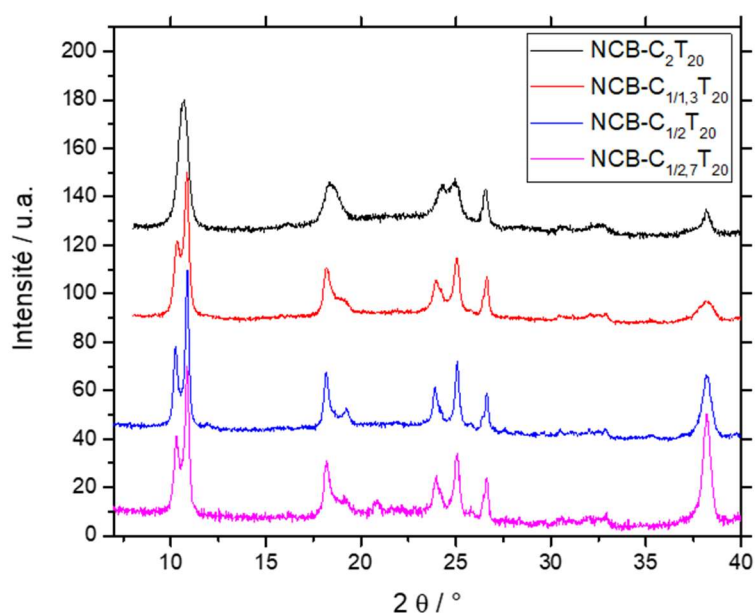


Figure II.23 : Diffractogrammes des échantillons $NCB-C_2T_{20}$ en noir, $NCB-C_{1/1,3}T_{20}$ en rouge, $NCB-C_{1/2}T_{20}$ en bleu et en rose le $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$.

II.3.2.2. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées sur ces composés afin de vérifier la teneur en Fe(II) et en B pour l'ICP ainsi qu'en C, H et N pour la CHNF. Les résultats sont présentés en Annexe 2 et montrent que les quantités de Fe(II) et de B sont similaires à celles obtenues pour les composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ seul.

II.3.2.3. Analyse EDS

Une analyse élémentaire en STEM-EDS a été réalisée sur les nanocomposites obtenus afin de sonder les éléments Fe, F et Au ; la quantité de B ne peut pas être analysée en EDS du fait de sa faible masse atomique. Les cartographies sont présentées Figure II.24 et montrent clairement la présence des AuNRs (violet) entourés du fer (vert), confirmant ainsi la composition des nanocomposites.

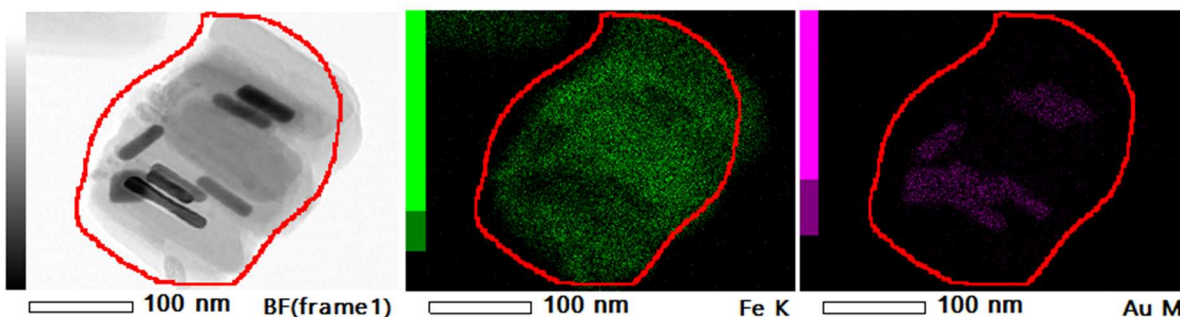


Figure II.24 : Cartographie STEM-EDS du $NCB-C_{1/2}T_{20}$ pour les éléments Fe et Au.

II.3.2.4. Propriétés magnétiques

Pour étudier l'effet de la présence de l'or dans les particules de nanocomposites sur les propriétés magnétiques, nous devons les comparer à des particules de tailles identiques de la même phase. Or, nous avons vu que la synthèse directe ne permet pas d'obtenir des particules de la phase 1a de tailles similaires. Nous avons donc synthétisé un composé de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ de référence par voie micellaire qui nous permet d'obtenir le polymorphe 1a avec un très bon contrôle de la taille en fonction des paramètres de synthèse utilisés. Par conséquent, au vu de l'étude réalisée par L. Moulet⁷⁰, nous avons choisi la synthèse à 50 °C avec un temps de création de micelle de 5 minutes et un temps de réaction de 5 minutes de façon à obtenir un composé d'environ 200 nm de long. Ainsi, nous obtenons des nanoparticules de forme cylindrique bien définie de 214 ± 27 nm de long et 71 ± 20 nm de large avec une hystérèse de 15 K de large comme nous pouvons le voir sur la Figure II.25 et Tableau II.6 (diffractogramme présenté en Annexe 3). Ce composé est noté similairement aux précédents échantillons MC_1T_{50} , avec M pour synthèse micellaire.

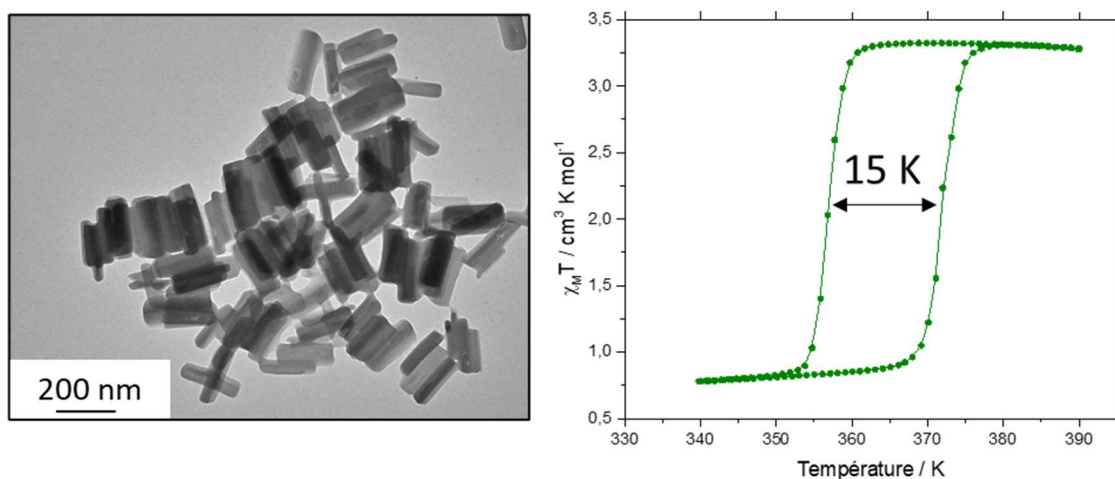


Figure II.25 : Image MET du MC_1T_{50} à gauche ; évolution du $\chi_M T$ en fonction de la température à droite.

Dans un premier temps, nous comparons les propriétés magnétiques des différents nanocomposites obtenus. La Figure II.26 présente le troisième cycle d'hystérèse sous sa forme stabilisée. Les valeurs de $\chi_M T$ à 390 K varient entre 3,1 et 3,4 $cm^3.K.mol^{-1}$, en accord avec l'état HS du Fe(II). A basse température, un résidu HS ($\chi_M T \sim 0.5$ $cm^3.K.mol^{-1}$) est observé, comme régulièrement rapporté à l'échelle nanométrique^{34,51}. Les largeurs d'hystérèse sont respectivement de 31, 28, 28 et 33 K pour les composés $NCB-C_2T_{20}$, $NCB-C_{1/1,3}T_{20}$, $NCB-C_{1/2}T_{20}$ et $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$, ce qui tend à montrer que le ΔT est assez stable avec l'augmentation du taux de remplissage des nanocomposites (Tableau II.6). Notons également que, malgré des variations du taux de remplissage des nanoparticules de SCO par l'or, chaque composé se comporte comme une phase unique. Il n'y a pas de réelle différence de comportement entre les particules sans or et celles avec or au sein du même composé.

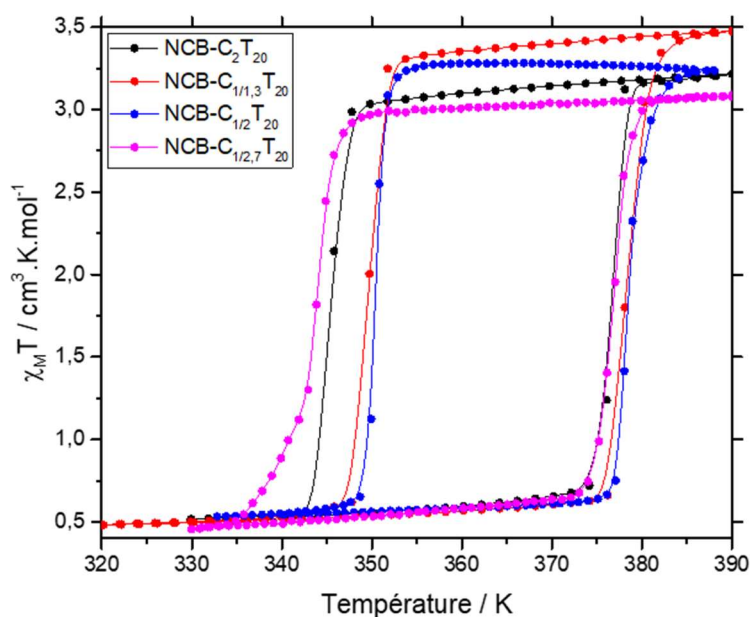


Figure II.26 : Evolution du $\chi_M T$ en température pour les nanocomposites $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ étudiés.

Comparons à présent les propriétés magnétiques des nanocomposites avec celles des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ seul. Pour plus de rigueur, nous confrontons les composés $Au@SCO$ et SCO synthétisés dans les mêmes conditions de synthèse (directe) ainsi que de même concentration finale de $Fe(II)$. Nous comparons également le $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ au composé synthétisé en micelle inverse car les nanoparticules ont des tailles similaires et nous avons montré dans le chapitre I.3 que la taille des particules a un impact sur les propriétés de CS.

Ainsi, sur la Figure II.27.a nous observons que la largeur d'hystérèse du nanocomposite a doublé comparée au SCO seul avec une température de transitions $T_{1/2\downarrow}$ décalée de 5 K vers les basses températures. Néanmoins, il est utile de rappeler que le composé C_1T_{20} est un polymorphe 1b et que le $NCB-C_2T_{20}$ est un mélange des polymorphes 1a et 1b, pouvant expliquer l'élargissement de l'hystérèse observé.

A présent, nous discutons le $NCB-C_{1/1,3}T_{20}$ et le $C_{1/2}T_{20}$, pour lesquels la concentration finale de $Fe(II)$ est de 0,3 M. Nous constatons sur la Figure II.27.b que le composé $Au@SCO$ a une hystérèse près de deux fois plus large que celle du SCO . Les tailles des deux composés sont très proches (153 nm de long pour le $NCB-C_{1/1,3}T_{20}$ et 158 nm pour le $C_{1/2}T_{20}$) mais les morphologies sont différentes. Alors que le $NCB-C_{1/1,3}T_{20}$ correspond au polymorphe 1a, le $C_{1/2}T_{20}$ correspond au polymorphe 1b. Ainsi, comme précédemment énoncé, la différence de comportement observée provient très probablement de ce polymorphisme.

Concernant le $NCB-C_{1/2}T_{20}$ et le $C_{1/3}T_{20}$ présentés en Figure II.27.c, de concentration finale de $Fe(II)$ de 0,2 M, les largeurs d'hystérèses sont très proches (28 K et 29 K pour $NCB-C_{1/2}T_{20}$ et le $C_{1/3}T_{20}$ respectivement) mais décalées de 5 K en température. Il est intéressant de noter que cette largeur identique de l'hystérèse est obtenue pour des tailles différentes. En effet, le $NCB-C_{1/2}T_{20}$ a une longueur

de 156 ± 26 nm alors que le $C_{1/3}T_{20}$ a une longueur de 530 ± 170 nm. Normalement, la largeur d'hystérèse augmente avec la taille des particules et des particules de 500 nm ont généralement une hystérèse de 15 à 20 K⁵¹. Cependant, la diffraction des rayons X sur poudre nous a montré que $C_{1/3}T_{20}$ était un mélange de polymorphe 1a et 1b, tandis que NCB- $C_{1/2}T_{20}$ ne correspond qu'au 1a. La similitude de largeur d'hystérèse entre ces deux composés est donc probablement fortuite.

Concernant les composés NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ et $C_{1/4}T_{20}$ (Figure II.27.d), la largeur d'hystérèse est similaire pour les deux composés alors que la taille des particules du $C_{1/4}T_{20}$ est largement supérieure à celle du NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ (1040 nm et 212 nm respectivement). Cependant, là encore, le mélange de phase observé pour $C_{1/4}T_{20}$ (cf. Figure II.15) rend difficile la comparaison. Il est alors intéressant de comparer ce nanocomposite $Au@SCO$ avec le composé MC_1T_{50} dont les particules ont des tailles voisines (214 nm de long) et correspondent au polymorphe 1a. Si nous comparons les composés NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ et MC_1T_{50} , nous observons un net élargissement de l'hystérèse du nanocomposite ($\Delta T = 33$ K) par rapport à celle du SCO ($\Delta T = 15$ K).

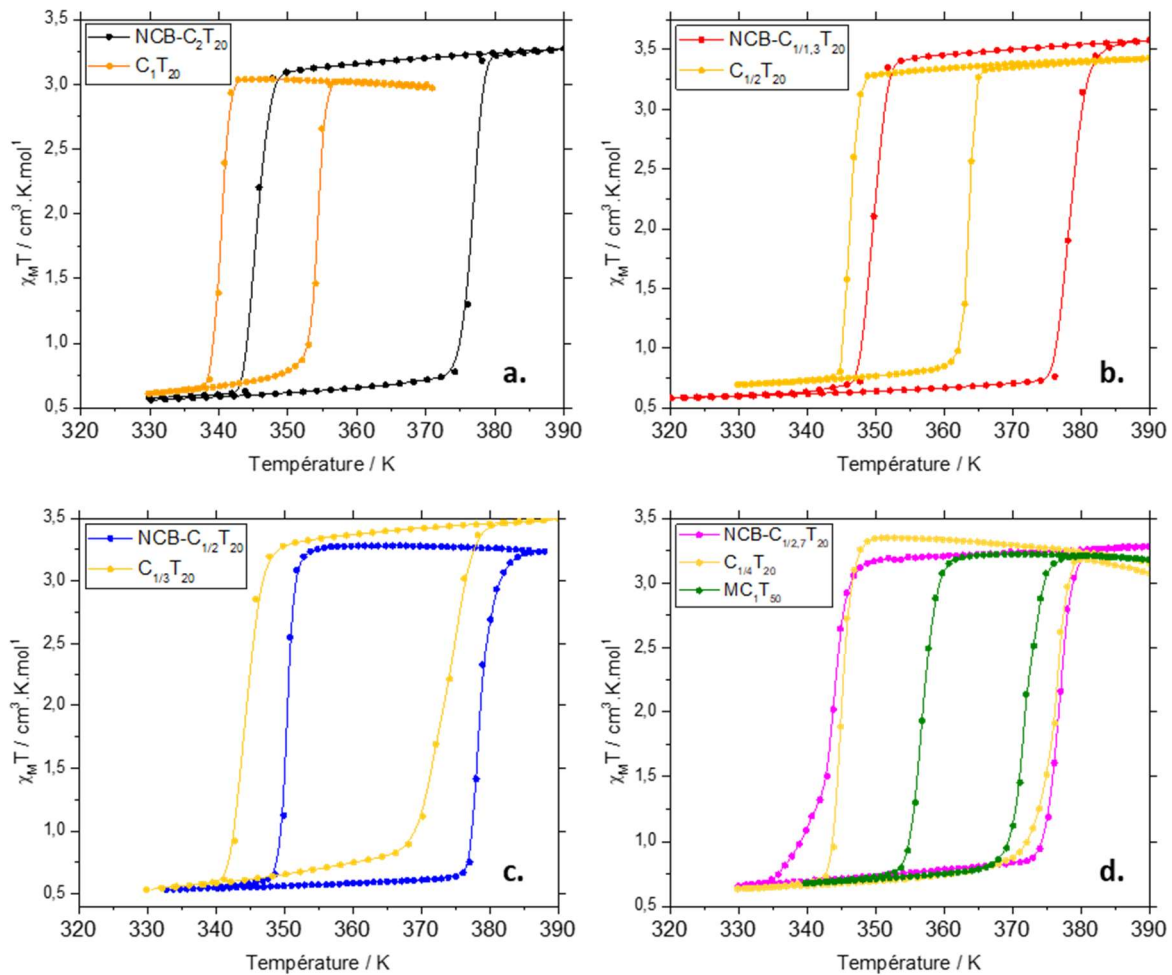


Figure II.27 : Comparaison des propriétés magnétiques des SCO seuls et des $Au@SCO$.

Composé	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Taux de remplissage	ΔT	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$	$C_f[Fe(II)]$ mol.L ⁻¹	Libellé
Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)							
NCB-C ₂ T ₂₀ Phase 1a/1b	156 ± 56	70 ± 24	17	31	376 - 345	0,6	GCMP88
NCB-C _{1/1,3} T ₂₀ Phase 1a	153 ± 36	119 ± 28	47	28	378 - 350	0,3	GCMP131
NCB-C _{1/2} T ₂₀ Phase 1a	155 ± 26	88 ± 23	75	28	379 - 351	0,2	GCMP46b
NCB-C _{1/2,7} T ₂₀ Phase 1a	212 ± 30	106 ± 24	90	33	377 - 344	0,15	GCMP87
[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)							
C ₁ T ₂₀ Phase 1b	131 ± 59	62 ± 27		14	354 - 340	0,6	GCMP73
C _{1/2} T ₂₀ Phase 1b	158 ± 57	71 ± 25		17	364 - 347	0,3	GCMP74
C _{1/3} T ₂₀ Phase 1b/1a	530 ± 170	430 ± 164		29	374 - 345	0,2	GCMP75
C _{1/4} T ₂₀ Phase 1a/1b	1040 ± 230	730 ± 210		31	376 - 345	0,15	GCMP76
MC ₁ T ₅₀ Phase 1a	214 ± 27	71 ± 20		15	372 - 357	0,6	GCMP45

Tableau II.6 : Tableau récapitulatif des données de taille (en nm), taux de remplissage R (en %), largeur d'hystérèse et $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ (en K) ainsi que la concentration finale en Fe(II) (en M) pour les nanocomposites $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et les SCO étudiés. Les analyses de taille ont été réalisées avec Image J sur une moyenne de 100 particules par échantillon, excepté pour le C₂T₂₀ car celui-ci contient une trop grande dispersité en taille et en morphologie.

Pour conclure, la présence des AuNRs dans les nanocomposites conduit à un élargissement de l'hystérèse d'un facteur 2 par rapport au matériau SCO seul. Cet élargissement n'est pour l'instant pas expliqué, mais est très intéressant d'un point de vue applicatif.

II.3.2.5. Propriétés optiques

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement aux propriétés optiques de ces nanocomposites. Toutes les caractérisations optiques ont été réalisées au LOMA (Laboratoire Ondes et Matières d'Aquitaine) dans le cadre d'une collaboration et plus particulièrement par Ngoc Minh Tran sous la tutelle d'Eric Freysz. Les commutations thermo-induites ont été enregistrées par spectroscopie

UV-Visible en transmission pour les composés NCB- $C_{1/2}T_{20}$, NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ et MC_1T_{50} . Chaque échantillon a été préparé en déposant une goutte d'une suspension de ce composé (dans l'éthanol) entre deux lamelles de microscope en verre afin d'obtenir une couche de poudre très fine. Ce dispositif est alors placé entre deux plaques chauffantes réglées en température par un système de circulation d'eau. Les expériences ont été réalisées en irradiant l'échantillon avec une source de lumière halogène à large bande et en enregistrant les spectres de la lumière transmise avec et sans l'échantillon avec un spectromètre compact en fonction de la température. La densité optique relative est évaluée en calculant le rapport logarithmique des spectres de l'échantillon sur le spectre de référence. Un schéma du montage optique est présenté en Annexe 1.

Les Figure II.28 et Figure II.29 présentent les spectres optiques des composés MC_1T_{50} et NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ dans les états BS et HS, respectivement. Selon ces spectres, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, à 313 K, l'absorbance des échantillons enregistrée en dessous de 600 nm est supérieure à celle enregistrée à 408 K (courbe rouge). Ce phénomène est probablement dû à la CS du composé SCO⁷². En effet, la transition $d-d$ du Fe (II) dans son état BS se situe autour de 550 nm. Au chauffage, cette bande disparaît au profit de la transition $d-d$ du Fe (II) dans son état HS qui croît faiblement autour de 830 nm.

Nous voyons notamment en Figure II.28.b que le suivi du pic d'absorption à 520 nm (maximum d'absorption dans l'état BS) du composé SCO en fonction de la température permet de tracer la courbe d'hystérèse engendrée par la CS. Les températures de conversion de spin déduites de cette courbe en mode chauffage et en mode refroidissement sont respectivement $T_{1/2\uparrow} = 375$ K et $T_{1/2\downarrow} = 345$ K, proches de celles obtenues par les mesures magnétiques (prenant en considération que les points sont enregistrés tous les 10 ° ne permettant pas une grande précision).

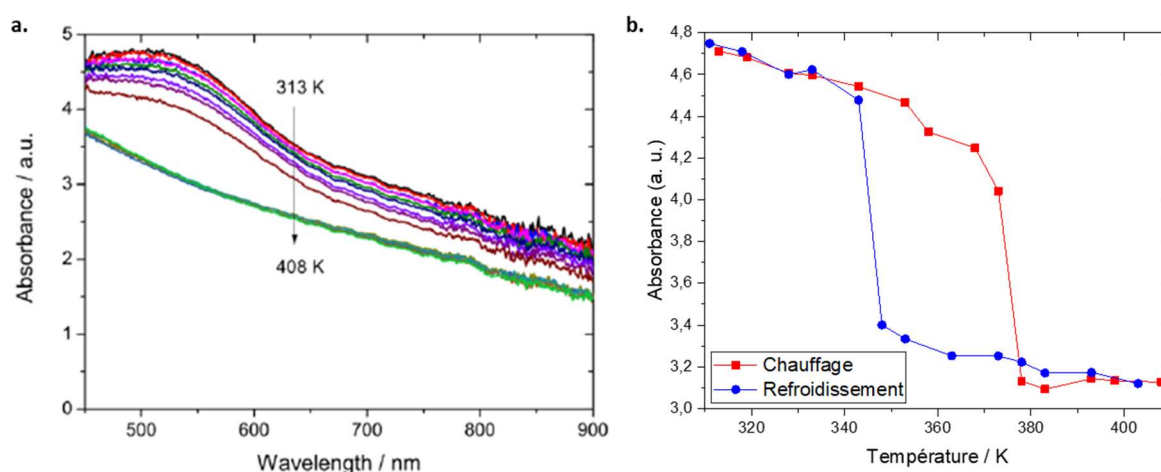


Figure II.28 : a. Spectres optiques du composé MC_1T_{50} de 313 K en noir (BS) et à 408 K en vert (HS) et b. Evolution du pic d'absorption à 520 nm en fonction de la température, en mode chauffage (rouge) et en mode refroidissement (bleu).

Sur la Figure II.29.a, nous observons clairement la bande de résonance plasmon attribuée aux AuNRs dans les nanocomposites. La bande SPR de ce composé, enregistrée à 313 K est située à 770 nm et est relativement large. Il est à noter une différence de 10 nm par rapport au spectre de la dispersion des AuNRs (Figure II.17.a). Cette différence peut reposer sur le fait que les spectres AuNRs sont enregistrés en solution tandis que les spectres des composés MC_1T_{50} et $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ sont enregistrés en phase solide. De plus, la couche du polymère à conversion de spin autour des AuNRs entraîne un changement de leur environnement diélectrique, modifiant par conséquent la position de cette bande de résonance. La bande SPR à 500 nm est plus difficile à observer compte tenu de la résolution des spectres dans cette gamme de longueur d'onde. Elle semble être centrée à 515 nm à 313 K. La présence de cette large bande SPR dans l'infrarouge masque probablement la croissance de la bande «HS». Cette bande SPR enregistrée à 313 K lorsque le composé SCO est BS (courbe noire), se déplace vers 732 nm à 403 K lorsque le composé SCO est HS (courbe rouge). Notons également qu'il n'y a pas de décalage spectral évident autour de la bande plasmon centrée à 515 nm en fonction de la température. Le décalage d'environ 38 nm de la bande SPR de la nanoparticule d'or encapsulée dans une particule SCO est extrêmement significatif. L'augmentation de la température ne peut pas uniquement expliquer cette forte variation de la bande SPR puisqu'un décalage vers les couleurs rouge de 17 nm est enregistré lorsque les nanosphères d'or sont chauffées de 1000 °⁷³. Nous avons alors suivi cette modulation de la SPR en fonction de la température de façon plus précise.

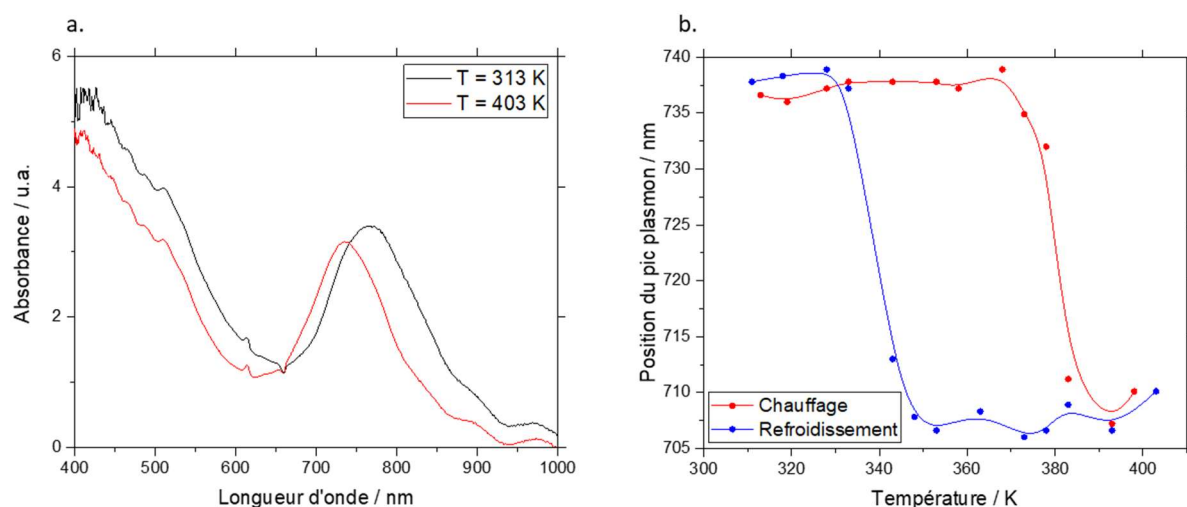


Figure II.29 : a. Spectres optiques du composé $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ à 313 K en noir (BS) et à 403 K en rouge (HS) ; b. Evolution de la position du pic SPR en fonction de la température en mode chauffage (rouge) et en mode refroidissement (bleu).

La Figure II.29.b présente l'évolution thermique de la position du maximum de la bande de résonance plasmon de surface lors du chauffage et du refroidissement du nanocomposite $Au@SCO$ $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$, sur la base de spectres enregistrés tous les 10°. Le tracé indique clairement une courbe d'hystérèse avec des températures de transition $T_{1/2\downarrow} = 340$ K et $T_{1/2\uparrow} = 385$ K et une largeur (45 K) en accord avec les données magnétiques. La modulation de la SPR de 35 nm correspond donc à la variation

d'état de spin de la couche à conversion de spin et elle s'effectue de façon abrupte (environ 10 K), démontrant une forte synergie entre les deux phénomènes. Il convient de mentionner que cette interaction entre le phénomène de conversion de spin et la SPR est beaucoup plus importante que celle rapportées précédemment sur les architectures hybrides analogues⁷⁴ (voir Figure I.25). Le fort changement est lié à la modification de l'indice de réfraction (ou fonction diélectrique) du milieu entourant la surface plasmonique⁷⁵. En effet, il a déjà été montré que la position de la bande plasmon longitudinale λ_p est égale à $\lambda_p(nm) = \alpha \varepsilon_m + b$ où la constante α dépend du rapport d'aspect R du bâtonnet d'or, ε_m est la constante diélectrique du milieu dans lequel les AuNRs sont incrustés et b est une constante⁷⁵. Dans notre cas, pour les nanoparticules d'or avec un rapport d'aspect $R \approx 3,3$, α est d'environ 110⁷⁵. Le décalage de la bande plasmon $\Delta\lambda_p$ est donc fonction de la variation de la constante diélectrique $\Delta\varepsilon_m$ du milieu dans lequel sont encapsulées les AuNRs ($\Delta\lambda_p(nm) = \alpha\Delta\varepsilon_m$). En négligeant la faible absorption du composé à CS, il peut facilement être montré que $\Delta\lambda_p(nm) = \alpha.2n.\Delta n$, où n est l'indice de réfraction moyen du composé SCO dans l'état HS et Δn la variation d'indice à la CS. Or, il a précédemment été montré que l'indice de réfraction du composé SCO décroît de l'état BS vers l'état HS⁷⁶. Par conséquent, la résonance plasmon de surface devrait être décalée vers les couleurs bleues. De plus, en accord avec les précédentes mesures et considérant $n \approx 1,7$ et $0,09 < \Delta n < 0,12$ ⁷⁶, un simple calcul indique que $33,6 \text{ nm} < \Delta\lambda_p < 44,9 \text{ nm}$, ce qui est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

La forte modulation de la résonance plasmon de surface des cœurs AuNRs au sein des nanocomposites provient d'une forte synergie entre la SPR et la configuration électronique de la couche à conversion de spin. Cette modulation est abrupte dans ce cas car la conversion de spin l'est également. De même, l'effet mémoire associé à la CS se retrouve dans la modulation du pic de SPR sur une gamme de température d'environ 40 K.

II.3.2.6. Caractérisations photomagnétiques

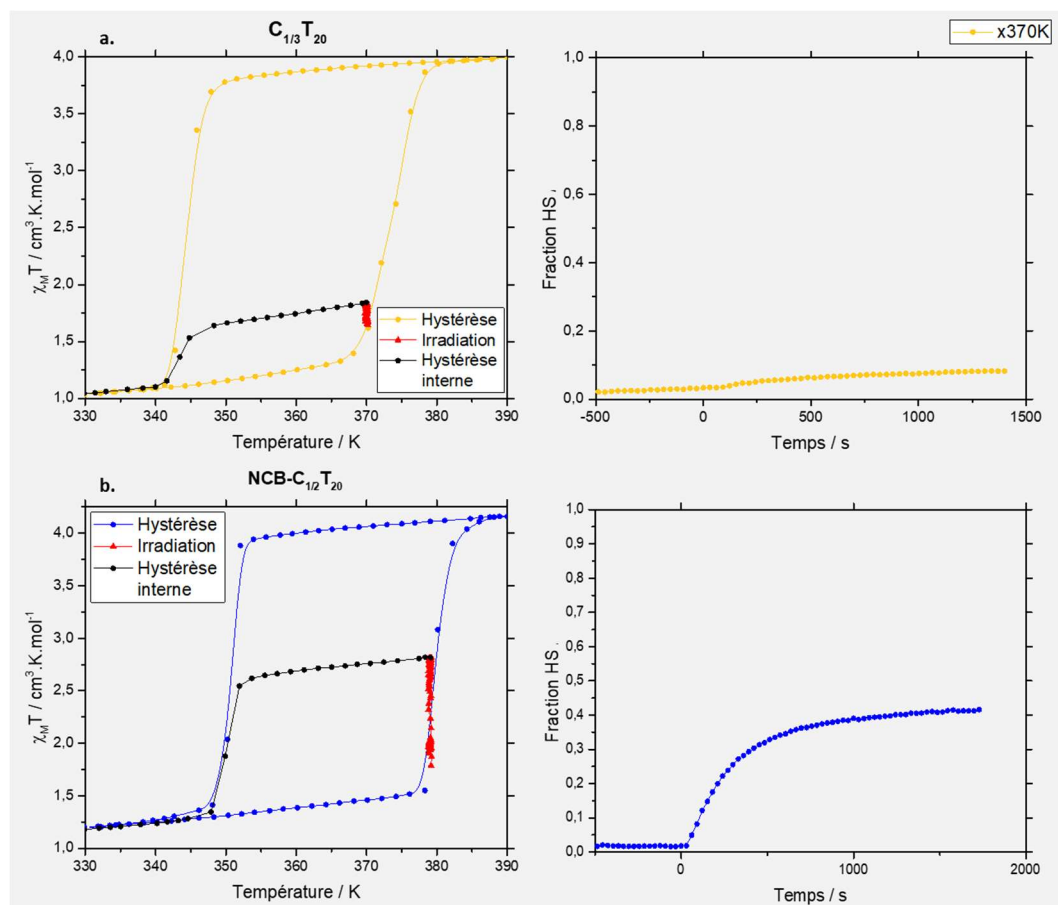
Les objectifs de ce travail de thèse étant principalement focalisés sur la photocommutation par effet photothermique de nanocomposites $Au@SCO$ utilisant une irradiation de faible puissance, les propriétés photomagnétiques sont particulièrement attendues. Pour savoir si l'effet photothermique est exalté dans les nanocomposites, leurs propriétés de photocommutation sont comparées à celles des matériaux SCO seuls. Dans un premier temps, nous comparons les propriétés des nanocomposites obtenus (NCB- $C_{1/2}T_{20}$ et NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$) aux matériaux à CS synthétisés dans les mêmes conditions ($C_{1/3}T_{20}$ et $C_{1/4}T_{20}$). Ensuite, la taille des particules influant fortement sur la vitesse et l'efficacité de la photocommutation⁷⁷, nous comparons les propriétés des nanocomposites NCB- $C_{1/2}T_{20}$ et NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ avec celles du MC_1T_{50} de dimension et morphologie similaires (Tableau II.6).

Les tests de photocommutation sont réalisés en utilisant une irradiation continue obtenue à l'aide d'une diode laser. Les échantillons sont préparés de façon classique pour des mesures de photomagnétisme, c'est-à-dire sous forme de fine couche de composé (toujours autour de 0,9 mg d'échantillon, sur une surface d'environ 0,2 cm²), exposée toute entière au faisceau lumineux apportée à l'intérieur du magnétomètre à SQUID par une fibre optique. La mesure consiste à réaliser un premier cycle thermique de façon à connaître les températures de transition afin de travailler sur le cycle d'hystérèse stabilisé (un décalage de 1 à 2 K des températures de transition peut cependant être observé malgré ces précautions). L'échantillon est ensuite chauffé à une température proche de la branche ascendante de la boucle d'hystérèse. Le composé, alors dans son état BS, est maintenu à cette température jusqu'à obtenir une stabilité du signal afin de s'assurer qu'il n'y ait pas d'effet cinétique. Puis, le laser est allumé et l'aimantation en fonction du temps est enregistrée. Enfin, une fois que le signal arrive à saturation, le laser est éteint et la température diminuée afin que le composé revienne à l'état BS. Cette courbe permet de tracer une hystérèse interne. Toutes les irradiations ont été réalisées avec une fluence de 15 mW/cm² à une longueur d'onde de 830 nm afin d'être au plus près de la bande plasmon des AuNRs. Rappelons que la fraction HS est calculée telle que $\chi_M T - (\chi_M T)_{t=0} / ((\chi_M T)_{HS} - \chi_M T)$ avec $(\chi_M T)_{t=0}$ est la valeur de $\chi_M T$ juste avant le début de l'irradiation laser. Ainsi, pour chaque échantillon nous présentons les courbes d'hystérèse complètes et internes ainsi que les courbes de fraction HS en fonction du temps.

La courbe de photocommutation du $C_{1/3}T_{20}$ présentée en Figure II.30.a, montre seulement 5 % de photocommutation de l'état BS vers HS. Le composé NCB- $C_{1/2}T_{20}$ (Figure II.30.b), synthétisé dans les mêmes conditions de concentration finale que $C_{1/3}T_{20}$, présente près de 45 % de taux de conversion (fraction HS) ce qui est 9 fois supérieur au matériau SCO seul. Cette amélioration de la photocommutation des nanocomposites comparé aux particules SCO seules se retrouve en comparant le composé $Au@SCO$ ayant le meilleur taux de remplissage (90 %), NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$, et sa référence sans or le $C_{1/4}T_{20}$ (Figure II.30.c et Figure II.30.d respectivement). Alors que le $C_{1/4}T_{20}$ ne présente aucune photoconversion, ce qui s'explique notamment par la taille de ses particules qui mesurent environ 1 μm de long pour 700 nm de large (Tableau II.6), nous obtenons 55 % de conversion pour le NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$. Finalement, si on compare ces deux nanocomposites avec le MC_1T_{50} , qui possède des tailles de particules similaires, nous observons alors que ce matériau SCO montre un taux de conversion au mieux de l'ordre de 15 %.

Composé	Longueur	Largeur	R	ΔT	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$	Φ (%)	$C_f[Fe(II)]$	Libellé
$Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$								
NCB- $C_{1/2}T_{20}$ Phase 1a	155 ± 26	88 ± 23	75	28	379 – 351	45	0,2	GCMP46b
NCB-$C_{1/2,7}T_{20}$ Phase 1a	212 ± 30	106 ± 24	90	33	377 - 344	55	0,15	GCMP87
$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$								
$C_{1/3}T_{20}$ Phase 1b/1a	530 ± 170	430 ± 164		29	374 – 345	5	0,2	GCMP75
$C_{1/4}T_{20}$ Phase 1a/1b	1040 ± 230	730 ± 210		31	376 - 345	0	0,15	GCMP76
MC_1T_{50} Phase 1a	214 ± 27	71 ± 20		15	372 - 357	15	0,6	GCMP45

Tableau II.7 : Tableau récapitulatif des propriétés des matériaux à CS et des nanocomposites étudiés en photocommutation, taille (en nm), taux de remplissage R (en %), largeur d'hystérèse et $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ (en K) ainsi que $C_f[Fe(II)]$ la concentration finale en Fe(II) (en M). La ligne du NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ est en gras pour souligner que ce composé présente le meilleur taux de photocommutation.



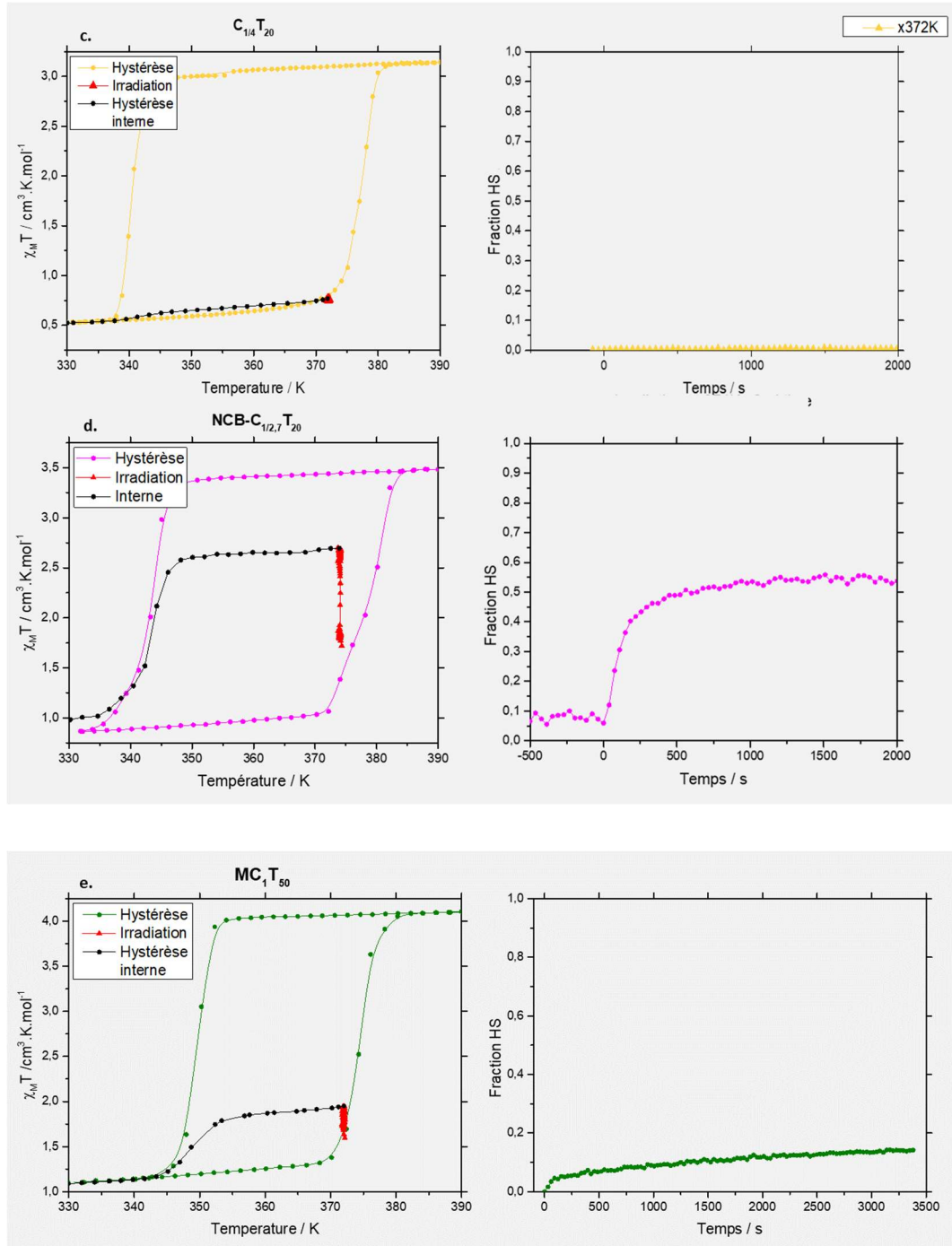


Figure II.30 : Courbes de photomagnétisme des composés a. SCO : $C_{1/3}T_{20}$; b. $Au@SCO$: $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$; c. SCO : $C_{1/4}T_{20}$; d. $Au@SCO$: $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ et e. SCO : MC_1T_{50} . Les courbes de droite en fonction du temps montrent l'évolution de la fraction HS avant irradiation et pendant l'irradiation qui débute à $t = 0$ s.

Nous avons également testé avec une longueur d'onde d'excitation de 510 nm afin de vérifier que les propriétés photomagnétiques obtenues grâce aux NPs d'or étaient bien supérieures à celles que l'on obtient en excitant préférentiellement le matériau SCO. La Figure II.31 nous confirme que l'irradiation à 830 nm est beaucoup plus efficace que celle réalisée à 510 nm puisque nous n'observons aucune réponse en photocommutation pour les irradiations réalisées avec une longueur d'onde de 510 nm sur les échantillons $NCB-C_{1/2}T_{20}$ et $C_{1/3}T_{20}$.

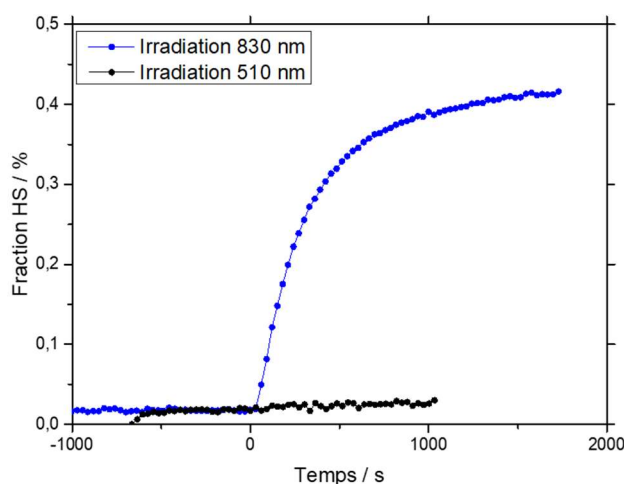


Figure II.31 : Comparaison du taux de conversion obtenu pour une irradiation à 830 et à 510 nm pour le composé NCB- $C_{1/2}T_{20}$ ainsi que pour le composé $C_{1/3}T_{20}$.

Un premier constat est donc que la photoconversion est nettement améliorée dans les nanocomposites. De plus, ce taux de conversion augmente avec le taux de remplissage en AuNRs. Enfin, en comparant les courbes de fraction HS des composés NCB- $C_{1/2,7}T_{20}$ et MC_1T_{50} nous voyons également que la vitesse de photocommutation, c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'échantillon arrive à saturation, est plus élevée pour le nanocomposite que pour le SCO. Ces observations confirment donc que nous avons obtenu des nanocomposites présentant une photocommutation plus rapide et plus efficace que le matériau SCO pur. Rappelons que de précédents travaux ont montré la photocommutation des composés $SCO@SiO_2@Au$ en utilisant une fluence de 2000 W/cm^2 (utilisant un spectromètre Raman)^{78,79}.

La fluence de 15 mW/cm^2 utilisée dans notre travail permet donc un gain conséquent de l'énergie nécessaire à la photocommutation, d'un facteur 100 000. Cette amélioration démontre le succès de notre synthèse d'une architecture permettant d'optimiser le transfert de chaleur entre une nanoparticule plasmonique plus performante et le matériau à CS (voir Chapitre I.2).

II.3.2.7. Photocommutation résolue en temps et en énergie

Nous nous sommes intéressés par la suite au contrôle de la photocommutation en jouant sur l'énergie distribuée au système et en enregistrant précisément le temps nécessaire à la conversion. Ces tests ont été réalisés par suivi optique au LOMA, par Ngoc Minh Tran. Le montage expérimental de type pompe-sonde est tel que présenté en Figure II.32. Lorsque la longueur d'onde est ajustée autour de la bande SPR des AuNRs (770 – 800 nm), l'échantillon est totalement détérioré avant de pouvoir enregistrer la moindre donnée. Nous avons donc utilisé un laser générant une impulsion de 6 ns allant jusqu'à 10 mJ qui constitue la pompe du montage avec des longueurs d'onde allant de 420 à 620 nm. La sonde est composée, quant à elle, d'un laser continu fixé à 785 nm. Ces deux lasers sont focalisés sur l'échantillon. Celui-ci est préalablement dispersé dans de l'éthanol, déposé sur un substrat en verre puis

séché afin de former une fine couche de composé en surface. Le signal transmis à travers l'échantillon est alors récupéré par le monochromateur puis analysé.

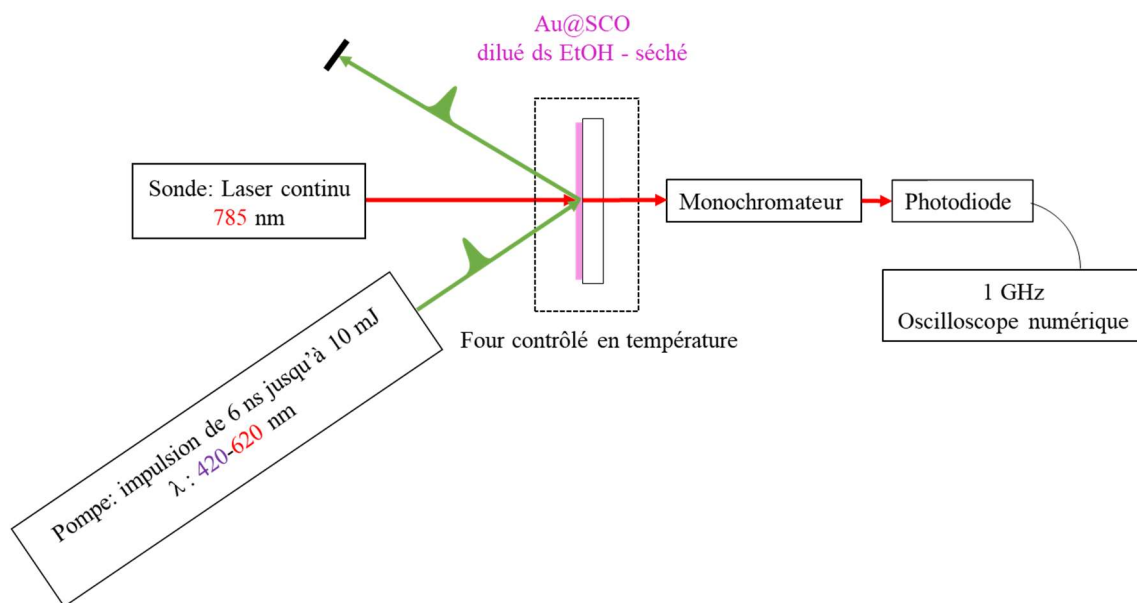


Figure II.32 : Schéma du montage expérimental des tests de photocommutation résolue en temps et en énergie.

Pour cette étude, nous avons suivi un mode opératoire précis consistant à porter l'échantillon à une température de départ, pomper l'échantillon dans l'intervalle de longueur d'onde considéré puis sonder la réponse en transmission à l'aide du second laser (Figure II.33.c). La température de départ est fixée comme étant le point le plus bas de la branche descendante de l'hystérèse thermique comme défini sur la Figure II.33.a. L'échantillon va alors suivre le schéma proposé en Figure II.33.b. consistant en une première stabilisation en température, suivi d'une irradiation d'une durée définie portant l'échantillon partiellement dans l'état HS. Lors du processus de thermalisation et de retour à la température initiale, l'échantillon va alors subir une étape de stabilisation (un plateau) durant laquelle la fraction HS va demeurer constante. Lorsque ce plateau croise la branche descendante de l'hystérèse, la fraction HS diminue en suivant la relaxation de l'état HS vers l'état BS. Le signal enregistré est tracé en Figure II.33.d. pour une fluence de 40 mJ/cm² avec le laser pompant à 470 nm. Cette courbe suit le comportement attendu présenté en Figure II.33.b.

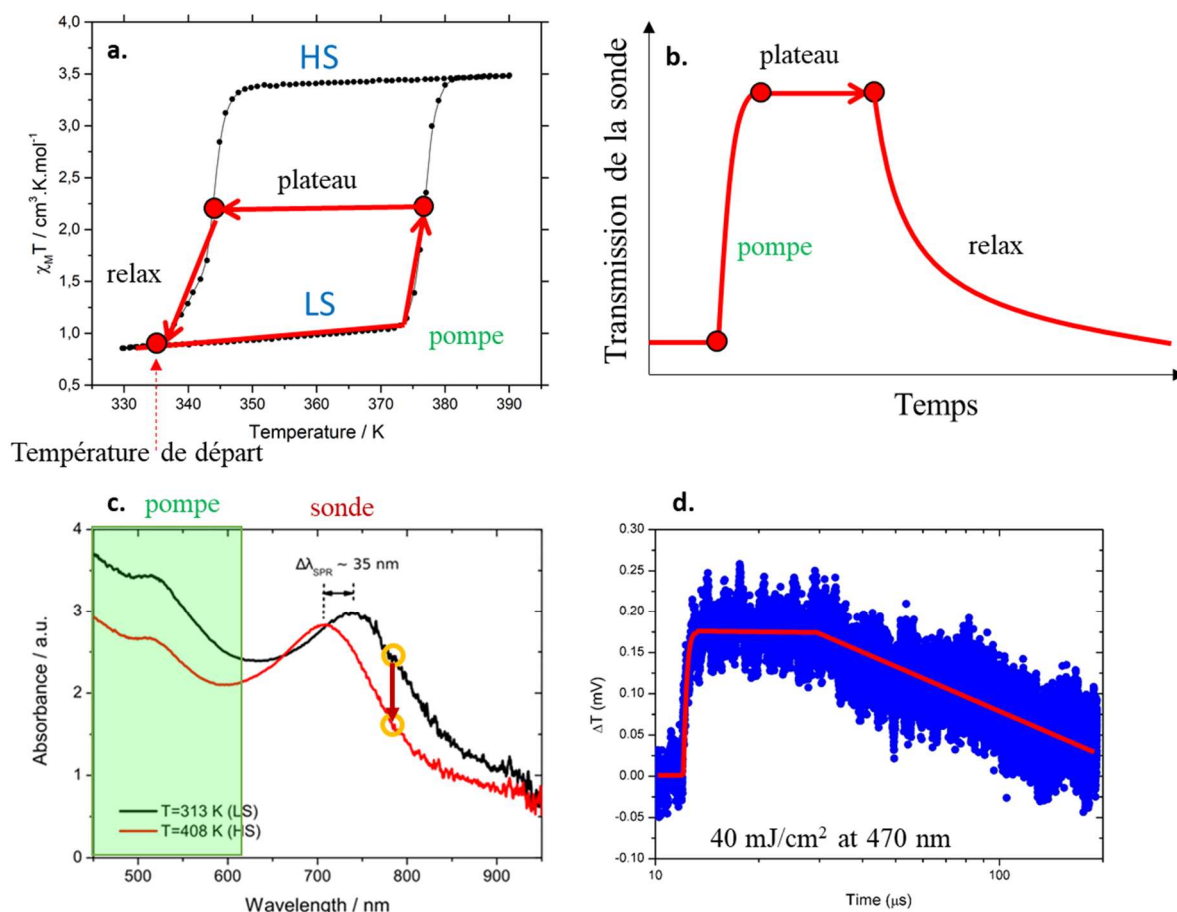


Figure II.33 : Tests pompe-sonde sur l'échantillon $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ pour des longueurs d'onde de 470 nm (pompe) et 785 nm (sonde).

Nous avons par la suite réalisé les simulations de l'évolution temporelle de la fraction HS de façon à connaître les temps caractéristiques de chaque étape : conversion et relaxation (Figure II.34). Le signal maximal transmis est obtenu en 20 ns tandis que la courbe de relaxation suit une loi exponentielle avec un temps caractéristique $\tau = 410 \mu\text{s}$.

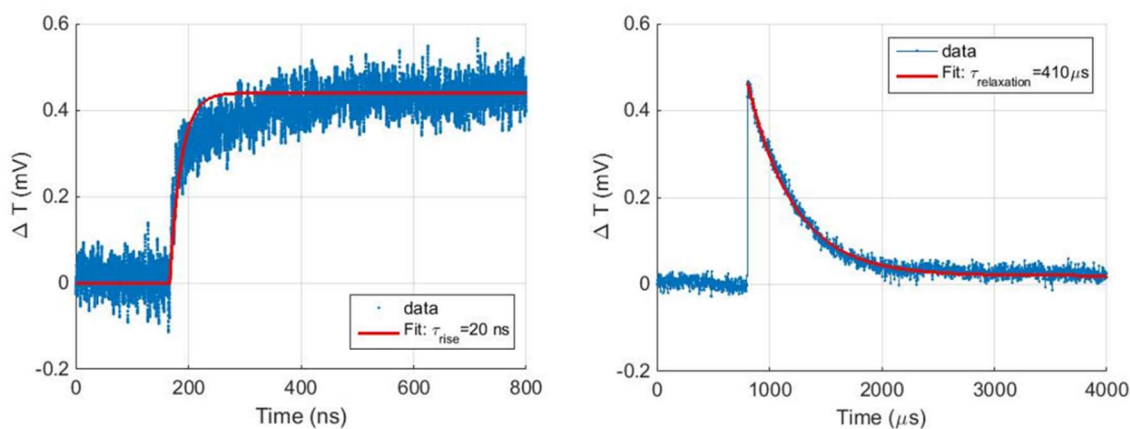


Figure II.34 : Courbe de conversion et de relaxation du composé $NCB-C_{1/2,7}T_{20}$ ainsi que les ajustements correspondants.

II.3.3. Conclusion du chapitre

Pour conclure, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau nanocomposite $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ multifonctionnel en synthèse directe de morphologie contrôlée et de taille nanométrique. Une gamme de ces nanocomposites a également été synthétisée, en faisant varier la concentration initiale de Fe(II), montrant une évolution dans la morphologie, la taille mais également le taux de remplissage des nanocomposites obtenus ainsi que l'influence des AuNRs sur la morphologie des particules synthétisées.

De plus, nous avons montré l'impact du matériau à CS sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or dans le nanocomposite, avec une modulation importante de 38 nm de la bande plasmon de l'or lors de la CS.

Nous avons également vu que les nanocomposites obtenus présentent une photocommutation plus rapide et plus efficace (allant jusqu'à 55 %) que le matériau SCO pur (15 %) utilisant une faible puissance d'irradiation (15 mW/cm²). Il semblerait néanmoins qu'une diminution de l'énergie d'irradiation nécessaire à la photocommutation serait possible en alignant la longueur d'onde d'irradiation avec celle de la bande plasmon des AuNRs ou encore en irradiant précisément dans l'axe du bâtonnet d'or. L'ensemble de ces résultats a été reporté dans un article publié dans *Advanced Functional Materials*⁸⁰. Cet article a également été inséré à ce manuscrit en Annexe 5.

Enfin, nous avons pu caractériser plus précisément les temps caractéristiques de la photocommutation. Ainsi, nous obtenons une conversion en seulement 20 ns alors que la relaxation du système prend plus de 400 μ s.

Chapitre II.4 : Conclusion de la Partie 2

Pour résumer, nous avons exposé de nombreux accomplissements dans cette partie. Tout d'abord, nous avons reporté l'exploration de la synthèse du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en fonction de la concentration initiale en Fe(II) ainsi que de la température de réaction menant à l'obtention d'un diagramme de phase complexe entre les deux polymorphes du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ainsi que du $[Fe(Htrz)_3](BF_4)_2$. Ce diagramme sera certainement utile à l'avenir dans le Groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB travaillant beaucoup sur ce composé.

De plus, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau nanocomposite d' $Au@SCO$ en synthèse directe montrant une évolution de morphologie, de taille et un contrôle du taux de remplissage. Les observations soulèvent quelques questions sur le possible « effet template » des AuNRs dans la synthèse des nanoparticules et les mécanismes de formation des nanocomposites.

Qui plus est, nous avons montré l'impact du matériau à CS sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or dans le nanocomposite, avec une forte modulation de la bande plasmon de l'or de 38 nm lors de la CS. De telles propriétés n'ayant jamais été reportées auparavant, cela montre le réel intérêt de ce travail.

Enfin, nous avons présenté l'influence des nanoparticules d'or sur les propriétés magnétiques des nanocomposites obtenus : un élargissement de l'hystérèse des nanocomposites par rapport au composé SCO a été montré. Ce point reste encore incompris à ce jour.

Pour finir, nous avons démontré que les nanocomposites obtenus présentent une photocommutation plus rapide et plus efficace que le matériau SCO seul en utilisant une faible puissance d'irradiation. Ces résultats sont très encourageants et montrent la nécessité de continuer les recherches sur de tels systèmes. C'est pourquoi nous avons exploré, dans la troisième partie de ce manuscrit, de nouveaux composés à CS pouvant permettre la synthèse de tels nanocomposites, présentant une hystérèse proche de la température ambiante.

Bibliographie

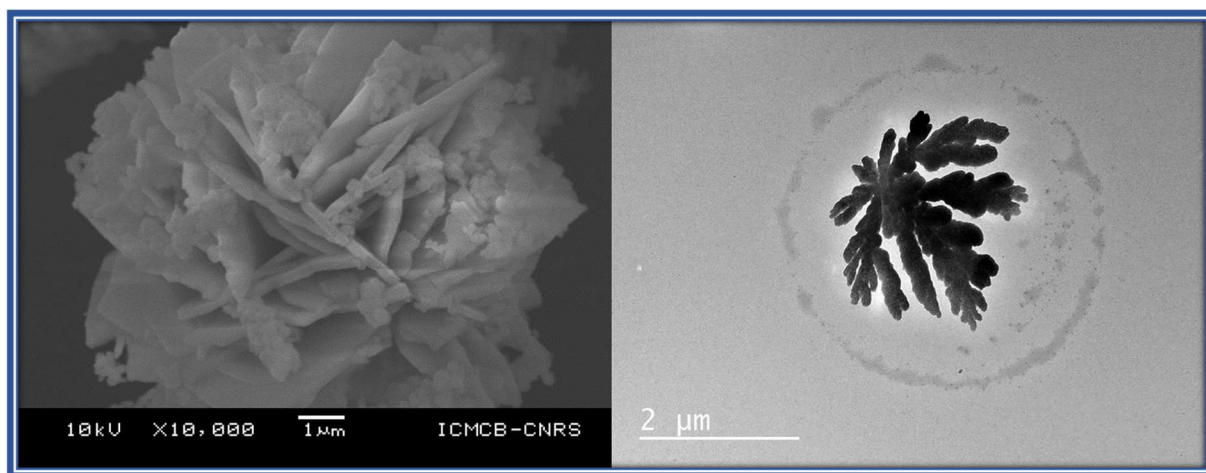
- ¹ L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva and S.V. Larionov, *Koord. Khim.* **12**, 119 (1986).
- ² L.L.G. Varnek V.A., *J. Struct. Chem.* 104 (1995).
- ³ P.J. Van Koningsbruggen, Y. Garcia, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Fournès and L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **7**, 2069 (1997).
- ⁴ O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P.J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade and L. Sommier, *ACS Symp. Ser.* **644**, 296 (1996).
- ⁵ A. Sugahara, M. Enomoto and N. Kojima, *J. Phys. Conf. Ser.* **217**, 012128 (2010).
- ⁶ G.A. Berezovskii, O.G. Shakirova, G. Shvedenkov Yu. and L.G. Lavrenova, *Russ. J. Phys. Chem.* **77**, 1054 (2003).
- ⁷ M.M. Dîrtu, C. Neuhausen, A.D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu and Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **49**, 5723 (2010).
- ⁸ M.M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant and Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **48**, 7838 (2009).
- ⁹ J.G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* **200–202**, 131 (2000).
- ¹⁰ J.G. Haasnoot, G.Vos and W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch* **32b**, 1421 (1977).
- ¹¹ C.M. Jureschi, J. Linares, A. Rotaru, M.H. Ritti, M. Parlier, M.M. Dîrtu, M. Wolff and Y. Garcia, *Sensors (Switzerland)* **15**, 2388 (2015).
- ¹² A. Lapresta-Fernández, S. Titos-Padilla, J.M. Herrera, A. Salinas-Castillo, E. Colacio and L.F. Capitán Vallvey, *Chem. Commun.* **49**, 288 (2013).
- ¹³ K. Boukheddaden, M.H. Ritti, G. Bouchez, M. Sy, M.M. Dîrtu, M. Parlier, J. Linares and Y. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7597 (2018).
- ¹⁴ A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.F. Létard and P. Guionneau, *Chem. Commun.* **47**, 12382 (2011).
- ¹⁵ A. Grosjean, P. Négrier, P. Bordet, C. Etrillard, D. Mondieig, S. Pechev, E. Lebraud, J.F. Létard and P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2**, 796 (2013).
- ¹⁶ A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, L. Moulet, C. Etrillard, G. Chastanet and P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1961 (2016).
- ¹⁷ N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet and M. Marchivie, *Chem. Mater.* **29**, 490 (2017).
- ¹⁸ A. Grosjean, N. Daro, S. Pechev, C. Etrillard, G. Chastanet and P. Guionneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **3**, 429 (2018).
- ¹⁹ Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon and J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **38**, 4663 (1999).
- ²⁰ Y. Garcia, V. Niel, M. Carmen Muñoz and J.A. Real, *Top. Curr. Chem.* **233**, 229 (2004).

- ²¹ O. Roubeau, *Chem. - A Eur. J.* **18**, 15230 (2012).
- ²² N. Daro, *Polymères de Fe(II) à Transition de Spin à Base de Triazole : Synthèse, Étude Des Propriétés et Nouvelles Potentialités*, Université de Bordeaux, 2013.
- ²³ Y. Garcia, P.J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko and P. Gülich, *Chem. Mater.* **10**, 2426 (1998).
- ²⁴ K. Sugiyarto and H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **47**, 263 (1994).
- ²⁵ O. Roubeau, J.G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret and J. Reedijk, *Chem. Mater.* **14**, 2559 (2002).
- ²⁶ O. Kahn and C.J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).
- ²⁷ M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch and D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **20**, 131 (1981).
- ²⁸ E. König, G. Ritter and S.K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **85**, 219 (1985).
- ²⁹ D. Nieto-Castro, F.A. Garcés-Pineda, A. Moneo-Corcuera, B. Pato-Doldan, F. Gispert-Guirado, J. Benet-Buchholz and J.R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.* **12**, 7953 (2020).
- ³⁰ H. Oubouchou, A. Slimani and K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B* **87**, 104104 (2013).
- ³¹ G. Félix, W. Nicolazzi, M. Mikolasek, G. Molnár and A. Bousseksou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7358 (2014).
- ³² G. Félix, M. Mikolasek, G. Molnár, W. Nicolazzi and A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **607**, 10 (2014).
- ³³ C. Etrillard, *Synthèse de Nanoparticules à Transition de Spin et Étude Des Propriétés: Application En Électronique Moléculaire*, Université de Bordeaux, 2011.
- ³⁴ E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **19**, 1359 (2007).
- ³⁵ I.A. Gural'skiy, C.M. Quintero, G. Molnár, I.O. Fritsky, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. - A Eur. J.* **18**, 9946 (2012).
- ³⁶ P. Durand, S. Pillet, E.-E.E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouazaoui, H. El Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hébert, J. Ghanbaja, L. Aranda and D. Schaniel, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1901 (2013).
- ³⁷ M. Mikolasek, G. Félix, W. Nicolazzi, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *New J. Chem.* **38**, 1834 (2014).
- ³⁸ J.J.A. Kolnaar, G. van D. Reedijk, H. Kooijman, A.L. Spek, V.G. Ksenofontov, P. Gülich and H. J., *Inorg. Chem.* **36**, 2433 (1997).
- ³⁹ G. Félix, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, M. Perrier, G. Maurin, J. Larionova, J. Long, Y. Guari and A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 235701 (2013).
- ⁴⁰ M. Mikolasek, W. Nicolazzi, F. Terki, G. Molnár and A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **678**, 107 (2017).
- ⁴¹ O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, Y.G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, L.A. Sheludyakova, V.L. Varand, T.A. Krieger and S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **41**, 790 (2000).
- ⁴² J.-P.T. G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, *Magnetism: A Supramolecular Function*, O. Kahn (Kluwer Academic publishers, 1996).

- ⁴³ J. Kröber, J.-P. Audi re, R. Claude, E. Codjovi, Olivier Kahn, J.G. Haasnoot, G. Françoise, J. Charlotte, A. Bousseksou, L. Jorge, V. François and G.V. Anne, *Chem. Mater.* **6**, 1404 (1994).
- ⁴⁴ O. Kahn, J. Kröber and C. Jay, *Adv. Mater.* **4**, 718 (1992).
- ⁴⁵ A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Cracco and O. Kahn, *Chem. Mater.* **7**, 1833 (1995).
- ⁴⁶ H. Peng, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3336 (2015).
- ⁴⁷ F. Armand, C. Badoux, P. Bonville, A. Ruaudel-Teixier and O. Kahn, *Langmuir* **11**, 3467 (1995).
- ⁴⁸ H. Peng, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **51**, 9346 (2015).
- ⁴⁹ J.-F. Létard, O. Nguyen and N. Daro, FR 2005/2894581 (2005).
- ⁵⁰ J.-F. Létard, O. Nguyen, N. Daro, WO2007065996 (2007).
- ⁵¹ L. Moulet, N. Daro, C. Etrillard, J.-F. Létard, A. Grosjean and P. Guionneau, *Magnetochemistry* **2**, 10 (2016).
- ⁵² S. Titos-Padilla, J.M. Herrera, X.-W.W. Chen, J.J. Delgado and E. Colacio, *Angew. Chemie* **123**, 3348 (2011).
- ⁵³ J. Dugay, M. Giménez-Marqués, W.J. Venstra, R. Torres-Cavanillas, U.N. Sheombarsing, N. Manca, E. Coronado and H.S.J. Van Der Zant, *J. Phys. Chem. C* **123**, 6778 (2019).
- ⁵⁴ D. Qiu, L. Gu, X.L. Sun, D.H. Ren, Z.G. Gu and Z. Li, *RSC Adv.* **4**, 61313 (2014).
- ⁵⁵ I. Suleimanov, S. Costa, G. Molnar, L. Salmon and B. Azzedine, *Chem. Commun.* **50**, 13015 (2014).
- ⁵⁶ I. Suleimanov, O. Kraieva, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **51**, 15098 (2015).
- ⁵⁷ I. Suleimanov, O. Kraieva, J. Sánchez Costa, I.O. Fritsky, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C* **3**, 5026 (2015).
- ⁵⁸ O. Kraieva, I. Suleimanov, G. Moln r, L. Salmon and A. Bousseksou, *Magnetochemistry* **2**, 11 (2016).
- ⁵⁹ D. Tanaka, N. Aketa, H. Tanaka, S. Horike, M. Fukumori, T. Tamaki, T. Inose, T. Akai, H. Toyama, O. Sakata, H. Tajiri and T. Ogawa, *Dalt. Trans.* **48**, 7074 (2018).
- ⁶⁰ I. Suleimanov, G. Moln r, L. Salmon and A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3446 (2017).
- ⁶¹ J.M. Herrera, S. Titos-Padilla, S.J.A. Pope, I. Berlanga, F. Zamora, J.J. Delgado, K. V. Kamenev, X. Wang, A. Prescimone, E.K. Brechin and E. Colacio, *J. Mater. Chem. C* **3**, 7819 (2015).
- ⁶² C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary and L. Valade, *Dalt. Trans.* **40**, 2480 (2011).
- ⁶³ T. Zhao, L. Cuignet, M.M. D rtu, M. Wolff, V. Spasojevic, I. Boldog, A. Rotaru, Y. Garcia and C. Janiak, *J. Mater. Chem. C* **3**, 7802 (2015).
- ⁶⁴ A. Rotaru, I.A. Gural'Skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont and A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **48**, 4163 (2012).
- ⁶⁵ S. Rat, M. Piedrahita-Bello, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont and A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **30**, 1 (2018).
- ⁶⁶ A. Gole and C.J. Murphy, *Chem. Mater.* **16**, 3633 (2004).
- ⁶⁷ B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **15**, 1957 (2003).

- ⁶⁸ T. Hendel, M. Wuthschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann and J. Polte, *Anal. Chem.* **86**, 11115 (2014).
- ⁶⁹ J. Rodriguez, J. Pe, F.J. Garc1 and L.M. Liz-marza, *Langmuir* **22**, 7007 (2006).
- ⁷⁰ L. Moulet, N. Daro, S. Mornet, N. Vilar-Vidal, G. Chastanet and P. Guionneau, *Chem. Commun.* **52**, 13213 (2016).
- ⁷¹ R. Torres-Cavanillas, R. Sanchis-Gual, J. Dugay, M. Coronado-Puchau, Marc Giménez-Marqués and E. Coronado, *Adv. Mater.* 1900039 (2019).
- ⁷² P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **33**, 2024 (1994).
- ⁷³ O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, V.S. Gurin, I.M. Dmitruk and A. V. Kotko, *Surf. Sci.* **608**, 275 (2013).
- ⁷⁴ K. Abdul-Kader, M. Lopes, C. Bartual-Murgui, O. Kraieva, E.M. Hernández, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Carcenac, C. Thibault, G. Molnár and A. Bousseksou, *Nanoscale* **5**, 5288 (2013).
- ⁷⁵ S. Link and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).
- ⁷⁶ A. Iazzolino, G. Galle, J. Degert, J.F. Létard and E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **641**, 14 (2015).
- ⁷⁷ W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J.F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 0 (2013).
- ⁷⁸ I. Suleimanov, J. Sánchez Costa, G. Molnár, L. Salmon and A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **50**, 13015 (2014).
- ⁷⁹ D. Qiu, L. Gu, X.-L. Sun, D.-H. Ren, Z.-G. Gu and Z. Li, *RSC Adv.* **4**, 61313 (2014).
- ⁸⁰ M. Palluel, N.M. Tran, N. Daro, S. Buffière, S. Mornet, E. Freysz and G. Chastanet, *Adv. Funct. Mater.* **1**, 2000447 (2020).

Partie 3 : Vers des nanocomposites commutant autour de la température ambiante



Chapitre III.1 : Introduction.....	115
III.1.1. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	115
III.1.2. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	118
III.1.3. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	118
III.1.4. $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	119
Chapitre III.2 : $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	121
III.2.1. Synthèse directe du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	121
III.2.1.1. Protocole de synthèse.....	121
III.2.1.2. Etude exploratoire ($[\text{Fe}(\text{II})]_i$; T)	122
III.2.2. Synthèse des nanocomposites d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	128
III.2.2.1. Protocole de synthèse.....	128
III.2.2.2. Propriétés magnétiques et photomagnétiques	129
III.2.3. Conclusion	131
Chapitre III.3 : $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{PF}_6)$	132
III.3.1. Synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$	132
III.3.1.1. Protocole de synthèse.....	132
III.3.1.2. Analyses élémentaires.....	133
III.3.1.3. Analyse structurale.....	133
III.3.1.4. Propriétés magnétiques	136
III.3.2. Synthèse des nanocomposites	137
III.3.2.1. Protocole de synthèse.....	137

III.3.2.2.	Analyses élémentaires.....	138
III.3.2.3.	Etude structurale	138
III.3.2.4.	Etude morphologique	138
III.3.2.5.	Propriétés magnétiques	141
III.3.2.6.	Propriétés photomagnétiques	142
III.3.3.	Conclusion du chapitre	144
 Chapitre III.4 : Etude de solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$		
145		
III.4.1.	Synthèse des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	145
III.4.2.	Etude des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$	146
III.4.2.1.	Analyses élémentaires	146
III.4.2.2.	Analyses morphologiques	146
III.4.2.3.	Analyses structurales	147
III.4.2.4.	Propriétés magnétiques	150
III.4.3.	Synthèse de nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$.....	152
III.4.4.	Etude des nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$.....	158
III.4.4.1.	Analyses élémentaires.....	158
III.4.4.2.	Analyses EDS et EELS	158
III.4.4.3.	Analyses structurales.....	161
III.4.4.4.	Caractérisations magnétiques et photomagnétiques.....	162
III.4.4.5.	Caractérisations optiques	164
III.4.5.	Conclusion.....	165
 Chapitre III.5 : $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$		
166		
III.5.1.	Synthèse de l'alliage de $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.....	166
III.5.1.1.	Protocole de synthèse	166
III.5.1.2.	Analyses élémentaires	167
III.5.1.3.	Analyses structurales	167
III.5.1.4.	Analyses EDS	167
III.5.1.5.	Propriétés magnétiques	168
III.5.2.	Synthèse d'un nanocomposite $\text{Au}@[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	169
III.5.2.1.	Protocole de synthèse.....	169
III.5.2.2.	Analyses élémentaires.....	169
III.5.2.3.	Caractérisations magnétiques.....	169
III.5.2.4.	Caractérisations optiques	170
III.5.3.	Conclusion	171
 Chapitre III.6 : Conclusion		
172		
 Bibliographie.....		
173		

Chapitre III.1 : Introduction

Dans cette partie, nous avons décidé de travailler avec des analogues de la famille des triazoles présentant des hystérèses centrées à la température ambiante. Ainsi, nous avons sélectionné des matériaux tels que le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ qui montrent respectivement des hystérèses autour de 310 K et 260 K. L'approche des alliages sera également explorée dans le but d'obtenir un composé possédant une hystérèse centrée à 300 K. Pour cela, nous réaliserons des solutions solides $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ afin de combiner les propriétés des deux composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ connus pour présenter des hystérèses de part et d'autre de la température ambiante. Dans un premier temps, nous allons présenter l'état de l'art de ces composés.

III.1.1. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

La synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a été décrite pour la première fois en 1990 par Lavrenova et coll.¹ (avec $x = 0$ et 1). Elle consiste à dissoudre 5 mmol du sel de $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,62 g) et 200 mg d'acide ascorbique dans 15 - 20 mL d'éthanol en chauffant pour aider à la dissolution et en ajoutant 2 gouttes de HBr concentré. Parallèlement, une solution éthanolique de NH_2trz (4-amino-1,2,4-triazole) est préparée en dissolvant 15 mmol (1,26 g) dans 10 mL d'éthanol chaud. Les deux solutions sont ensuite refroidies, puis mélangées, menant à la formation d'un précipité rose clair. Ce précipité est ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'éthanol puis laisser sécher à l'air. Un changement de couleur de rose clair vers rose foncé est alors observé. Les auteurs rapportent deux composés distincts, le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$, pour lesquels ils ont reporté des températures de transition $T_{1/2\uparrow} = 302$ et 312 K et $T_{1/2\downarrow} = 284$ et 302 K, respectivement. Le composé hydraté présente une hystérèse près de deux fois plus large que le composé non hydraté (18 K et 10 K, respectivement). Cette première étude montre l'impact du degré d'hydratation sur les propriétés magnétiques, donnant lieu à d'autres études ultérieures plus approfondies²⁻⁷. Le Tableau III.1 récapitule l'ensemble des données rapportées dans la littérature et la Figure III.1 présente deux mesures magnétiques.

Composé	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	Technique	Références
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	302	284	18	Magnétisme	1
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$	312	302	10		
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	307	279	28	Magnétisme	3
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$	328	318	10	Magnétisme	2
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	311	271	40	Réflectivité	4
$[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	311	303	8	Magnétisme	6

Tableau III.1 : Récapitulatif des mesures des températures de transition ($T_{1/2\downarrow}$ et $T_{1/2\uparrow}$) décrites dans diverses publications pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 ; 1$).

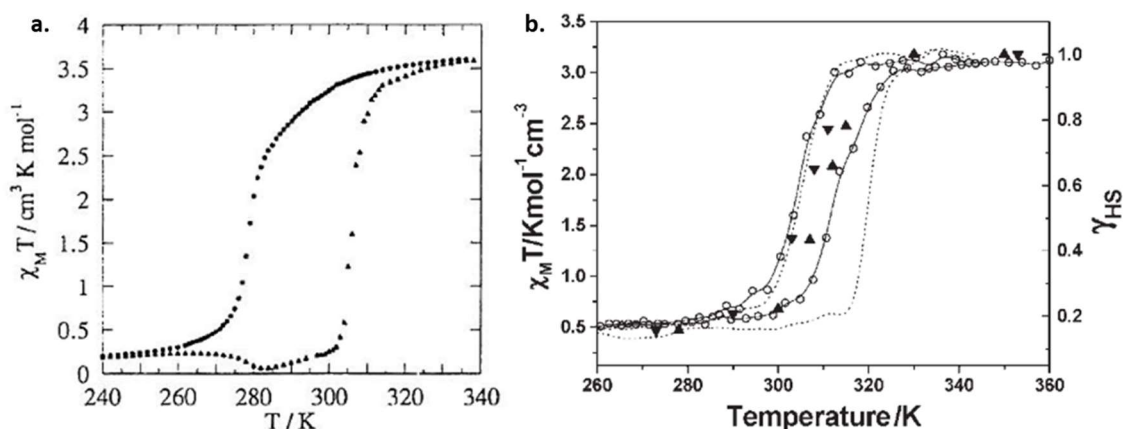


Figure III.1 : Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température, $\chi_M T = f(T)$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a. enregistrées après une première montée à 350 K à vitesse lente³ et b. Evolution des propriétés magnétiques en fonction de la température, $\chi_M T = f(T)$ du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour des nanoparticules (—) et pour des particules microscopiques (--) comparées à la fraction HS obtenue par spectroscopie Raman (triangles noirs)⁶.

L'ensemble de ces données nous permet d'appréhender la complexité de ce composé et permet d'énoncer différentes explications des variations obtenues dans les propriétés magnétiques. La première est la méthode de synthèse utilisée. Suivant celle-ci, la qualité cristalline peut fortement influencer sur les propriétés. Une seconde possibilité pour expliquer ces variations de résultats concerne les différentes méthodes de caractérisations utilisées qui peuvent rendre difficiles la comparaison. Entre les mesures volumiques (magnétisme) et de surface (optique) les différences peuvent être notables, de même avec les vitesses de mesures. Il est malheureusement difficile de les comparer car les détails expérimentaux sont incomplets^{1,2}. La troisième raison pouvant expliquer cette différence de résultats est la problématique du degré d'hydratation difficilement maîtrisable *a priori*. En effet, l'influence de l'hydratation sur les propriétés magnétiques de ce composé ainsi que d'autres analogues de la famille des $[\text{Fe}(\text{Atrz})_3]\text{X}_2$ a été assez étudiée⁸⁻¹². Ainsi N. Daro durant sa thèse a montré qu'il est possible d'attribuer les températures de transitions du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aux divers taux d'hydratation¹². La transition à 333 K semble induite par une déshydratation alors que les transitions observées entre 306 et 321 K correspondent à un composé anhydre. La réversibilité totale de l'hydratation du complexe après 24 h sous atmosphère ambiante a également été rapportée¹². La connaissance exacte du taux d'hydratation au moment de la mesure est donc difficile.

Un point important à mentionner pour notre étude concerne la morphologie obtenue pour ce composé suivant la voie de synthèse suivie. Ainsi, en synthèse micellaire^{6,7} les particules obtenues sont sphériques et un contrôle de la taille grâce au ratio tensioactif – eau est possible (Figure III.2.a et b)⁷. A l'inverse, en synthèse directe les particules obtenues ne suivent pas de morphologie particulière et montrent une grande dispersité de taille¹² (Figure III.2.c et d).

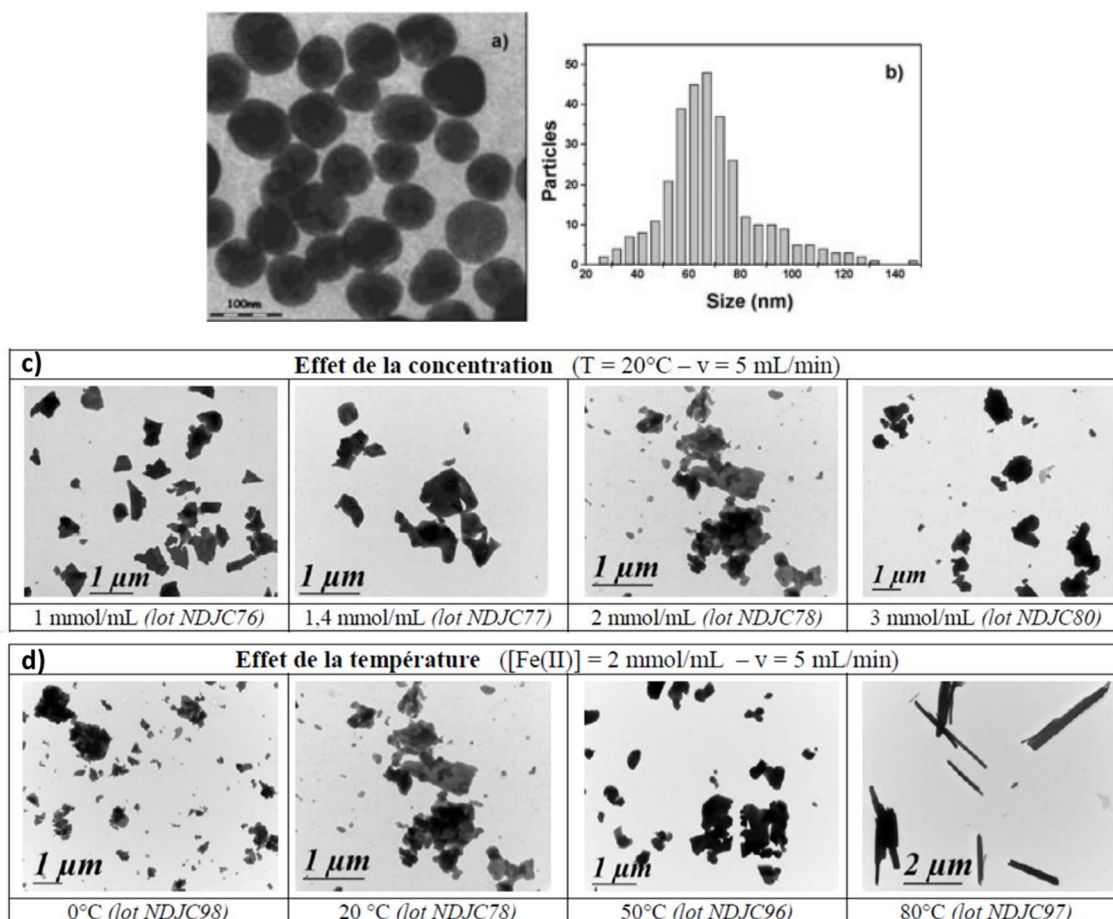


Figure III.2 : Images MET de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pour des composés synthétisés a. par voie micellaire avec b. l'histogramme de tailles associé montrant une taille moyenne de $69 \pm 19 \text{ nm}$ ⁶; et c et d. pour des synthèses en voie directe en faisant varier c. la concentration (à température constante) et d. la température (à concentration constante)¹².

Pour finir, la structure de ce matériau n'a pas encore été reportée mais A. Grosjean a montré dans sa thèse¹³ la résolution structurale partielle de ce composé, permettant de connaître les paramètres de maille et donc d'avoir un diffractogramme de référence (Figure III.3).

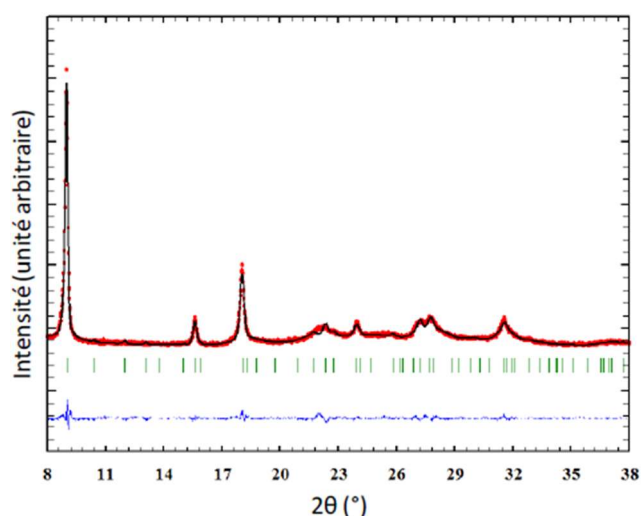


Figure III.3 : Diffractogrammes expérimental (rouge) et calculé (noir) avec la différence (ligne bleue) et les positions des pics de Bragg (trait vert) du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante (BS).

III.1.2. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x\text{H}_2\text{O}$

La synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x\text{H}_2\text{O}$ (avec $x = 0$ ou 1) a été décrite pour la première fois par Sugiyarto et coll.¹⁴ en 1994. La synthèse consiste à mélanger, sous azote, une solution aqueuse à 6 mmol de 1,2,4-triazole avec une solution aqueuse de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 1 mmol (environ 20 mL au total). La suspension est alors filtrée puis une solution aqueuse du sel de PF_6^- approprié y est ajoutée. Le précipité ainsi formé est lavé à l'eau puis séché sous vide dans un dessiccateur. Selon les lots, les complexes obtenus sont monohydratés ou anhydres et montrent des hystérèses de 7 à 18 K de large pour des températures de transition entre 240 et 290 K (Figure III.4). Contrairement au composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui est BS à température ambiante, l'analogue au PF_6 est HS à cette température.

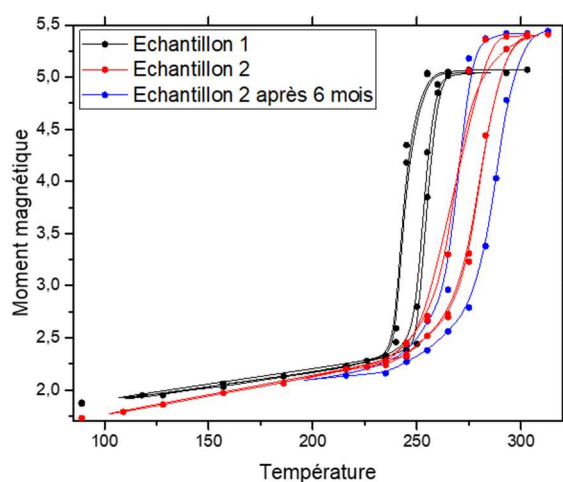


Figure III.4: Données magnétiques du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x\text{H}_2\text{O}$ (avec $x = 0$ ou 1) reproduites de l'article de Sugiyarto¹⁴.

III.1.3. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

La synthèse d'un composé alliant les deux anions PF_6^- et BF_4^- n'a, jusqu'ici, jamais été reportée. Cette solution solide $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ semble pourtant théoriquement très intéressante du point de vue de ses potentielles températures de transition. En effet, sachant que le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ transite entre 340 et 380 K (pour le polymorphe 1a) et le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ autour de 260 K, il paraît intéressant d'allier ces deux composés afin d'obtenir une solution solide possédant une hystérèse autour de la TA. Cette stratégie n'a été reportée que deux fois, la première est pour la solution solide $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ qui présente une hystérèse de 57 K centrée à 300 K¹⁵. Elle a également été suivie dans la thèse de N. Daro sur l'étude de solutions solides de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$, et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$. Cette étude¹² a montré une évolution des températures de transition en fonction de la composition qui est non-linéaire, avec des disparités selon la nature de l'anion couplé à BF_4^- . Elle reporte notamment une hystérèse de 57 K de large pour le composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$. L'un des objectifs de cette thèse étant d'obtenir des nanocomposites transisant autour de la température ambiante, la synthèse d'un tel alliage sera détaillée dans le chapitre III.3.

III.1.4. $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Ici nous nous focalisons sur un procédé dit de dilution métallique. Celui-ci consiste à substituer un ion Fe(II) par un ion métallique ne présentant pas de CS. Cette dilution réduit la coopérativité en supprimant les interactions élastiques et produit une pression interne qui décale les températures de transition vers les basses températures. La diminution de la coopérativité génère des conversions de plus en plus graduelles. Ainsi, la synthèse du composite $\text{Au}@[Zn_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, devrait permettre de viser une forte modulation de la résonance plasmon, comme dans le composé $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, mais sur une plus large gamme de température du fait de cette conversion graduelle. La synthèse de solution solide de $[Zn_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a été reportée en premier lieu par Coronado^{16,17} pour un taux de Zn de 20 %. Ce composé est obtenu en suivant les mêmes conditions de synthèse par voie micellaire que celle du $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en substituant 20 % du Fe(II) par du Zn(II) ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La synthèse consiste à dissoudre les sels de Fe et Zn dans l'eau puis à ajouter cette solution dans le tensioactif (dioctyl sulfosuccinate de sodium). Après quelques minutes d'agitation, de l'acide béhénique était ajouté à la phase huileuse. Par ailleurs, le triazole est dissout dans de l'éthanol ajouté au tensioactif puis à de l'octane. Les deux solutions micellaires sont ensuite mélangées puis laissées sous agitation pendant 4h. Après filtration, une suspension de NPs de 10 ± 4 nm de $[Zn_{0,2}Fe_{0,8}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est obtenue. Les propriétés magnétiques des particules de $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de $[Zn_{0,2}Fe_{0,8}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont présentées en Figure III.5. Nous pouvons notamment voir que la CS de l'alliage est plus graduelle que celle du $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pur et que la largeur de l'hystérèse a fortement diminué passant de 43 K pour le composé pur à 21 K pour l'alliage. Cette diminution de la largeur d'hystérèse s'accompagne également d'un léger décalage des températures de transition vers les basses températures avec des $T_{1/2\uparrow} = 386$ K et $T_{1/2\downarrow} = 343$ K pour le composé pur et des $T_{1/2\uparrow} = 356$ K et $T_{1/2\downarrow} = 336$ K pour l'alliage. Aucune indication du polymorphe obtenu n'est apportée dans cette étude.

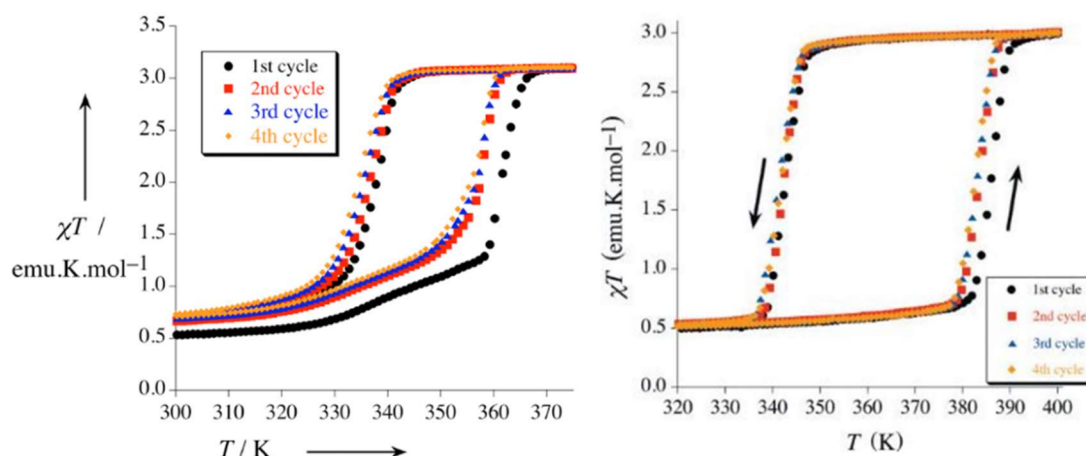


Figure III.5 : Evolution du $\chi_M T$ en fonction de la température pour les composés de a. $[Zn_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de b. $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ tirée de la publication de Coronado¹⁶.

Par la suite, Lefter et coll. ont publié une étude sur l'effet de la substitution de l'ion métallique sur les propriétés de transport de charge et de conversion de spin de trois compositions $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avec $x = 0, 0,26$ et $0,43$ ¹⁸. Ces trois composés présentent une morphologie de bâtonnets mesurant entre 1 et 2 μm . La Figure III.6 montre clairement la diminution de la largeur de l'hystérèse avec l'augmentation du taux de Zn ainsi qu'un décalage des températures de transition vers les basses températures jusqu'à une $T_{1/2}$ autour de 310 K.

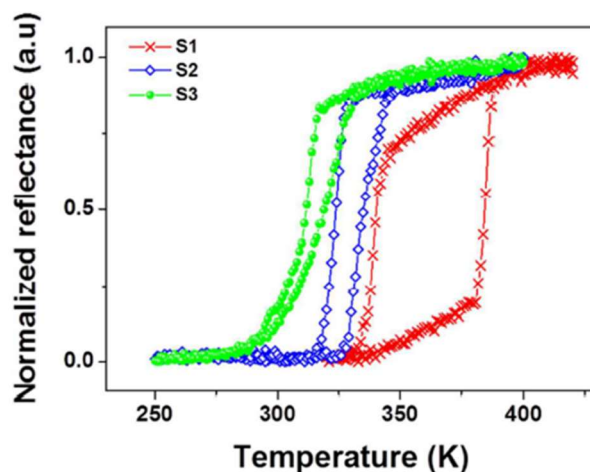


Figure III.6 : Dépendance en température de la réflectivité à 543 nm des composés de $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avec S1 pour $x = 0$; S2 pour $x = 0,26$ et S3 pour $x = 0,43$ ¹⁸.

Dans la suite de cette partie, nous allons présenter la synthèse des nanocomposites impliquant les composés présentés ci-dessus. L'utilisation de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et des solutions solides $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ visent l'obtention de nanocomposites bistables à température ambiante. La synthèse de $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, quant à elle, vise plutôt l'obtention d'une conversion graduelle pour obtenir une modulation de la résonance plasmon sur une très large gamme de température. En effet une telle modulation peut être d'importance en thermométrie pour suivre les échauffements de circuits électroniques¹⁹.

Chapitre III.2 : Au@[Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O

III.2.1. Synthèse directe du [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O

Deux méthodes de synthèse sont majoritairement utilisés pour synthétiser le [Fe(NH₂trz)]Br₂.xH₂O : la synthèse micellaire, permettant d'obtenir des particules sphériques de tailles contrôlées⁶, et la synthèse directe, ne permettant pas le contrôle de la taille¹². Cependant, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.3, les nanoparticules d'or se déstabilisent très facilement et l'utilisation de tensioactif n'est probablement pas conseillée pour la synthèse des nanocomposites. C'est pourquoi, pour la synthèse d'un nanocomposite Au@[Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O, nous allons explorer les paramètres de la synthèse par voie directe du [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O. De plus, au cours de la précédente partie (Partie II), nous avons pu voir que l'Or semblait avoir un effet template lors de la synthèse directe sur la morphologie des nanocomposites finaux. Comme la synthèse directe du [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O n'offre pas un bon contrôle de la morphologie des particules, il nous a semblé pertinent de travailler avec cette approche pour synthétiser les nanocomposites Au@[Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O et tester ce possible effet template de l'or.

III.2.1.1. Protocole de synthèse

Pour synthétiser le [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O par voie directe nous avons suivi la méthode décrite par N. Daro¹². D'une part, une solution de sel de Fe(II) est obtenue en dissolvant le FeBr₂ (10 mmol) dans l'eau (5 mL) en présence de 15 mg d'acide ascorbique. La solution devient alors transparente. D'autre part, une solution aqueuse (5 mL d'eau) de 4-amino-1,2,4-triazole (30 mmol) est préparée. La solution de 4-amino-1,2,4-triazole est ensuite ajoutée au goutte à goutte (0,17 mL/min) à l'aide d'un pousse-seringue à la première solution (durée d'addition 30 min) à la température de réaction. Le tout est ensuite laissé sous agitation magnétique pendant 15 min, puis laissé au repos durant 1h au réfrigérateur. Le précipité est séparé par centrifugation (10 000 rcf – 5 min) puis lavé 4 fois à l'éthanol. A chaque lavage, la suspension est agitée au vortex et au bain à ultrasons (2 min), de façon à bien redisperser les particules et d'assurer un bon lavage), et centrifugée (10 000 rcf – 5 min). Le précipité récupéré est ensuite laissé sécher à l'air libre toute une nuit. Les mesures magnétiques ont été effectuées entre 260 et 360 K avec un premier chauffage de 30 minutes à 380 K. Le composé de [Fe(NH₂trz)₃]Br₂.xH₂O montre une hystérèse multi-étapes reproductible. Les températures de conversion sont estimées à T_{1/2↑} = 328 K et T_{1/2↓} = 312 K soit ΔT = 16 K (Figure III.7.a). Les particules obtenues font entre 0,5 et 2 μm de long et ne présentent pas de morphologie particulière (Figure III.7.b).

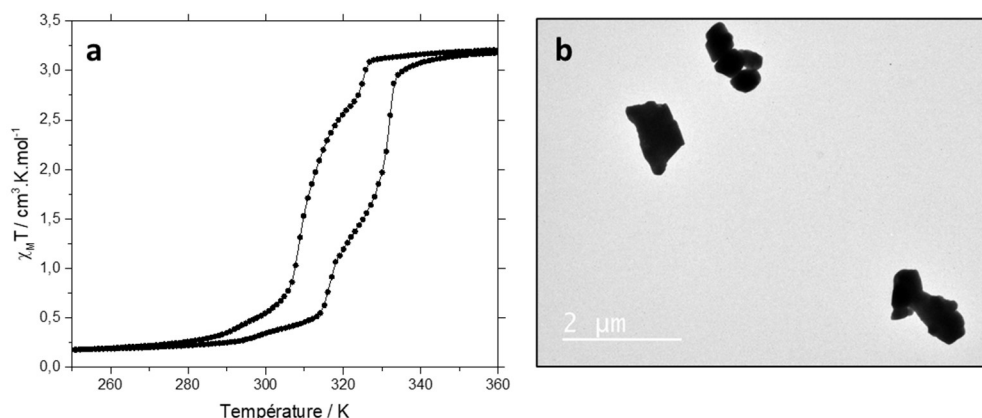


Figure III.7 : a. Mesures magnétiques réalisées au VSM à 5 K/min et à 15 000 Oe, l'échantillon est dans un premier temps chauffé à 380 K pendant 30 minutes, 3 cycles sont réalisés puis seulement le 3è cycle, stabilisé, est représenté ici ; b. Image MET du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Le but étant d'utiliser ces particules comme coquille dans la synthèse de nanocomposites d'Au@SCO, il est nécessaire d'adapter la synthèse afin de pouvoir y ajouter une étape d'introduction de l'or sans le déstabiliser. Les propriétés magnétiques et le contrôle de la morphologie de ce composé étant mal connus et la synthèse ayant été adaptée, nous avons décidé de réaliser une étude exploratoire dans les conditions de synthèse des nanocomposites en fonction de la concentration initiale en Fe(II) et de la température, de manière similaire au composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

III.2.1.2. Etude exploratoire ($[\text{Fe(II)}]_i$; T)

L'étude exploratoire de la synthèse du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a suivi le même mode opératoire que pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Les synthèses ont été effectuées à 20°C, 50°C et 80°C pour des concentrations variant de $C_1 = 2 \text{ M}$ à $C_{1/8} = 0,25 \text{ M}$. Les composés sont notés comme précédemment en ajoutant Br pour $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, par exemple Br- $C_1\text{T}_{20}$. Des analyses élémentaires, magnétiques, structurales et morphologiques ont été réalisées pour chaque composé.

a. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNS ont été réalisées pour ces composés et sont regroupés en Annexe 2. Elles montrent un taux de Fe d'environ 11,1 m% au lieu de 10,9 m% théorique. Les analyses CHNS nous permettent de connaître le taux d'hydratation de nos composés qui est de 2,5 molécules d' H_2O .

b. Caractérisations structurales

Une analyse structurale de nos composés a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre, afin de vérifier l'obtention du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en se basant sur le diffractogramme de référence obtenu par Grosjean (Figure III.3)¹³. Les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés en Figure III.8, sauf ceux des composés Br- $C_{1/8}\text{T}_{20}$; Br- $C_{1/8}\text{T}_{50}$ et Br- $C_{1/8}\text{T}_{80}$ dont la quantité de matière obtenue était trop faible. De façon générale, tous les diffractogrammes semblent très similaires et révèlent les

mêmes pics que pour le composé référence obtenu par Grosjean. Quelques différences sont observées dans la largeur des pics notamment qui peuvent être dues à une évolution de la cristallinité.

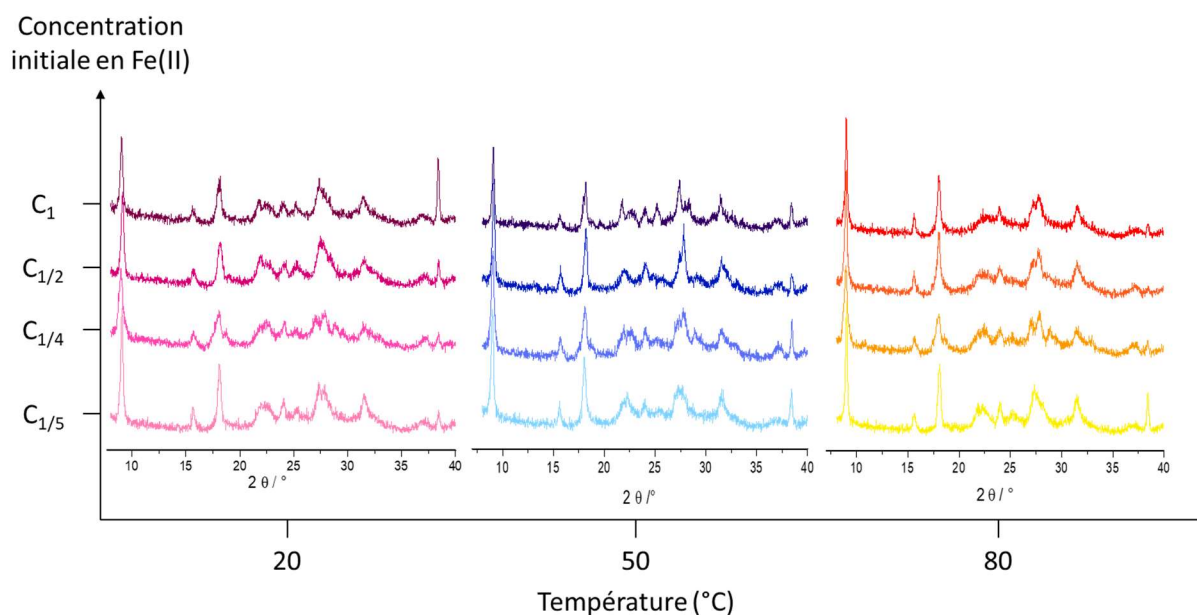


Figure III.8 : Diffractogrammes réalisés sur porte-échantillon en aluminium (pic à $38,4^\circ$) des composés $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthétisés.

c. Caractérisations morphologiques

Les différents échantillons de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ obtenus au cours de cette étude ont été analysés par microscopie électronique à transmission (Figure III.9) et à balayage (Figure III.10). Les différents clichés montrent que les particules sont assez grandes, de tailles sub-micrométriques et micrométriques sans morphologie particulière. Le composé $\text{Br}-C_{1/8}\text{T}_{80}$ présente une morphologie ovoïde ou cylindrique mais cela reste difficile à identifier en ayant seulement les clichés MET.

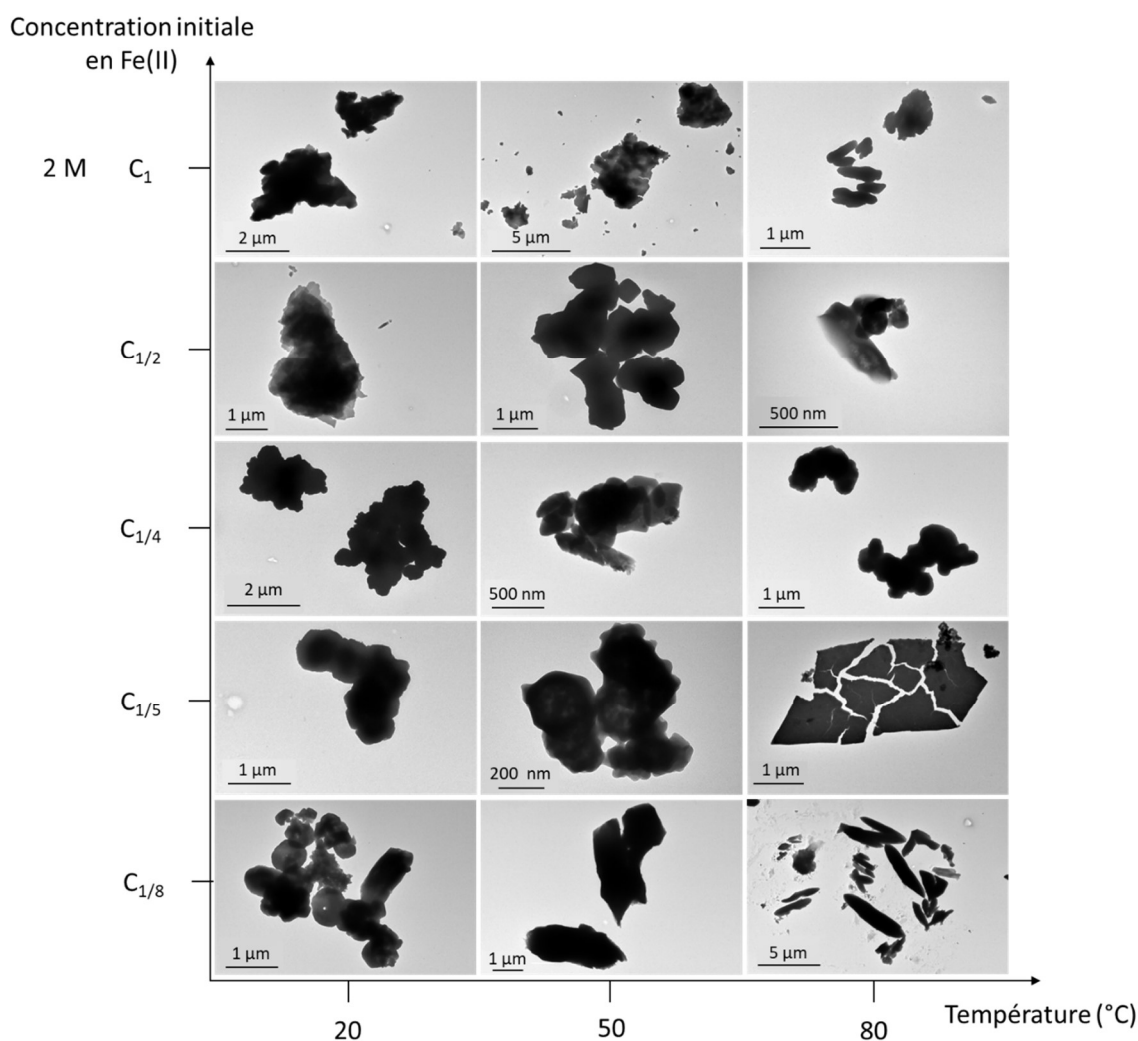


Figure III.9 : Images MET des composés de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot xH_2O$.

Les clichés MEB révèlent une grande diversité dans les morphologies obtenues (Figure III.10). En effet, nous observons des morphologies de type cylindrique pour le composé $Br-C_{1/2}T_{80}$ par exemple, alors que le composé $Br-C_{1/8}T_{80}$ présente une morphologie de type ovoïde. Le composé $Br-C_{1/5}T_{80}$ est constitué, quant à lui, de plaquettes imbriquées donnant lieu à la formation de roses des sables. Enfin, les composés $Br-C_1T_{80}$ et $Br-C_{1/4}T_{80}$ ne semblent pas posséder de morphologies particulières. De plus, la même évolution des morphologies est observée pour les composés synthétisés à 20 et 50 °C. Néanmoins, une grande quantité de particules de type sphériques est observée pour les composés avec les concentrations $C_{1/4}$, $C_{1/5}$ et $C_{1/8}$ pour des températures de réaction de 20 et 50 °C. Ces particules sphériques sont également observées pour les composés $Br-C_{1/4}T_{80}$, $Br-C_{1/5}T_{80}$ et $Br-C_{1/8}T_{80}$ mais en quantité plus faible.

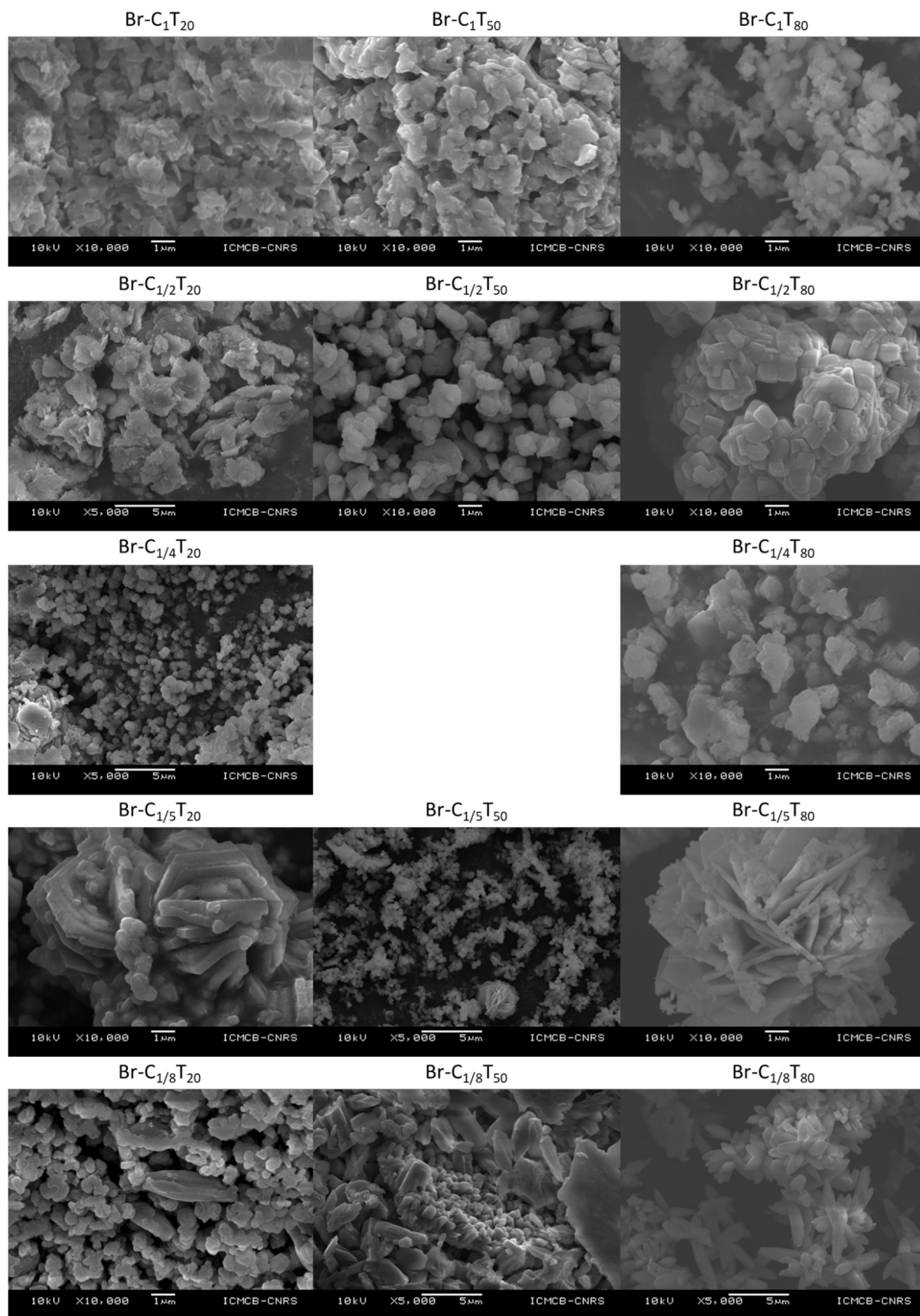


Figure III.10 : Clichés MEB des composés de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot xH_2O$ synthétisés à 20 (à gauche), 50 (au milieu) et 80 °C (à droite) pour des concentrations allant de C_1 (en haut) à $C_{1/8}$ (en bas). Les grandissements utilisés sont de 5 000 et de 10 000.

Une analyse de taille a été réalisée pour les échantillons de C_1 à $C_{1/5}$ à l'aide d'Image J à partir des clichés MET, sur au moins 30 particules par composé. Compte tenu de la grande dispersité en taille de ces échantillons (Annexe 4), nous avons décidé de montrer les maxima et minima pour chaque composé (Figure III.11). Cette grande dispersion rend l'analyse de taille effectuée ici peu pertinente.

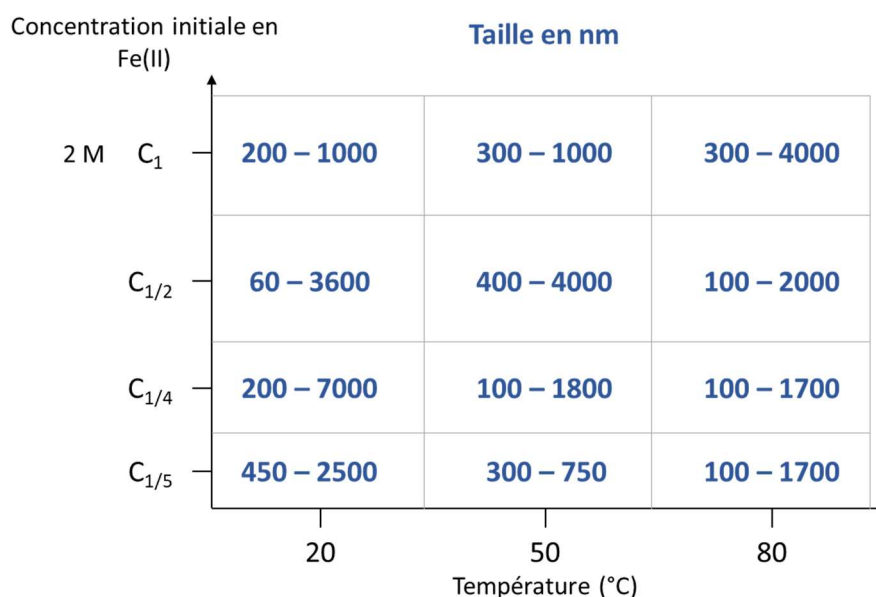


Figure III.11 : Analyse de tailles des composés de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2 \cdot xH_2O$ synthétisés à partir des clichés MET, tailles minimales et maximales (en nm).

d. Caractérisations magnétiques

Les données magnétiques ont été obtenues par mesures VSM, (présenté en Annexe 1) en suivant le même protocole expérimental pour chaque composé (15 000 Oe ; 5 K/min) et sont présentées dans la Figure III.12. Toutes les courbes présentées correspondent au 3^e cycle d'hystérèse réalisé après un premier chauffage à 380 K pendant 30 min pour déshydrater le matériau et minimiser les effets d'hydratation et déshydratation pendant la mesure. Le composé $Br-C_{1/8}T_{80}$ n'a pu être caractérisé car la quantité de matière obtenue était trop faible.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que tous les composés présentent un $\chi_M T$ résiduel entre 0,4 et 0,75 cm³.K.mol⁻¹ à basse température. Notons également que les courbes obtenues sont graduelles et présentent une hystérèse étroite (< 10 K), avec des températures de transition entre 300 et 320 K. Le composé $Br-C_{1/5}T_{50}$ présente une hystérèse plus graduelle que les autres composés mais cela provient probablement d'un souci de régulation de température intervenu pendant la mesure (Annexe 1). Ces observations peuvent pour la plupart se comprendre du fait de la grande dispersion de taille des échantillons. Le composé $Br-C_{1/2}T_{80}$ montre, quant à lui, un cycle d'hystérèse stabilisé abrupt, plus bas en température entre 290 et 300 K, dénotant des autres composés. Notons que ce composé semble également être celui présentant la plus faible dispersité en taille d'après les images MEB (Figure III.10).

Compte tenu de la grande dispersion en taille et morphologies des échantillons obtenus, il est difficile de dresser une corrélation entre la taille et les largeurs et positions de l'hystérèse thermique des composés. De plus les variations observées dans le Tableau III.2 restent modestes, compliquant les éventuelles corrélations.

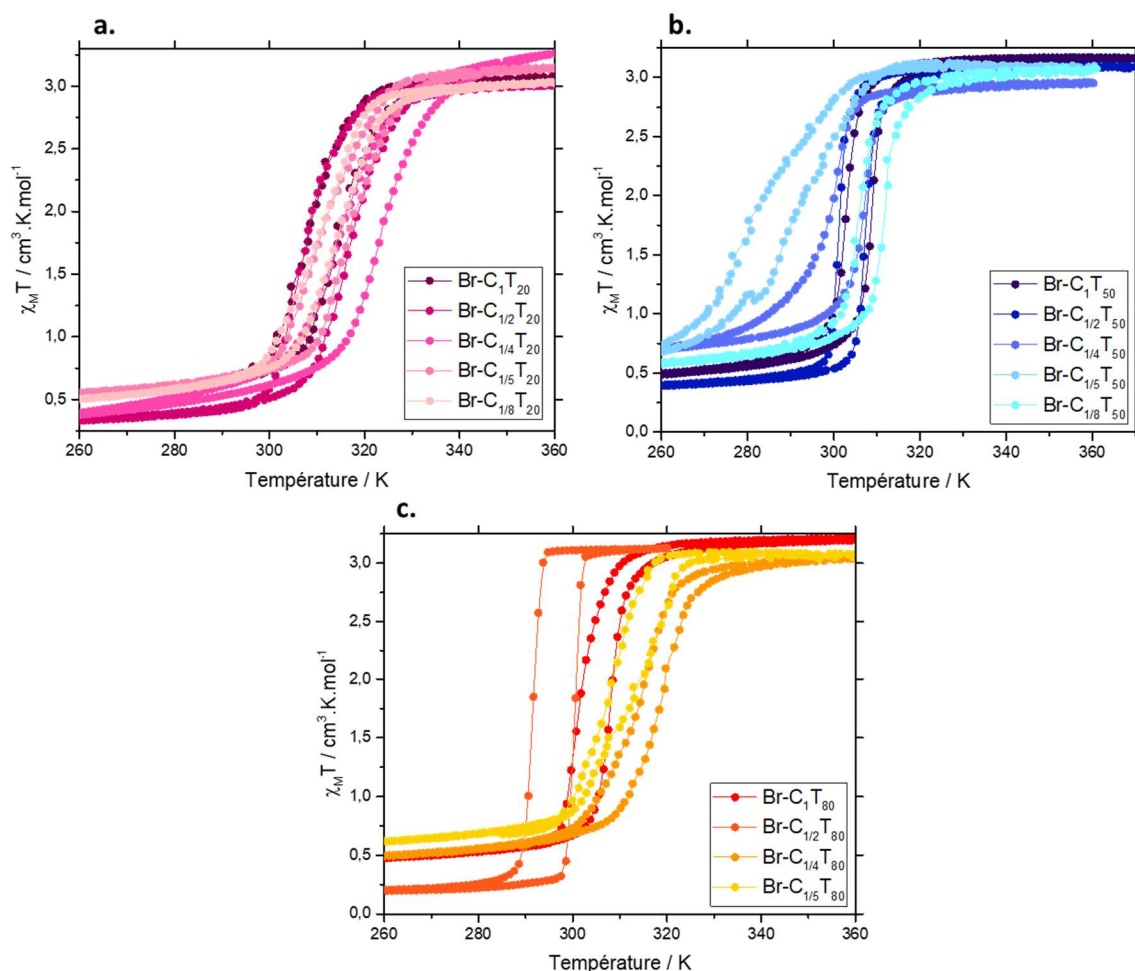


Figure III.12 : Mesures magnétiques des échantillons de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à a. 20, b. 50 et c. 80 °C pour une concentration de 2 ; 1 ; 0,5 et 0,25 M ($H = 15\,000\text{ Oe}$; $v = 5\text{ K/min}$).

Ainsi, cette étude exploratoire de la synthèse directe du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration initiale en Fe(II) et de la température permet de confirmer que le contrôle de la morphologie et de la taille de ces composés n'est pas possible en synthèse directe. Malgré tout, ces composés présentent des hystérèses autour de 310 K ce qui est particulièrement intéressant pour des applications ultérieures. De plus, l'hypothèse d'un effet template de l'or, évoquée en II.3, pourrait permettre de pallier ce manque de contrôle de la morphologie et de la taille de ces composés. Nous avons donc travaillé par la suite à la synthèse des nanocomposites d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Nom de l'échantillon	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT	Libellé
Br-C ₁ T ₂₀	308 – 314	6	GCFL06
Br-C _{1/2} T ₂₀	308 – 317	9	GCFL09
Br-C _{1/4} T ₂₀	315 – 323	8	GCFL10
Br-C _{1/5} T ₂₀	312 – 318	6	GCFL18
Br-C _{1/8} T ₂₀	312 – 315	3	GCFL22
Br-C ₁ T ₅₀	303 – 309	6	GCFL08
Br-C _{1/2} T ₅₀	301 – 308	7	GCFL11
Br-C _{1/4} T ₅₀	300 – 307	7	GCFL16
Br-C _{1/5} T ₅₀	284 – 293	9	GCFL21
Br-C _{1/8} T ₅₀	306 – 312	6	GCFL24
Br-C ₁ T ₈₀	302 – 308	6	GCFL14
Br-C _{1/2} T ₈₀	292 – 301	9	GCFL13
Br-C _{1/4} T ₈₀	314 – 318	4	GCFL17
Br-C _{1/5} T ₈₀	308 – 315	7	GCFL20

Tableau III.2 : Données magnétiques des échantillons de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à 20, 50 et 80 °C pour une concentration de 2 ; 1 ; 0,5 ou 0,25 M.

III.2.2. Synthèse des nanocomposites d'Au@[Fe(NH₂trz)₃]Br₂·2,5H₂O

III.2.2.1. Protocole de synthèse

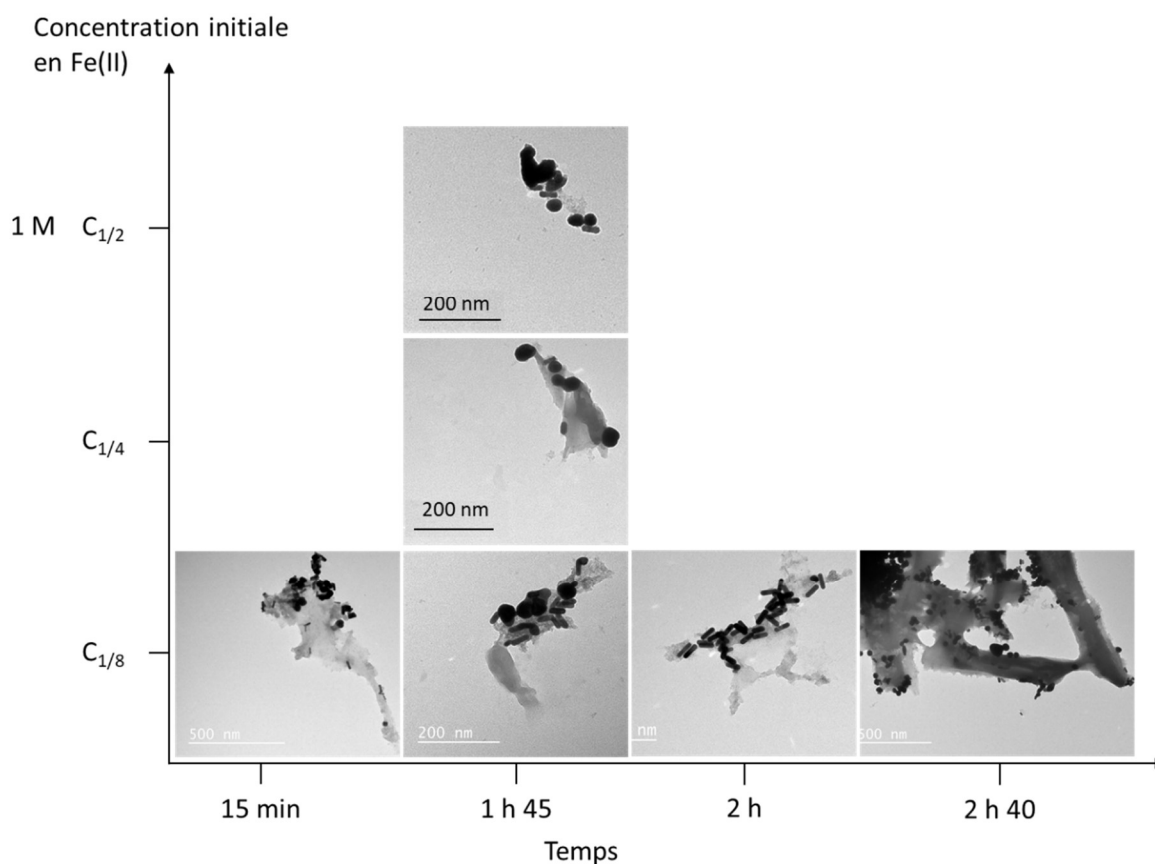
La synthèse du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ seul, a été quelque peu modifiée pour assurer la stabilité des AuNRs. Les nanoparticules d'or sont ajoutées à la solution de 4-amino-1,2,4-triazole, puis le mélange est laissé sous agitation durant 1h de façon à favoriser l'échange du CTAB par le NH₂trz. La solution de FeBr₂ préalablement préparée est alors ajoutée au mélange AuNRs – NH₂trz en une seule fois, et non pas goutte à goutte, pour favoriser une formation rapide du complexe de fer autour de l'or (afin d'éviter de déstabiliser les nanoparticules d'or par le FeBr₂). Après chaque ajout de solution, le mélange est passé environ 10 s au vortex. Il est ensuite laissé à réagir pendant 1h30 sous agitation puis suit les mêmes étapes de lavage que pour les nanocomposites Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Les volumes des solutions d'AuNRs, de Fe(II) et de NH₂trz utilisés ici sont de 100 µL chacune (sachant que la concentration des AuNRs est toujours entre 2 et 4 g/L).

Trois concentrations initiales de Fe(II) ($C_{1/2} = 1$ M ; $C_{1/4} = 0,5$ M et $C_{1/8} = 0,25$ M) ainsi que différents temps de réaction (15 min, 1h45, 2h et 2h40) ont été testés. Les composés sont notés de façon similaire aux nanocomposites (NC) présentés au chapitre II.3, c'est-à-dire NCB_r-C₁t₂ avec Br relatif aux composés bromés, t au temps de réaction et non plus à la température de réaction (la synthèse étant toujours réalisée à température ambiante) et C à la concentration initiale en Fe(II).

Les clichés MET des différents composés obtenus sont présentés sur la Figure III.13. Il est important de mentionner que le lot d'or utilisé présentait un nombre de particules sphéroïdes très

important. Dans un premier temps, nous constatons que les composés révèlent des morphologies particulières indéfinies. Néanmoins, de nombreuses nanoparticules d'or sont présentes à l'intérieur et à la surface des particules de matériau à CS. Notons cependant que les nanoparticules d'or sont agrégées, notamment pour les composés NCB_r-C_{1/2}t_{1h45} et NCB_r-C_{1/8}t_{1h45}, malgré les précautions prises lors de la synthèse. Ces agrégats peuvent engendrer des changements dans les propriétés des AuNRs. Il apparaît clairement ici que, contrairement aux nanocomposites d'Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), les particules sont mal définies. Cela invalide alors l'hypothèse d'un effet template apporté par les nanobâtonnets d'or.

Parmi ces composés, celui répondant le plus à nos critères (bonne concentration d'or, pas ou peu d'agrégats, morphologie correcte) est le NCB_r-C_{1/8}t_{2h40}. Il a alors été étudié du point de vue de ses propriétés magnétiques et photomagnétiques.



III.2.2.2. Propriétés magnétiques et photomagnétiques

De façon analogue au nanocomposite Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), nous avons comparé les propriétés de photocommutation du nanocomposite NCB_r-C_{1/8}t_{2h40} avec celle du matériau SCO seul Br-C_{1/4}T₂₀, car leurs synthèses ont été réalisées pour des concentrations finales en Fe(II) identiques. La Figure III.14 rassemble les courbes de conversion de spin pour les composés Br-C_{1/4}T₂₀ (a.) et NCB_r-C_{1/8}t_{2h40} (c.). Les transitions du nanocomposite sont plus abruptes que celles du SCO et sa largeur d'hystérèse, $\Delta T = 13$ K est près de deux fois plus importante que celle du Br-C_{1/4}T₂₀, $\Delta T = 8$ K. Nous

retrouvons donc le même effet que celui observé avec le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Autant l'effet template semble invalidé, autant la présence de AuNPs semble impacter les propriétés magnétiques, probablement par des effets électrostatiques. Concernant la photocommutation, présentée sur la Figure III.14.b. et d., le nanocomposite d' $\text{Au}@\text{[Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{]Br}_{2.2,5}\text{H}_2\text{O}$ présente un taux de photocommutation de plus de 65 % à 316 K alors que le matériau à CS seul ne montre aucune réponse. Par conséquent, nous avons obtenu un nanocomposite d' $\text{Au}@\text{[Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{]Br}_{2.2,5}\text{H}_2\text{O}$ présentant un fort taux de photocommutation malgré une morphologie non contrôlée. Notons que le taux de conversion obtenu pour ce composé dépasse également celui obtenu pour le nanocomposite d' $\text{Au}@\text{[Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (55 %) probablement parce que les particules d'or sont à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la coquille à conversion de spin, accroissant l'effet photothermique.

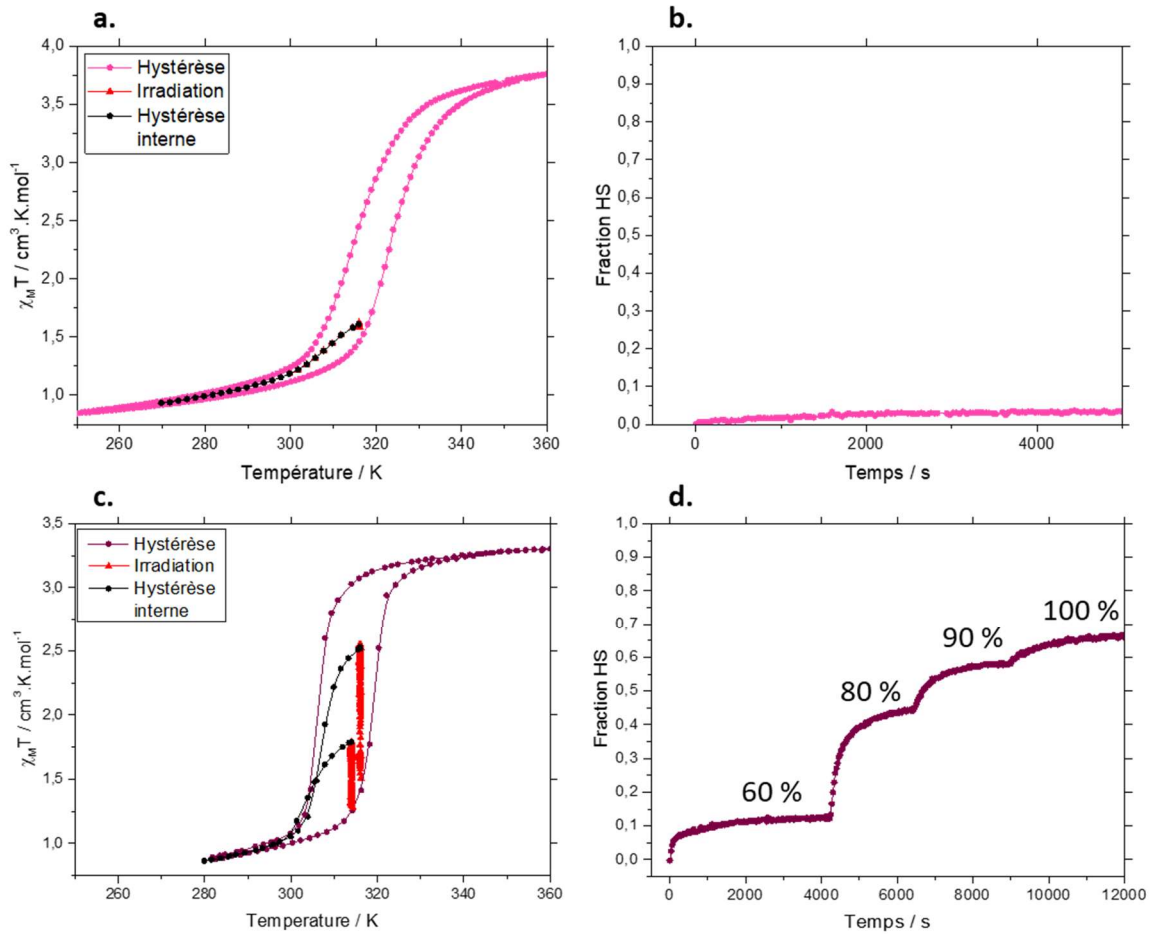


Figure III.14 : Courbes de photomagnétisme des composés a et b. SCO : $\text{Br-C}_{1/4}\text{T}_{20}$; c et d. $\text{Au}@\text{SCO}$: $\text{NCBr-C}_{1/8}\text{t}_{2h40}$; d. les valeurs notées sur la courbe représentent le pourcentage de l'intensité du laser envoyée sur l'échantillon (100 % correspondant à 15 mW/cm^2). Les mesures sont réalisées à l'aide du SQUID avec un champ de 10 000 Oe, les cycles sont effectués entre 250 et 360 K pour le $\text{Br-C}_{1/4}\text{T}_{20}$ et entre 280 et 360 K pour le $\text{NCBr-C}_{1/8}\text{t}_{2h40}$ à 0,7 K/min en mode settle.

III.2.3. Conclusion

Pour conclure, nous avons exploré la synthèse du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ en synthèse directe pour différentes concentrations initiales de Fe(II) ainsi que différentes températures de réaction. Cette étude montre qu'il est difficile, par synthèse directe, de contrôler la morphologie des particules de ce matériau et que les propriétés de CS sont fluctuantes. Concernant les nanocomposites d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3] \text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, même si la morphologie n'est, une nouvelle fois, pas contrôlée, nous avons néanmoins observé des propriétés de photocommutation très intéressantes. En effet, ces nanocomposites ont donné une réponse en photocommutation d'environ 65 % ce qui est supérieur au 55 % observé pour le nanocomposite d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$. Enfin, ce composé dont l'hystérèse est centrée à 310 K, ce qui est très proche de la TA, permet donc de remplir l'objectif de l'obtention de nanocomposites commutant autour de la TA.

Chapitre III.3 : Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)

III.3.1. Synthèse du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)

III.3.1.1. Protocole de synthèse

La procédure de synthèse du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) consiste à faire réagir le Fe(PF₆)₂ (obtenu préalablement par échange d'anion entre le SO₄²⁻ du FeSO₄ et le PF₆⁻ du KPF₆) avec le ligand Htrz. Pour cela, le FeSO₄ (4 mmol) et le KPF₆ (8 mmol) sont dissous dans 3,5 mL d'eau (ballon de 50 mL fermé), auxquels on ajoute de l'acide ascorbique afin de prévenir l'oxydation du Fe(II). Le tout est chauffé à 80 °C durant 2 h 30. La solution vert clair obtenue est ensuite refroidie à température ambiante puis 4 mL d'éthanol y sont ajoutés pour faire précipiter le K₂SO₄ (produit de l'échange d'anion). La solution est ensuite laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 h. Le K₂SO₄ est ensuite séparé par filtration sur fritté, puis lavé avec 15 mL d'éthanol. La solution filtrée de Fe(PF₆)₂ est alors placée au réfrigérateur durant 1 h pour favoriser la précipitation du K₂SO₄ résiduel, qui sera à nouveau séparée par filtration et lavé avec 4 mL d'éthanol. Cette opération est répétée une nouvelle fois. Ensuite, une solution éthanolique de Htrz (3,5 mL à 12 mmol) est ajoutée goutte-à-goutte à la solution de Fe(PF₆)₂ préalablement chauffée à 80 °C et sous agitation. Ce mélange est ensuite mis sous N₂ et au reflux pendant 15 min puis placé au réfrigérateur pendant 1 h pour favoriser la précipitation. Enfin, le précipité est séparé par centrifugation (12000 rcf pendant 5 min) puis lavé 2 fois à l'éthanol et 1 fois avec de l'éther diéthylique. Pour chaque lavage, le mélange (précipité et 25 mL de solvant) est agité au vortex puis au bain à ultrasons (2 min) avant d'être centrifugé à 12 000 rcf pendant 5 min. Le précipité est ensuite laissé sécher à température ambiante une nuit pour récupérer une poudre blanche. Ce composé est nommé P-C₁T₈₀, P faisant référence au phosphore du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆), C correspondant à la concentration initiale de Fe(II) et T à la température de réaction. Ce composé est constitué de particules de taille nanométrique sans morphologie particulière (Figure III.15.a) et présente des propriétés de CS avec une hystérèse de 23 K de large avec T_{1/2↑} = 278 K et T_{1/2↓} = 255 K (mesure VSM – Figure III.15.b).

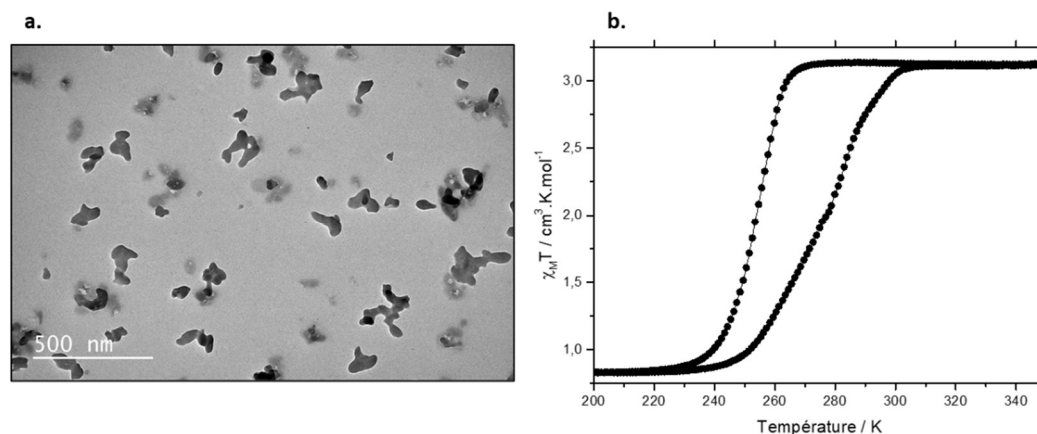


Figure III.15 : a. Image MET du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) (composé P-C₁T₈₀) et b. Propriétés magnétiques mesurées au VSM à 5 K/mn (15 000 Oe) entre 200 et 350 K.

La synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ a dû être adaptée en vue de la préparation de nouveaux nanocomposites d' $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. En effet, une grande quantité d'éthanol est requise pour la synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ alors que celui-ci déstabilise la dispersion colloïdale des AuNRs. Une attention particulière a donc dû être portée à la diminution de la quantité d'éthanol nécessaire pour obtenir ce composé. Les lavages successifs sont alors réalisés avec respectivement 2,5 ; 2 ; 0,5 et 1 mL d'éthanol au lieu de 4 ; 15 ; 4 et 4 mL. En diminuant ainsi le volume d'éthanol pour les lavages, la concentration en fer est alors plus grande que dans la première synthèse et atteint 0,42 M juste avant l'ajout du ligand. De plus, au vu de la complexité du diagramme de phase que nous avons obtenu pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, nous avons également réalisé cette synthèse à 0 °C. Ainsi les composés P-C_{3,2}T₈₀ et P-C_{3,2}T₀ ont été préparés et sont présentés en Figure III.16. Leurs morphologies sont très différentes l'une de l'autre et différent également du composé de référence P-C₁T₈₀. En effet, le P-C_{3,2}T₈₀ est constitué de grandes particules en forme de bâtonnets entre 1,5 et 2,5 μm tandis que les deux autres composés n'ont pas de morphologie particulière, et des tailles plus petites entre 200 et 500 nm de long. Comparé au P-C₁T₈₀, synthétisé à la même température, l'augmentation de la concentration en fer pour la synthèse du P-C_{3,2}T₈₀ a clairement un impact sur la morphologie des particules.

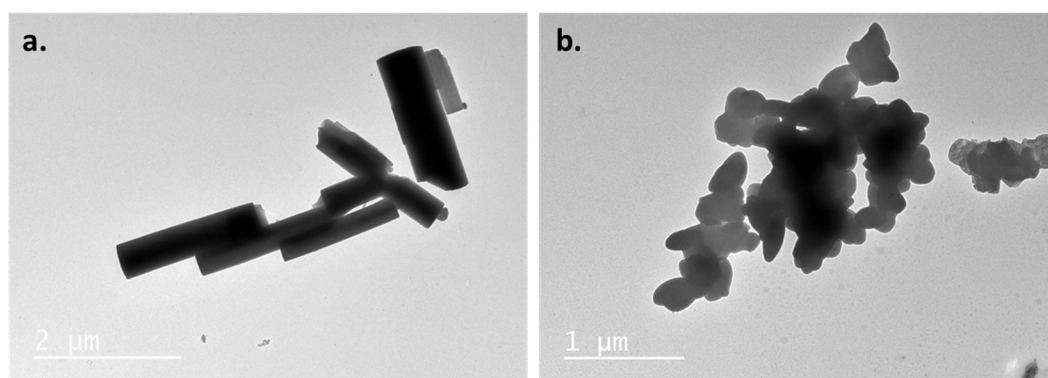


Figure III.16 : Images MET du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$; a. pour le composé P-C_{3,2}T₈₀ et b. pour le composé P-C_{3,2}T₀.

III.3.1.2. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées sur ces composés et sont reportées en Annexe 2. Elles montrent des compositions proches de celles attendues pour les composés P-C₁T₈₀ et P-C_{3,2}T₈₀ avec cependant la présence d'un petit pourcentage (< 1%) de K₂SO₄.

III.3.1.3. Analyse structurale

La structure du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ n'a, à ce jour, pas été publiée. En collaboration avec M. Marchivie du Groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB, nous avons travaillé sur la résolution de la structure à partir des diffractogrammes de poudre. Les diagrammes de diffraction des Rayons X expérimentaux ont été mesurés avec la raie $\text{K}\alpha_1$ d'une anode de Cu. Un monochromateur avant (Ge 111) a été utilisé afin d'obtenir un rayonnement monochromatique de longueur d'onde : $\lambda =$

1,5406 Å. Cela nous permet d'obtenir des diffractogrammes de meilleure qualité ayant une résolution spatiale suffisante pour travailler ensuite à la résolution de la structure.

L'affinement a été réalisé en utilisant comme point de départ la structure cristalline du composé parent $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ déjà connue, dans sa phase 1a. Les trois groupements triazoles ont été définis comme 3 blocs rigides positionnés à 120° les uns des autres avec les plans des cycles parallèles à l'axe cristallographique b , l'ensemble étant libre de tourner autour de l'axe b . Les paramètres de maille ont été déterminés à partir du diffractogramme puis affinés dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma pour conduire à $a = 15,950$ (6) Å; $b = 7,931$ (3) Å et $c = 10,780$ (4) Å avec un $V = 1363,7$ (9) Å³, pour une molécule dans l'état HS. Ainsi, nous avons obtenu une très bonne concordance entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme mesuré (Figure III.17) avec des facteurs d'accord R_p , wR_p et χ^2 très corrects pour des matériaux moléculaires.

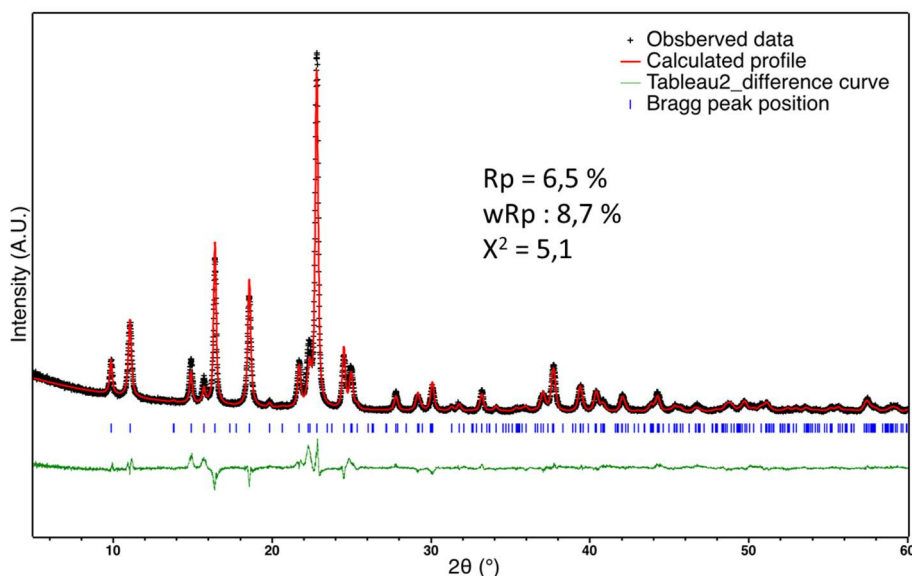


Figure III.17 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayon X sur poudre du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ pour une maille orthorhombique Pnma de paramètres $a = 15,950$ (6) Å, $b = 7,931$ (3) Å et $c = 10,780$ (4) Å obtenu à partir du $P\text{-C}_1T_{80}$.

Cet affinement nous permet également de visualiser l'arrangement cristallin des chaînes polymériques du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, décrite en Figure III.18.a. Notons que la distance Fe – N est de 2,217(10) Å ce qui est bien supérieur à celle du polymorphe 1a du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui est de 1,962(15) Å à température ambiante (Figure III.18.b). Cela confirme l'état HS de l'ion Fe(II) dans le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. De plus, dans la projection le long de la chaîne polymère les ligands triazole forment un angle de 60° entre eux (Figure III.19).

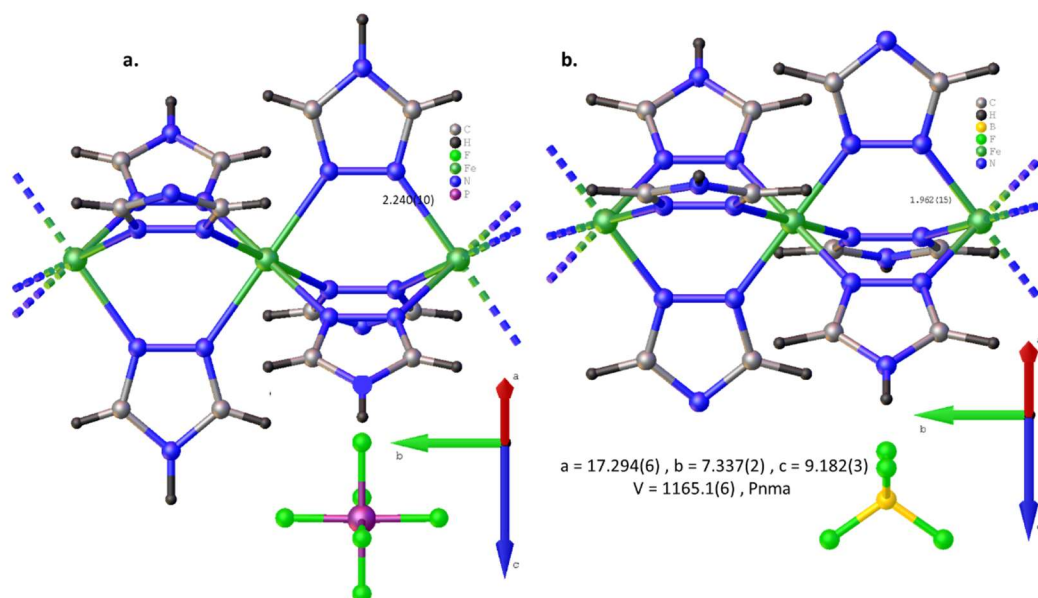


Figure III.18 : Vue de l'arrangement cristallin des chaînes polymériques de a. $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ par rapport à celui du b. $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Concernant l'empilement cristallin, la Figure III.19.a montre clairement que les triazoles déprotonés s'alignent le long de l'axe a. Cela constitue une différence notable entre le $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ et le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. En effet, pour ce dernier les triazoles déprotonés se trouvent à $50,7^\circ$ de l'axe a. Cette forte rotation entraîne une modification des interactions entre chaînes (quatre interactions directes pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ contre six pour l'homologue au BF_4^-). Cet effet explique probablement la forte variation des paramètres a et c pour $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ par rapport au composé de référence $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, de même que les variations de propriétés magnétiques.

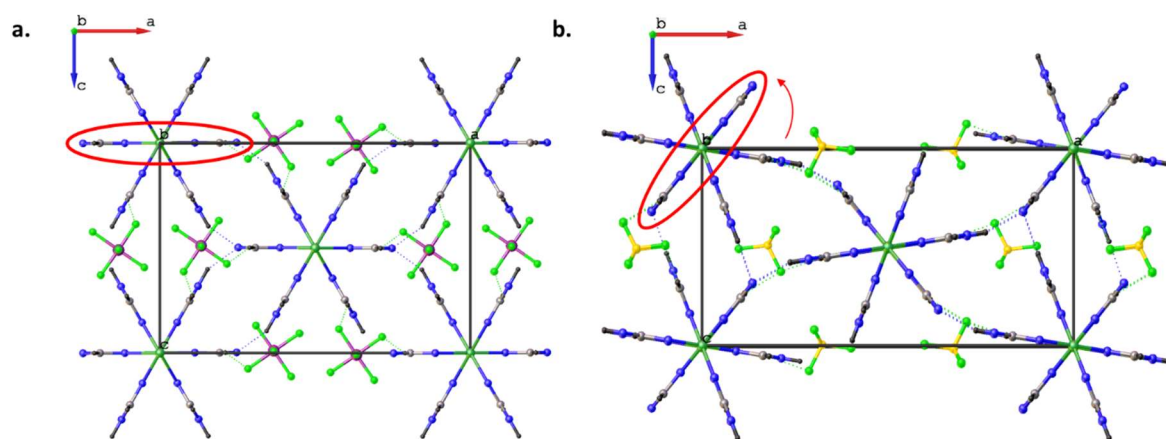


Figure III.19 : Vue de l'arrangement cristallin le long des chaînes polymériques de a. $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ par rapport à celui du b. $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Les cercles et la flèche rouges mettent en évidence la rotation des ligands triazole par rapport à l'axe a.

Les diffractogrammes des deux autres composés $P-C_{3,2}T_{80}$ et $P-C_{3,2}T_0$ (Figure III.20) sont très proches mais quelques différences sont notables. Tout d'abord, nous constatons la présence de K_2SO_4 ,

produit de l'échange d'anion du FeSO_4 et du KPF_6 pour obtenir le $\text{Fe}(\text{PF}_6)_2$, en accord avec les analyses élémentaires. Celui-ci est caractérisé par les pics présents à 21,3 ; 29,7 et 30,8 °. Le K_2SO_4 n'est néanmoins pas présent dans le composé $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$ donc celui-ci est pur. De plus, nous observons de petites différences de position des pics autour de 11 ° (raie 200) pour le $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_{80}$ par rapport à celui du $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$ (11,22 ° au lieu de 11,09 °). Cette variation de la position en 2θ se retrouvant également sur les pics autour de 16,3 ; 18,5 et 24,5 ° (raies 002, 301 et 121) peut indiquer une variation du paramètre a et c (dans une moindre mesure) de ce composé $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_{80}$ par rapport au $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$. De plus amples investigations sont nécessaires pour mieux comprendre les raisons de ces variations, mais l'hypothèse d'une légère rotation des chaînes autour de l'axe b est fort probable, sans donner lieu à du polymorphisme franc. Il existe en effet probablement de légères variations structurales entre les échantillons bien que les 3 composés soient quasi-isostructuraux.

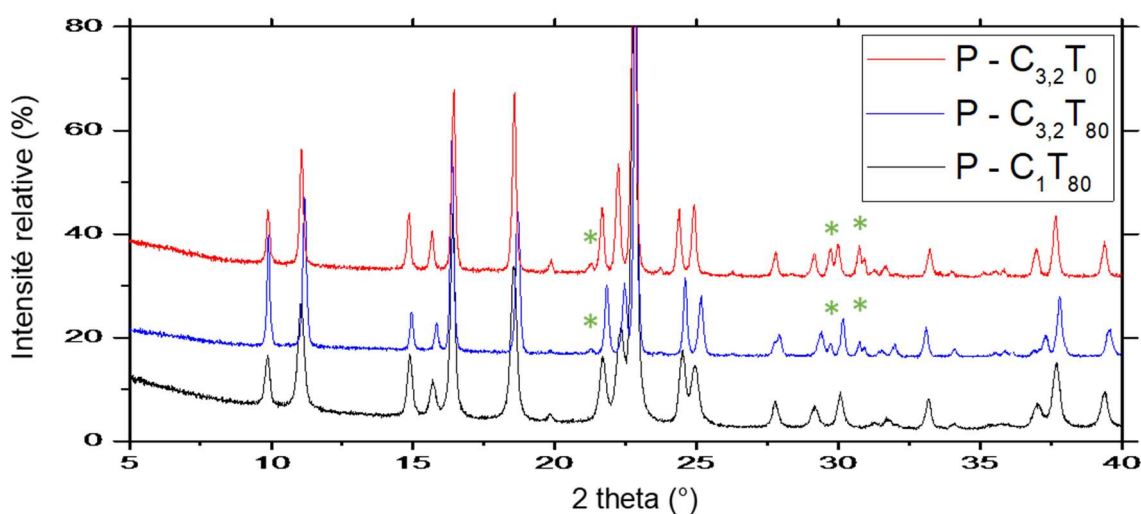


Figure III.20 : Diffractogrammes des composés $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$ en noir, $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_{80}$ en bleu et $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_0$ en rouge de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Les étoiles vertes indexent les pics du K_2SO_4 présents dans les composés $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_{80}$ et $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_0$.

III.3.1.4. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques, réalisées au VSM, sont présentées en Figure III.21 et les données magnétiques sont regroupées dans le Tableau III.3. Les composés $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$ et $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_{80}$, ont des propriétés proches avec des hystérèses asymétriques. Le composé $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$ présente une hystérèse large, $\Delta T = 23$ K, alors que la taille des particules est beaucoup plus petite, environ 200 nm. Concernant le $\text{P-C}_{3,2}\text{T}_0$, il présente des températures de transition plus hautes ($T_{1/2\uparrow} = 294$ K et $T_{1/2\downarrow} = 268$ K) et une hystérèse encore plus large que le $\text{P-C}_1\text{T}_{80}$, avec un $\Delta T = 26$ K. Au vu de l'étude structurale présentée précédemment, il est possible que la température de réaction influe sur les propriétés structurales notamment la microstructure²⁰, ce qui pourrait expliquer les différences au niveau des propriétés magnétiques.

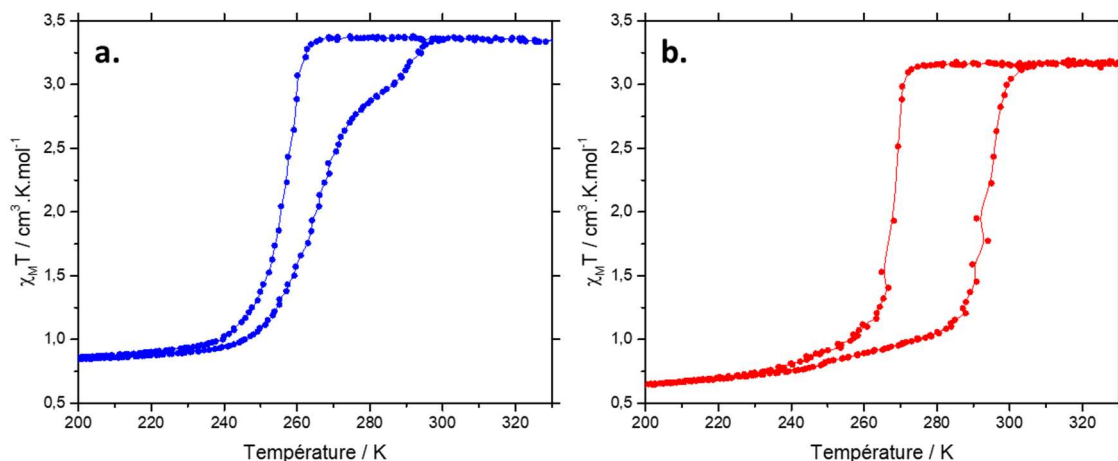


Figure III.21: Propriétés magnétiques mesurées au VSM à 5 K/min (15 000 Oe) du $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$; a. pour le composé $P-C_{3,2}T_{80}$ et b. pour le composé $P-C_{3,2}T_0$.

Nom de l'échantillon	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	Tailles (nm)	Libellé
P-C ₁ T ₈₀	278 - 255	23	200	GCMP34
P-C _{3,2} T ₈₀	267 - 258	9	1500 – 2500	GCMP96
P-C _{3,2} T ₀	294 - 268	26	200 - 500	GCMP97

Tableau III.3 : Données magnétiques des différents composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ obtenus.

III.3.2. Synthèse des nanocomposites

III.3.2.1. Protocole de synthèse

Une synthèse de nouveaux nanocomposites Au@SCO a été réalisée avec du $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ en utilisant les quantités réduites d'éthanol. De façon analogue au nanocomposite Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), l'or est ajouté au ligand triazole (12 mmol) à température ambiante, puis est laissé sous agitation 1 h pour favoriser l'échange du CTAB avec le triazole. Ensuite, la solution de Fe(PF₆)₂ (4 mmol) est ajoutée dans les proportions adéquates puis le tout est laissé à réagir pendant 15 min sous agitation magnétique sous N₂ avant d'être placé au repos pendant 1 h au réfrigérateur. Enfin, le résidu solide est séparé par centrifugation (8 000 rcf pendant 5 min) puis lavé à l'eau (1 mL) puis 2 fois avec le mélange eau/éthanol (60/40, 1 mL). Entre chaque centrifugation, le surnageant est prélevé, l'eau ou le mélange eau/éthanol ajouté puis le mélange est agité au vortex et 2 min au bain à ultrasons. Les volumes des solutions d'AuNRs, de Fe(II) et de Htrz utilisés ici sont de 400 µL chacune (sachant que la concentration des AuNRs est toujours entre 2 et 4 g/L). Les synthèses sont réalisées dans des ballons en verre (fermés) de 10 mL.

L'impact du temps de réaction a été étudié avec des synthèses de 5, 15 et 60 min. Les composés obtenus sont alors notés selon le temps de réaction en suivant la notation donnée au nanocomposite de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$. Les composés synthétisés sont donc NCP-C_{3,2}t₅, NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1, NCP-C_{3,2}t₁₅ – 2 et

NCP-C_{3,2}t₆₀ avec t pour le temps (en minutes). Ils ont été synthétisés à partir d'une solution colloïdale de AuNRs à 3,9 g/L sauf le NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 qui a été synthétisé à partir d'une solution colloïdale d'or à 1,9 g/L.

III.3.2.2. Analyses élémentaires

Les synthèses ayant conduit à peu d'échantillon (10 mg environ) nous avons concentré nos caractérisations sur les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques. Ainsi, les analyses ICP et CHNF n'ont pas été réalisées sur ces composés.

III.3.2.3. Etude structurale

Les composés sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre en capillaire. Les diffractogrammes expérimentaux présentés en Figure III.22 montrent sans ambiguïté qu'il s'agit du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) et que les nanocomposites semblent très cristallins au vu de la finesse des pics. Les pics présents à 38,3 ° pour les composés NCP-C_{3,2}t₆₀ et NCP-C_{3,2}t₅ correspondent à l'or.

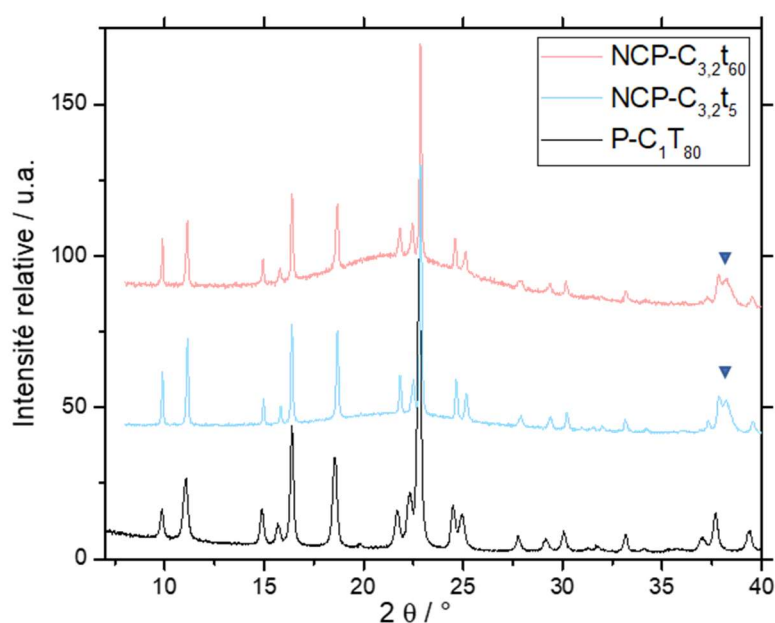


Figure III.22 : Diffractogrammes de poudre réalisés en capillaires des composés P-C₁T₈₀ en noir ([Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)), NCP-C_{3,2}t₅ en bleu et NCP-C_{3,2}t₆₀ en rose de Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆). Les triangles bleus indiquent la position du pic de l'or.

III.3.2.4. Etude morphologique

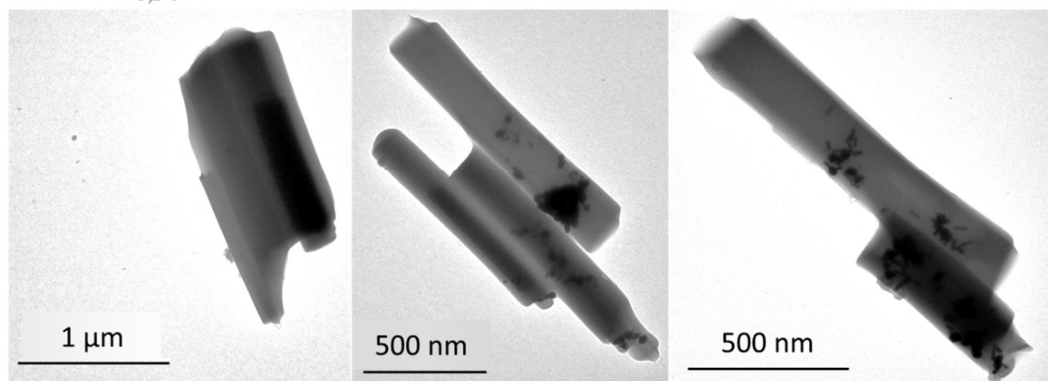
Les composés obtenus ont été analysés au MET afin de savoir si nous avons réussi à faire croître le matériau à CS directement autour des AuNRs, si nous avons bien à minima une NP d'or à l'intérieur de chaque SCO et enfin quel type de morphologie générale nous obtenons pour ces nanocomposites Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆). Ces clichés MET sont présentés en Figure III.23.

Tout d'abord, des nanocomposites de morphologies de type bâtonnets sont observés dont les tailles sont largement supérieures aux nanocomposites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$. Concernant l'effet du temps de réaction, il est à noter une augmentation du taux d'AuNRs à l'intérieur des particules de SCO de NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_5$ (a), NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 2$ (c) et NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{60}$ (d), lorsque le temps de réaction augmente et pour des concentrations en or constantes. Les clichés MET révèlent également la présence d'agrégats d'AuNRs. Le composé obtenu avec un temps de réaction de 5 minutes est constitué majoritairement de composites bien définis, emprisonnant une grande quantité d'AuNRs à l'intérieur, présentant néanmoins quelques particules sans or. Le composé NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{60}$ présente, quant à lui, des particules semblant avoir été endommagées, comme si, en augmentant le temps de réaction cela avait un effet de détérioration des particules. Notons finalement que malgré un temps de réaction très différent (5 et 60 min) les particules de ces deux composés présentent des tailles similaires et micrométriques. Le temps de réaction semble donc avoir un réel impact sur la morphologie et l'intégrité des nanocomposites obtenus.

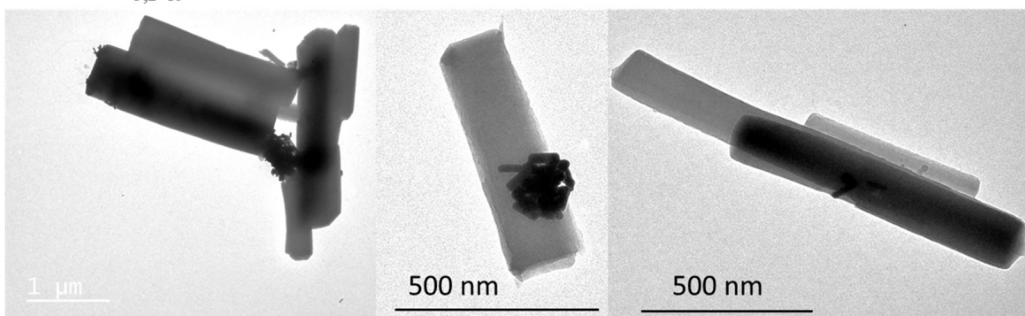
Concernant l'effet de la concentration en AuNRs, nous pouvons comparer les composés NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 1$ et NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 2$, obtenus respectivement à partir de solutions colloïdales de AuNRs de concentrations 1,9 et 3,9 g/L. Le composé NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 1$ (Figure III.23.b) montre des particules de SCO avec des AuNRs insérées à l'intérieur ainsi que d'autres particules où les AuNRs sont amassées entre deux particules de matériau à CS. Les clichés du NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 2$ (Figure III.23.c) montrent des particules de SCO avec des AuNRs, des particules de SCO seul et des agglomérats de AuNRs à l'intérieur et à l'extérieur des particules de $[\text{Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](PF}_6\text{)}$. Cependant, les AuNRs sont plus nombreux pour le composé NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 2$ que pour le NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_{15} - 1$, ceci pouvant s'expliquer par la différence de concentration des dispersions d'AuNRs utilisées.

Ces résultats montrent qu'il est possible de synthétiser des composites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](PF}_6\text{)}$ avec des morphologies de type bâtonnets. Cependant, leurs dimensions sont telles qu'on peut difficilement les appelés nanocomposites. Pour des longs temps de réaction (60 min), ces bâtonnets semblent endommagés mais contiennent malgré tout une quantité importante d'AuNRs à l'intérieur des particules à CS.

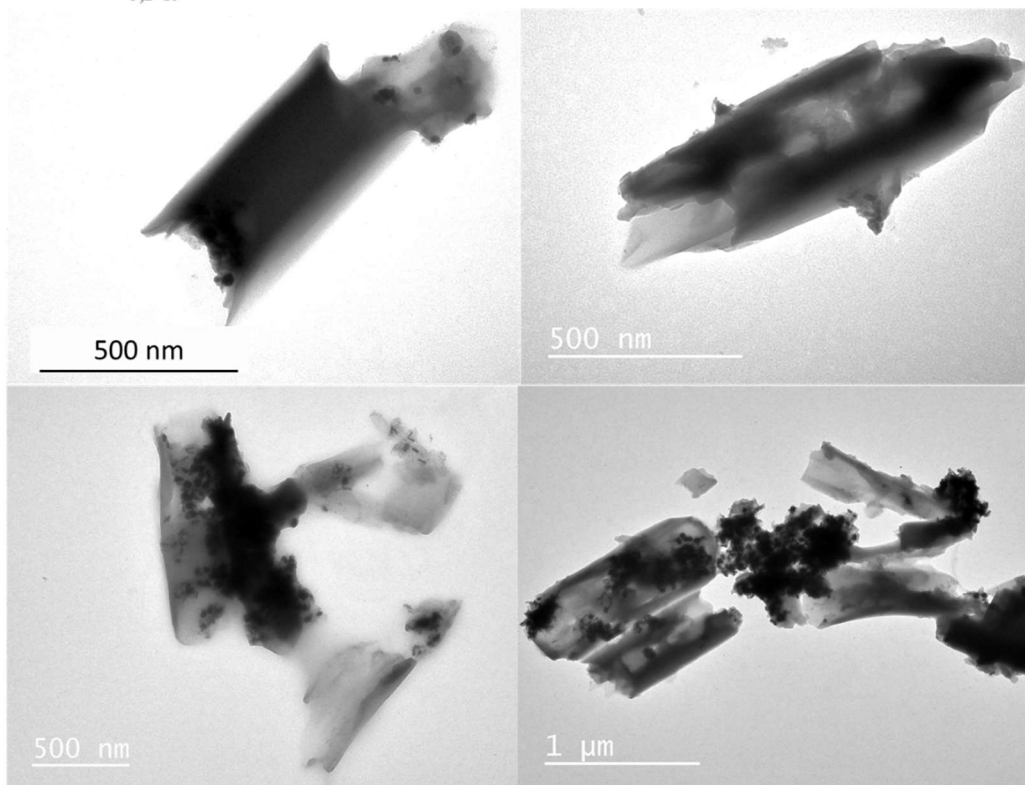
a. NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_5$



b. NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1



c. NCP-C_{3,2}t₁₅ – 2



d. NCP-C_{3,2}t₆₀

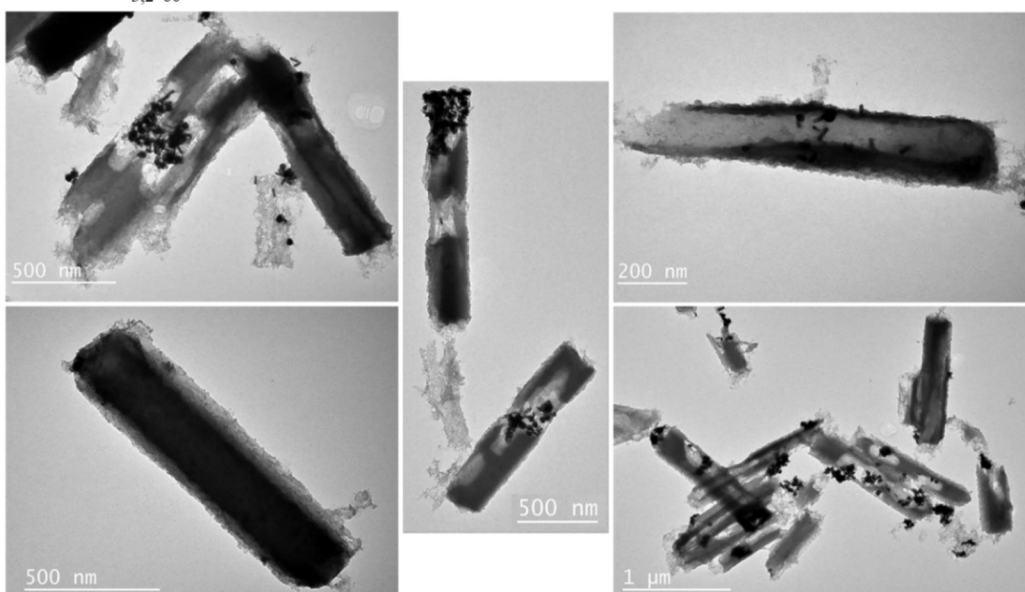


Figure III.23 : Clichés MET des nanocomposites d'Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) pour les composés a. NCP-C_{3,2}t₅ ; b. NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 c. NCP-C_{3,2}t₁₅ – 2 et d. NCP-C_{3,2}t₆₀.

III.3.2.5. Propriétés magnétiques

Les propriétés de commutation des composites NCP-C_{3,2}t₅, NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 et NCP-C_{3,2}t₆₀ sont étudiées et comparées au matériau à CS seul, P-C_{3,2}T₈₀. Ce composé de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) est celui se rapprochant le plus morphologiquement et dimensionnellement parlant des composites obtenus. Les courbes d'hystérèse, obtenues par des mesures au magnétomètre SQUID, ont été réalisées entre 200 et 320 K à 0,7 K/min. Seul les 3^e cycles, stabilisés, sont présentés sur la Figure III.24 et les données magnétiques sont répertoriées dans le Tableau III.4. Dans un premier temps, nous remarquons que les courbes sont similaires avec des hystérèses légèrement graduelles et un ΔT d'environ 10 K. Signalons que le composé NCP-C_{3,2}t₅ présente un résidu paramagnétique plus important que les deux autres composés. De plus, notons que plus le temps de réaction augmente plus les températures de transitions des composés correspondants se décalent vers les basses températures passant de $T_{1/2\uparrow} = 261$ K et $T_{1/2\downarrow} = 251$ K à $T_{1/2\uparrow} = 248$ K et $T_{1/2\downarrow} = 238$ K, donc un décalage de l'ordre de 12 K avec un ΔT similaire de 10 K. Observons également que le P-C_{3,2}T₈₀ a des températures de transition similaires aux NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 et NCP-C_{3,2}t₆₀ avec $T_{1/2\uparrow} = 250$ K et $T_{1/2\downarrow} = 241$ K. Ainsi, le composite NCP-C_{3,2}t₅ présente une hystérèse décalée de 10 K vers les hautes températures par rapport aux autres composés.

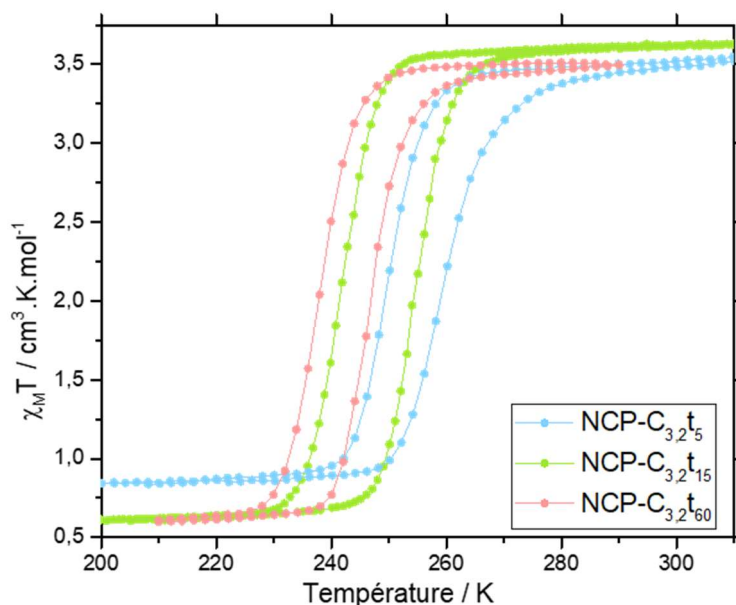


Figure III.24 : Propriétés magnétiques des nanocomposites NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 ; NCP-C_{3,2}t₅ et NCP-C_{3,2}t₆₀ enregistrées à 0,7 K/mn en « settle mode » à 10 000 Oe.

Nom de l'échantillon	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	Libellé
P-C _{3,2} T ₈₀	250 - 241	9	GCMP96
NCP-C _{3,2} t ₅	261 - 251	10	GCMP152a
NCP-C _{3,2} t ₁₅ – 1	255 - 242	13	GCMP62
NCP-C _{3,2} t ₆₀	248 - 238	10	GCMP153a

Tableau III.4 : Récapitulatif des températures de transition et des largeurs d'hystérèse pour les nanocomposites NCP-C_{3,2}t₅ ; NCP-C_{3,2}t₁₅ – 1 et NCP-C_{3,2}t₆₀ ainsi que du composé P-C_{3,2}T₈₀ de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) mesurées au SQUID.

III.3.2.6. Propriétés photomagnétiques

Les propriétés de photocommutation de ces nouveaux matériaux $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ sont étudiées et comparées à celle du matériau à CS seul. Les deux composés choisis pour cette étude sont le NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_5$ pour le composite et le P- $\text{C}_{3,2}\text{T}_{80}$ pour le composé SCO car leurs particules ont des morphologies et tailles similaires. Les composés ont été irradiés à 830 nm avec une fluence de 15 mW/cm².

Notons tout d'abord que les températures de transition du composé P- $\text{C}_{3,2}\text{T}_{80}$ sont décalées vers les basses températures par rapport aux mesures réalisées au VSM. Ces différences s'expliquent par les changements de conditions entre ces deux mesures, notamment du point de vue de la pression. En effet, les mesures VSM sont réalisées à pression ambiante alors que les mesures SQUID sont réalisées sous vide. Il est connu que l'application d'une pression peut décaler les températures de transition vers les hautes températures²² et ces composés moléculaires sont très sensibles à la pression. Ceci peut donc expliquer les variations de température de transition observées pour ce composé P- $\text{C}_{3,2}\text{T}_{80}$ entre ces deux mesures.

Ensuite, nous pouvons voir que le composite NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_5$ a un taux de photocommutation de 13 % alors que le composé SCO seul P- $\text{C}_{3,2}\text{T}_{80}$ ne montre aucune réponse en photocommutation (Figure III.25). De plus, il est rare de voir du photomagnétisme pour des particules aussi grandes (entre 1 et 2 μm) avec des fluences aussi faibles, comme nous l'avons vu en I.3 la photocommutation est plus rapide et plus efficace sur des nanoparticules de SCO²¹. De plus, les courbes de photocommutation du NCP- $\text{C}_{3,2}\text{t}_5$ réalisées à différentes températures et présentées en Figure III.25.b, montrent clairement l'évolution de la réponse magnétique sous irradiation en fonction de la température. Ainsi, plus l'irradiation a lieu à une température élevée, plus la photocommutation est efficace. Ce comportement est tout à fait logique puisque plus la température à laquelle est effectuée l'irradiation est proche de $T_{1/2\uparrow}$, plus le système se trouve dans un environnement métastable qui tend à basculer d'un état à l'autre, il faut donc moins d'énergie pour passer dans l'état HS.

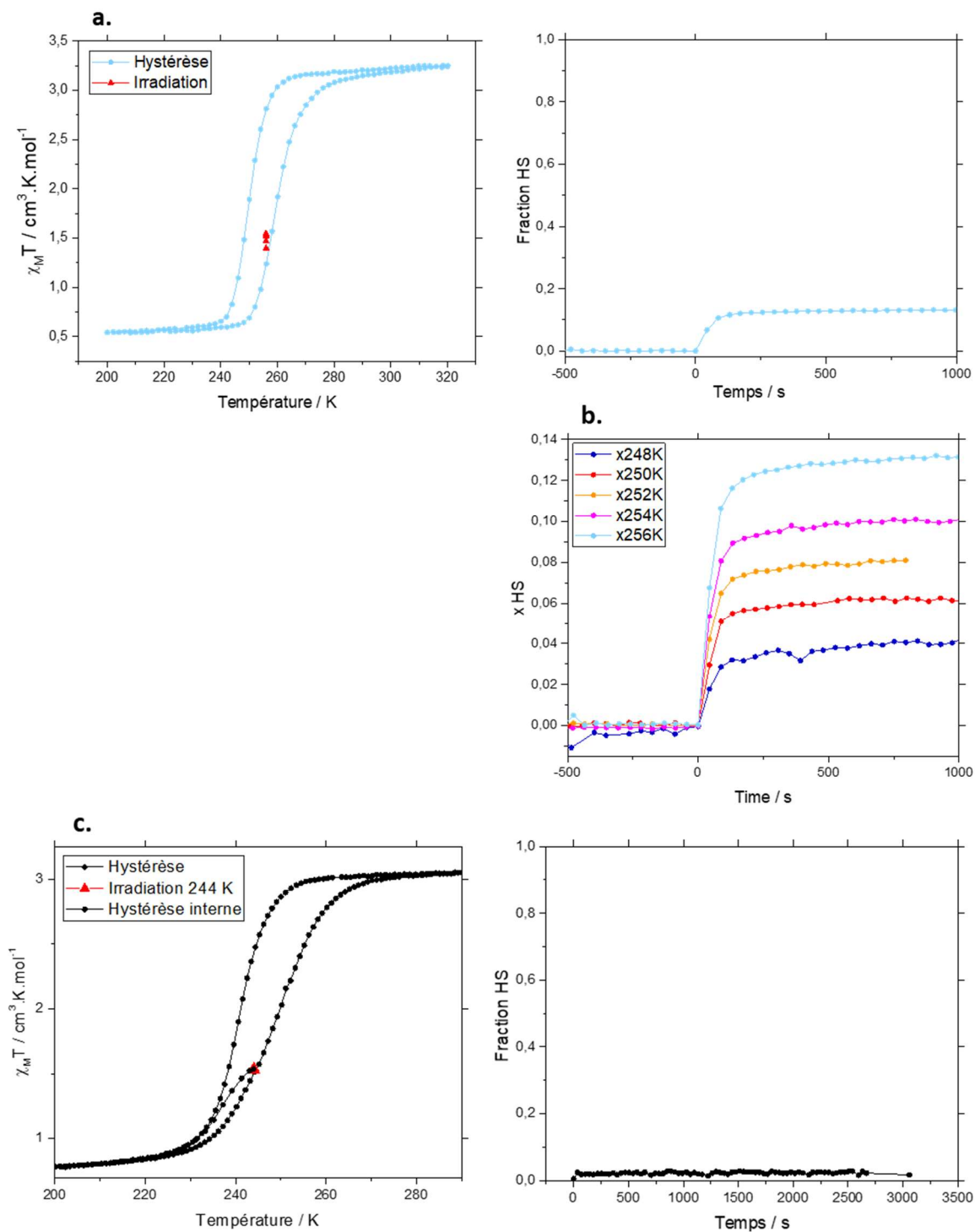


Figure III.25 : a. Courbes de photocommutation du composé NCP-C_{3,2}t₅; b. du composé NCP-C_{3,2}t₅ à différentes température et c. du composé P-C_{3,2}T₈₀, enregistrées à 0,7 K/mn en « settle mode » à 10 000 Oe.

III.3.3. Conclusion du chapitre

Pour conclure, nous avons mis en place une nouvelle synthèse de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ pour lequel nous avons obtenu différents composés avec une évolution des propriétés magnétiques amenant à des hystérèses centrées à 250 K.

Nous avons observé une évolution de la morphologie et de la taille en fonction de la concentration en réactif. En effet, nous passons d'une absence de forme à des bâtonnets bien définis micrométriques en augmentant la concentration.

Cette variation de morphologie n'affecte pas la cristallinité et nous a permis de résoudre la structure à partir des spectres de poudre de ce composé. Nous avons ainsi mis en évidence des différences de structure notables par rapport au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, notamment en termes d'interactions intermoléculaires.

De plus, nous avons réussi à synthétiser de nouveaux composites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ ayant des morphologies bâtonnets bien définies et semblables à celle du composé $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ces nouveaux composites sont cependant de dimensions plus grandes avec plusieurs AuNRs dans une même particule à conversion de spin.

Enfin, ces composites présentent des propriétés de photocommutation avec un rendement tout à fait correct (13 %) pour des particules de telles tailles (entre 1 et 2 μm) et nous avons une nouvelle fois montré la meilleure efficacité en photocommutation des composites comparés au matériau à CS pur.

Chapitre III.4 : Etude de solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

Dans ce chapitre, nous allons détailler l'étude réalisée sur les solutions solides entre les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Cette approche des solutions solides d'anions reste à ce jour peu explorée dans la littérature avec seulement deux études rapportées : une sur la solution solide $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1,7}(\text{BF}_4)_{0,3}$ qui présente une hystérèse de 60 K centrée à 300 K¹⁵ ; la seconde sur la série : $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Cl}_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$, et $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{2x}(\text{BF}_4)_{(2-2x)}$ ¹². Nous n'avons pas choisi ces composés pour notre étude compte tenu du contrôle de taille et de morphologie très difficile à obtenir en synthèse directe pour les composés à base d'amino-triazole comme cela a été montré dans le chapitre II.2. D'autre part, nous avons montré que les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avaient des morphologies identiques en bâtonnets et des structures assez semblables (cf. chapitre II.3). De plus, des nanocomposites ont été obtenues avec ces deux composés. Enfin, les $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ayant des hystérèses de part et d'autre de la température ambiante (Figure III.26), un alliage entre les deux devrait permettre d'obtenir des hystérèses centrée à température ambiante.

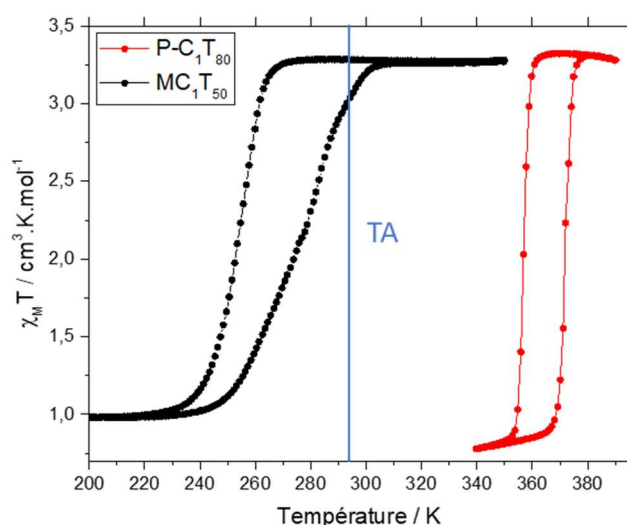


Figure III.26: Courbes d'hystérèse des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ ($\text{P-C}_1\text{T}_{80}$) et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (MC_1T_{50}) et la position de la température ambiante.

III.4.1. Synthèse des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

Les synthèses des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ sont réalisées en suivant le même protocole que pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Cependant il faut rajouter une étape pendant laquelle on vient introduire le BF_4^- à la synthèse. Pour cela, le $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ est ajouté juste avant le Htrz donc à 80 °C sous agitation magnétique, de façon à former dans un premier temps un mélange $\text{Fe}(\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$; auquel on vient ajouter le triazole pour obtenir un composé de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$. De la même façon que pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, la réaction a lieu à 80 °C pendant 15 minutes sous N_2 et reflux.

La réaction est effectuée avec les mêmes étapes de repos au réfrigérateur et de lavages que le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Les concentrations initiales de Fe(II) ont été gardées constantes pour permettre une meilleure comparaison entre les composés. Suivant le taux de PF_6^- et de BF_4^- nous obtenons soit des poudres blanches soit roses à TA. Cela indique visuellement qu'il y a une évolution des températures de transition des matériaux obtenus par rapport au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Ainsi, nous avons synthétisé des composés avec un taux théorique de PF_6^- allant de 90 % à 25 % tel que $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,9}(\text{BF}_4)_{0,1}$. Nous avons également réalisé quelques essais pour voir s'il y avait une influence de la température de la réaction sur les caractéristiques et sur les propriétés. Pour cela, nous avons arbitrairement effectué trois synthèses du composé à 50 % de PF_6^- en faisant varier la température de réaction, 80 °C, 0 °C et 110 °C. Notons un élément important concernant la synthèse à 110 °C qui concerne la température réelle du milieu réactionnel. En effet, le mélange eau/éthanol à 50 % forme un azéotrope à 83 °C. Bien que cette température soit proche de celle de la synthèse à 80 °C, la quantité d'énergie apportée au milieu réactionnel est modifiée, pouvant affecter les cinétiques de nucléation/croissance. Nous continuerons donc à parler de synthèse à 110 °C dans ce chapitre. Ces différents composés sont donc notés $\text{P}_{0,5}\text{T}_r\text{t}_{15}$ avec P faisant référence au PF_6^- , 0,5 correspondant au taux de PF_6^- dans cet alliage, T_r correspondant à la température de réaction et t au temps de réaction. La concentration en Fe(II) étant gardée constante, elle n'est pas précisée dans la notation. Ces composés ont ensuite été caractérisés par analyse élémentaire puis d'un point de vue morphologique, structurale et magnétique. Ces différentes caractérisations sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.4.2. Etude des solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

III.4.2.1. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées et sont reportées en Annexe 2. Elles montrent des compositions différentes de celles attendues dans le ratio B/P. Il s'avère cependant difficile d'extraire une composition précise. Notons également la présence d'un petit pourcentage (< 1%) de K_2SO_4 .

III.4.2.2. Analyses morphologiques

Les clichés réalisés au MET de l'ensemble des solutions solides obtenues à 80 °C sont rassemblées en Figure III.27 (de a à e). Nous pouvons observer dans un premier temps une évolution de la morphologie des particules en fonction du taux de PF_6^- introduit : le composé $\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ n'a pas de morphologie particulière tandis que le composé $\text{P}_{0,9}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ montre des particules plus définies, proches de la morphologie bâtonnet. Les figures f., b. et g. montrent les clichés MET du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ pour les températures de réaction de 110 °C, 80 °C et de 0 °C. Ainsi, la diminution de la température de synthèse affecte la morphologie des particules. La synthèse à 110 °C semble permettre

de mieux séparer les particules qu'à 80 °C. Quant à la synthèse à 0 °C, nous observons des particules de morphologies étonnantes ressemblant à un papillon et un cerf-volant.

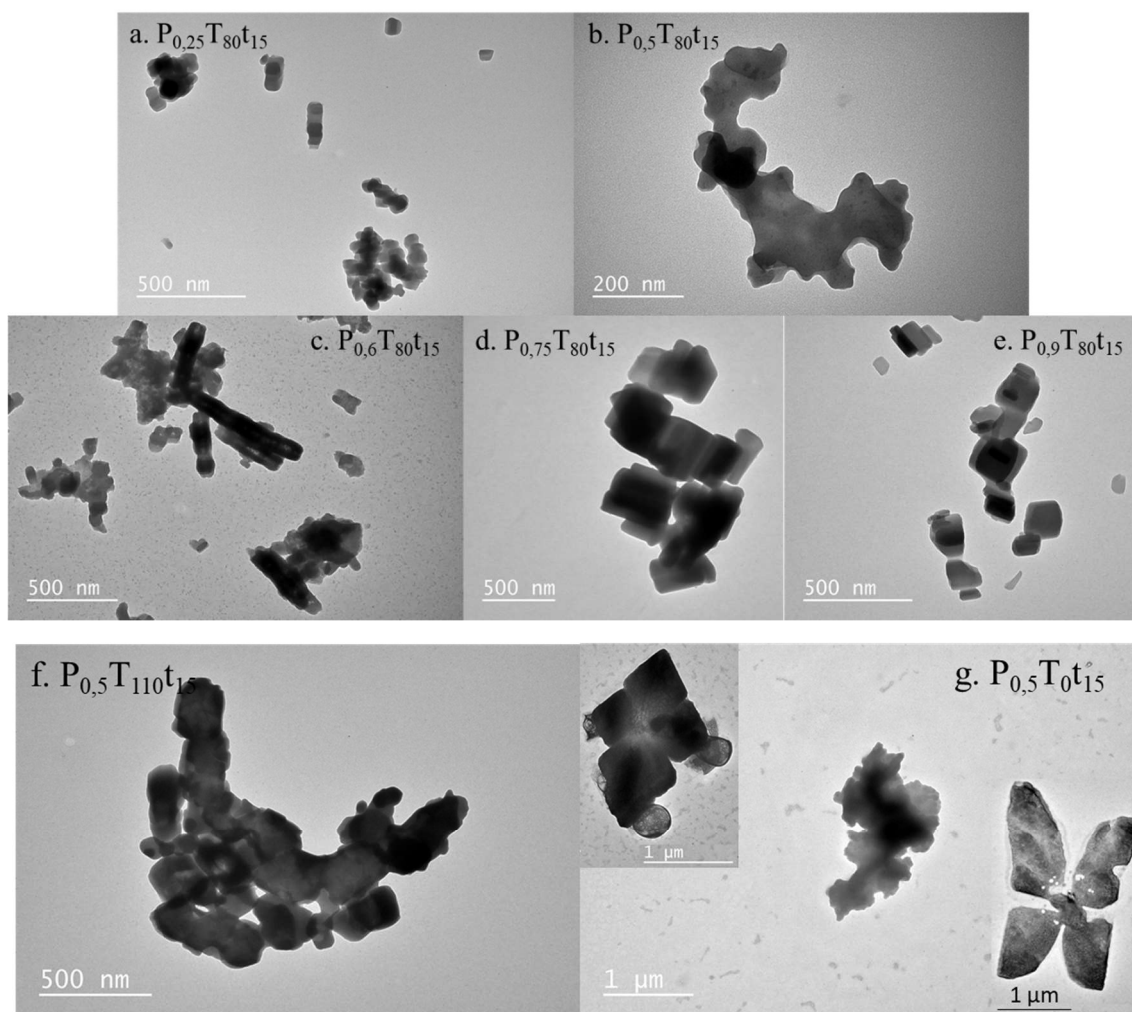


Figure III.27: Clichés MET des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_x(BF_4)_{1-x}$ synthétisés à 80 °C; a. $P_{0,25}T_{80}t_{15}$; b. $P_{0,5}T_{80}t_{15}$; c. $P_{0,6}T_{80}t_{15}$; d. $P_{0,75}T_{80}t_{15}$; e. $P_{0,9}T_{80}t_{15}$ ainsi que deux composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$ synthétisés à 110 et 0 °C; f. $P_{0,5}T_{110}t_{15}$ et g. $P_{0,5}T_0t_{15}$.

III.4.2.3. Analyses structurales

Les diagrammes de diffraction des Rayons X expérimentaux ont été mesurés avec la raie $K\alpha_1$ d'une anode de Cu. Un monochromateur avant (Ge 111) a été utilisé afin d'obtenir un rayonnement monochromatique de longueur d'onde : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure III.28 et montrent une claire évolution du composé 100 % PF_6^- ($P_1T_{80}t_{15}$, noir) au 100 % BF_4^- (MC_1T_{50} , orange, phase 1a). Plus précisément, le $P_{0,9}T_{80}t_{15}$ possède un diffractogramme très similaire au composé $P_1T_{80}t_{15}$ avec néanmoins un léger décalage des pics vers des valeurs plus élevées. Ce décalage traduit le remplacement des 10 % (théorique) de PF_6^- par du BF_4^- , correspondant à une contraction de la maille. Cet effet n'est pas étonnant puisque l'anion BF_4^- est moins volumineux que le PF_6^- et que le volume de la maille du dérivé PF_6^- est plus grand que celui du dérivé BF_4^- . Le composé $P_{0,75}T_{80}t_{15}$ présente lui aussi un diagramme similaire au $P_1T_{80}t_{15}$ cependant nous observons un dédoublement des

pics à 10 et 11 ° ainsi qu'à 16, 19 et 25 ° pouvant signifier une démixtion de phase indiquant ici une limite dans la composition de la solution solide. A partir de 25 % de BF_4^- dans la solution solide, deux phases distinctes apparaissent : l'une ayant probablement la composition limite ($\sim 25\%$ de BF_4^-) et l'autre, correspondant à une maille plus petite (pics de Bragg à un angle θ plus grand), ayant une composition plus riche en BF_4^- . Lors de l'augmentation du taux de BF_4^- , la première phase disparaît au profit de la seconde. Il est important de noter cependant, que cette seconde phase n'est pas isostructurale de la phase la composée de BF_4^- pur et se rapproche plus de la structure de PF_6^- . Il semble donc que l'introduction d'une quantité, même faible, de PF_6^- dans le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ conduise à un arrangement structural différent, proche de celui observé pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Il est alors difficile d'affirmer que nous avons obtenu une réelle nouvelle phase, solution solide entre le PF_6^- et le BF_4^- car la largeur des pics obtenus pourrait être la signature de la subsistance des deux phases clairement mises en évidence pour des taux de PF_6^- plus faibles. Remarquons malgré tout que ce diagramme RX se répète pour le composé $\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$. Ceci peut indiquer qu'il est possible, pour un taux entre 50 et 75 % de BF_4^- dans la maille du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, d'obtenir une solution solide entre ces deux contre-ions.

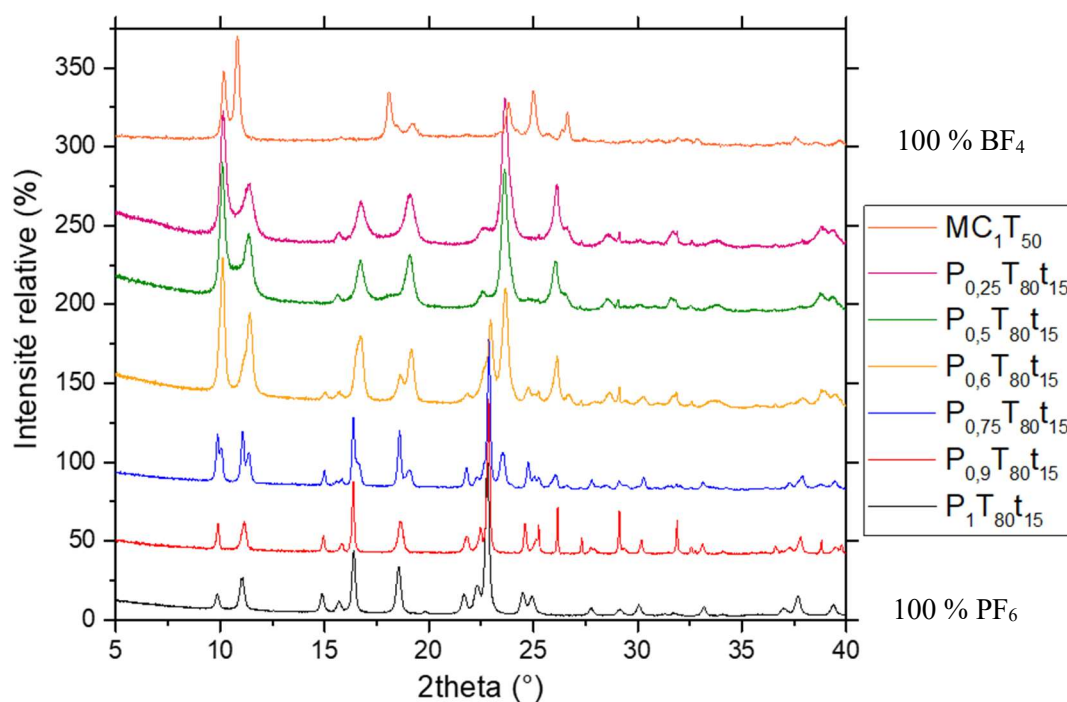


Figure III.28: Diffractogrammes des composés de la série $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ $\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,75}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,6}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,9}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ ainsi que $\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$ et $\text{P}_{0,5}\text{T}_{0}\text{t}_{15}$ comparés au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, $\text{P}_1\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ et au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, MC_1T_{50} .

Regardons plus attentivement les diffractogrammes des trois composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ synthétisés à 0, 80 et 110 °C (respectivement $\text{P}_{0,5}\text{T}_{0}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ et $\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$) présentés en Figure III.29. Premièrement, il semble que les composés présentés ici cristallisent tous les trois dans la même maille au vu de la position des pics principaux de ces trois composés. Nous n'avons donc pas de changement de phase ou de polymorphisme dû au changement de

la température de réaction comme nous avons pu l'observer pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Néanmoins, nous observons de grosses variations entre ces trois diffractogrammes, comme des largeurs de pics différentes et le dédoublement des pics à 11° ; 17° et 19° pour le composé $\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$. Ceci peut provenir d'une largeur de pic plus faible, permettant une meilleure résolution, du fait de variations de taille des domaines cohérents très importantes dans les particules synthétisées (Encadré III.1). Même si la taille des domaines cohérents et la taille des particules sont deux paramètres différents, ils sont très généralement corrélés. La présence de défauts peut également avoir une forte influence sur le diffractogramme obtenu. En effet, les défauts créent des distorsions le long des chaînes polymères se traduisant par une variation des paramètres de maille et donc des pics de diffraction. Il est fortement probable que nous soyons en présence de ces deux cas de figure, ce qui est également en accord avec les morphologies obtenues (Figure III.27). De plus, les analyses ICP et CHNF indiquent des quantités de Fe et de P proches pour les trois composés étudiés mais inférieures aux quantités théoriques, pouvant justifier la présence de défauts. Néanmoins, une analyse structurale plus approfondie permettrait de mieux comprendre l'évolution de ces diffractogrammes.

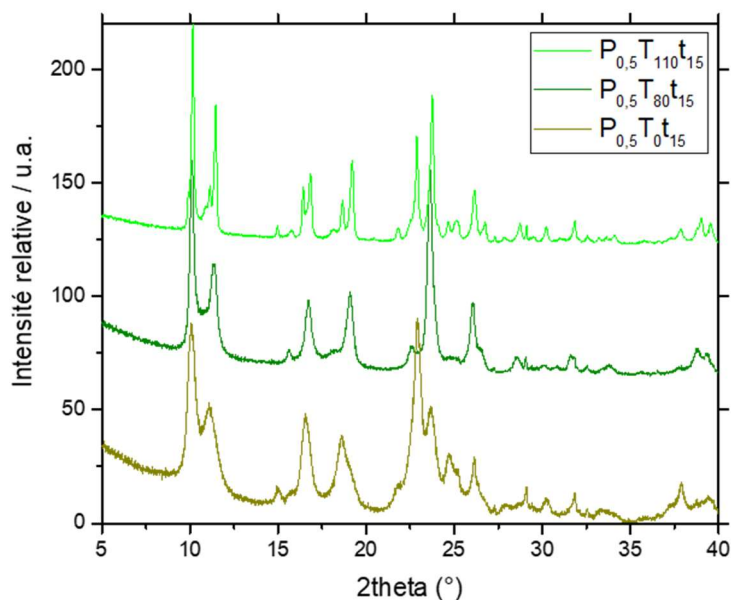


Figure III.29 : Diffractogrammes des trois composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ synthétisés à 0, 80 et 110 °C respectivement $\text{P}_{0,5}\text{T}_0\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ et $\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$.

Encadré III.1 : Influence de la taille des domaines cohérents sur les diffractogrammes

La taille des domaines cohérents de chaque composé peut énormément influencer le diffractogramme du composé. Ainsi, pour des domaines cohérents nanométriques nous obtenons généralement des pics larges et moins bien définis. En revanche, des domaines cohérents plus grands amènent plus souvent à des pics plus fins et résolus. De plus, plus les domaines cohérents sont grands plus les particules sont cristallines, se rapprochant du monocristal. La taille des cristallites a un impact sur la largeur des pics par la formule de Scherrer (voir Annexe 1). Cette relation nous montre donc que plus la taille des cristallites diminue plus la largeur des pics augmente.

III.4.2.4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des différents produits de la série $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ ont été mesurées au magnétomètre à SQUID et les mesures sont présentées en Figure III.30. Remarquons tout d'abord la présence d'un résidu paramagnétique pour tous ces composés de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ensuite, nous observons plusieurs comportements distincts. En effet, les composés avec 25 et 50 % (théorique) de PF_6^- (rose et vert) montrent une hystérèse abrupte avec un ΔT d'environ 13 K pour des températures de transition entre 305 et 320 K (voir Tableau III.5). Le composé avec 60 % de PF_6^- (jaune) montre une hystérèse en étape avec une première transition plus basse en température que les précédents composés. Cette transition ne correspond pas au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ pur de même que la transition haute température ne correspond pas au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ces transitions peuvent donc provenir de deux solutions solides différentes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ impliquant que ce système ne serait pas monophasés. Cela concorde avec les observations précédemment énoncées lors de l'analyse structurale. Le composé $\text{P}_{0,75}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ (bleu) possède, quant à lui, une hystérèse abrupte avec une marche présente seulement sur la branche ascendante du cycle d'hystérèse. Ce comportement ressemble à celui du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ pur mais pour des températures de transition plus hautes (voir Tableau III.5). Enfin, le composé $\text{P}_{0,9}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$ (rouge) montre une hystérèse avec des températures de conversion de $T_{1/2\uparrow} = 270 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 263 \text{ K}$, très proche quoique plus abrupte de celle du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ pur. Au vu de ces résultats et de l'analyse structurale, il semblerait que ce composé cristallise bien dans la maille du PF_6^- et présente des insertions de BF_4^- .

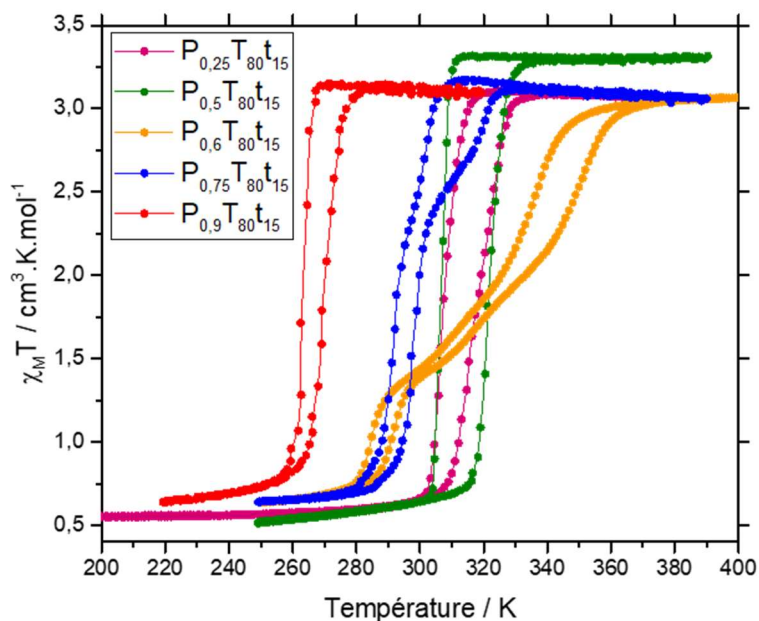


Figure III.30 : Propriétés magnétiques des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ $\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,6}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,75}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$; $\text{P}_{0,9}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$, mesures réalisées au VSM à 5 K/min (15 000 Oe).

Nom de l'échantillon	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	Libellé
$P_{0,25}T_{80t_{15}}$	319 – 307	12	GCMP94
$P_{0,5}T_{80t_{15}}$	322 – 307	15	GCMP47
$P_{0,6}T_{80t_{15}}$	291 – 285	6	GCMP61
	349 – 336	13	
$P_{0,75}T_{80t_{15}}$	299 – 293	6	GCMP52
	318 – 302	16	
$P_{0,9}T_{80t_{15}}$	270 – 263	7	GCMP98
$P-C_1T_{80}$	278 - 255	23	GCMP34
$P_{0,5}T_{0t_{15}}$	289 – 281	8	GCMP127
	341 - 324	17	
$P_{0,5}T_{110t_{15}}$	293 – 290	3	GCMP115
	328 – 318	10	

Tableau III.5 : Tableau récapitulatif des propriétés magnétiques des composés $P_{0,25}T_{80t_{15}}$; $P_{0,5}T_{80t_{15}}$; $P_{0,6}T_{80t_{15}}$; $P_{0,75}T_{80t_{15}}$; $P_{0,9}T_{80t_{15}}$ ainsi que $P-C_{3,2}T_{80}$ et les composés $P_{0,5}T_{0t_{15}}$ et $P_{0,5}T_{110t_{15}}$.

Ainsi, le fait d'obtenir une hystérèse abrupte et en une seule étape pour les composés $P_{0,25}T_{80t_{15}}$ et $P_{0,5}T_{80t_{15}}$ permet de confirmer l'hypothèse de l'obtention d'une solution solide de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ pour x entre 0,25 et 0,5. Néanmoins, ces solutions solides présentent probablement des défauts dans la structure expliquant la largeur des pics de diffraction. Il semblerait donc que la zone de démixtion se situe entre 90 % et 50 % de PF_6^- . Il serait intéressant de faire de nouvelles synthèses pour différents ratios de PF_6^- et de BF_4^- afin d'affiner le diagramme de phase de cette solution solide.

Regardons à présent plus attentivement les courbes des trois composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ synthétisés à 110 °C, 80 °C et 0 °C (respectivement $P_{0,5}T_{110t_{15}}$; $P_{0,5}T_{80t_{15}}$ et $P_{0,5}T_{0t_{15}}$) présentés en Figure III.31. Les deux composés synthétisés à 110 °C et 0 °C présentent des transitions hystérétiques en étapes. Or, ces deux hystérèses ne possèdent pas les mêmes températures de conversion ni la même proportion entre les étapes. Cela pourrait indiquer que nous n'obtenons pas les mêmes mélanges de phases pour ces deux composés. Donc, les paramètres de synthèse ont une forte influence sur la phase obtenue et par conséquent sur la démixtion ou non de ces phases. Le $P_{0,5}T_{80t_{15}}$ possède quant à lui une hystérèse parfaitement bien définie, abrupte, centrée autour de 310 K et large de 15 K. Au vu de ces observations, il apparaît que les conditions de stabilité pour obtenir la phase de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ sont très sensibles.

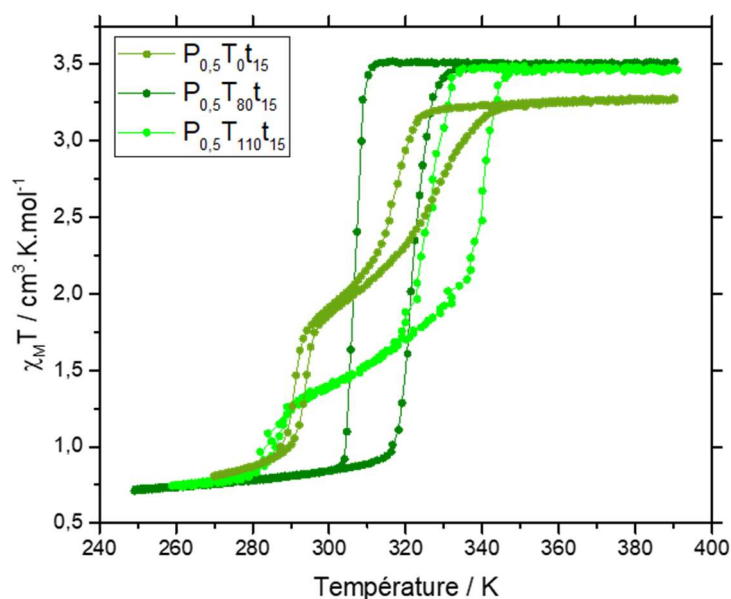


Figure III.31 : Comparaison des propriétés magnétiques entre les différents composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$: $P_{0,5}T_0t_{15}$; $P_{0,5}T_{80}t_{15}$ et $P_{0,5}T_{110}t_{15}$, mesures réalisées au VSM (5 K/min, 15 000 Oe).

III.4.3. Synthèse de nanocomposites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

La synthèse des nanocomposites d' $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ a été réalisée selon le même protocole que la série de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ avec des volumes des solutions de réactifs adaptés à la synthèse. La solution de Htrz (500 μL) est mélangée à 500 μL d'AuNRs, et laissé sous agitation pendant 1h pour favoriser l'échange du CTAB par le Htrz. Ensuite, 500 μL d'une solution de $\text{Fe}(\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ sont ajoutés puis le mélange est laissé réagir entre 5 min et 2h (suivant les réactions) à reflux et sous flux d'azote. La synthèse suit ensuite les mêmes étapes que la synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ décrite précédemment (les volumes de lavage sont ajustés à 3 mL par lavage pour ne pas déstabiliser le Fe(II) en Fe(III)).

Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur la synthèse d'un nanocomposite $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ car c'est l'un des composés montrant une hystérèse abrupte et en une seule étape (pour une synthèse à 80 °C) et dont les températures de transition ($T_{1/2\uparrow} = 322 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 307 \text{ K}$) sont proches de la TA. Ce composé est donc particulièrement intéressant pour notre étude. Différentes synthèses ont été réalisées en faisant varier d'une part le temps de réaction de 5 min à 2h et d'autre part la concentration finale en Fe(II) de 0,14 à 0,105 M. Les composés sont notés comme précédemment. Compte tenu des étapes d'échange d'anions et de lavages qui influent fortement sur la concentration de Fe(II), nous avons décidé de noter ces composés en utilisant la concentration finale. Nous notons alors $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,14}\text{t}_{15}$ avec NC pour nanocomposites, $P_{0,5}$ pour signifier que ce composé contient 50 % de PF_6^- (et donc 50 % de BF_4^-), le C correspondant ici à la concentration finale en Fe(II) et t, le temps de réaction, toutes les synthèses étant réalisées à 80 °C. Les clichés MET obtenus pour ces composés sont présentés en Figure III.32. Ils sont classés du composé le plus concentré au moins concentré en Fe(II) puis par temps de réaction (de 5 min à 2h).

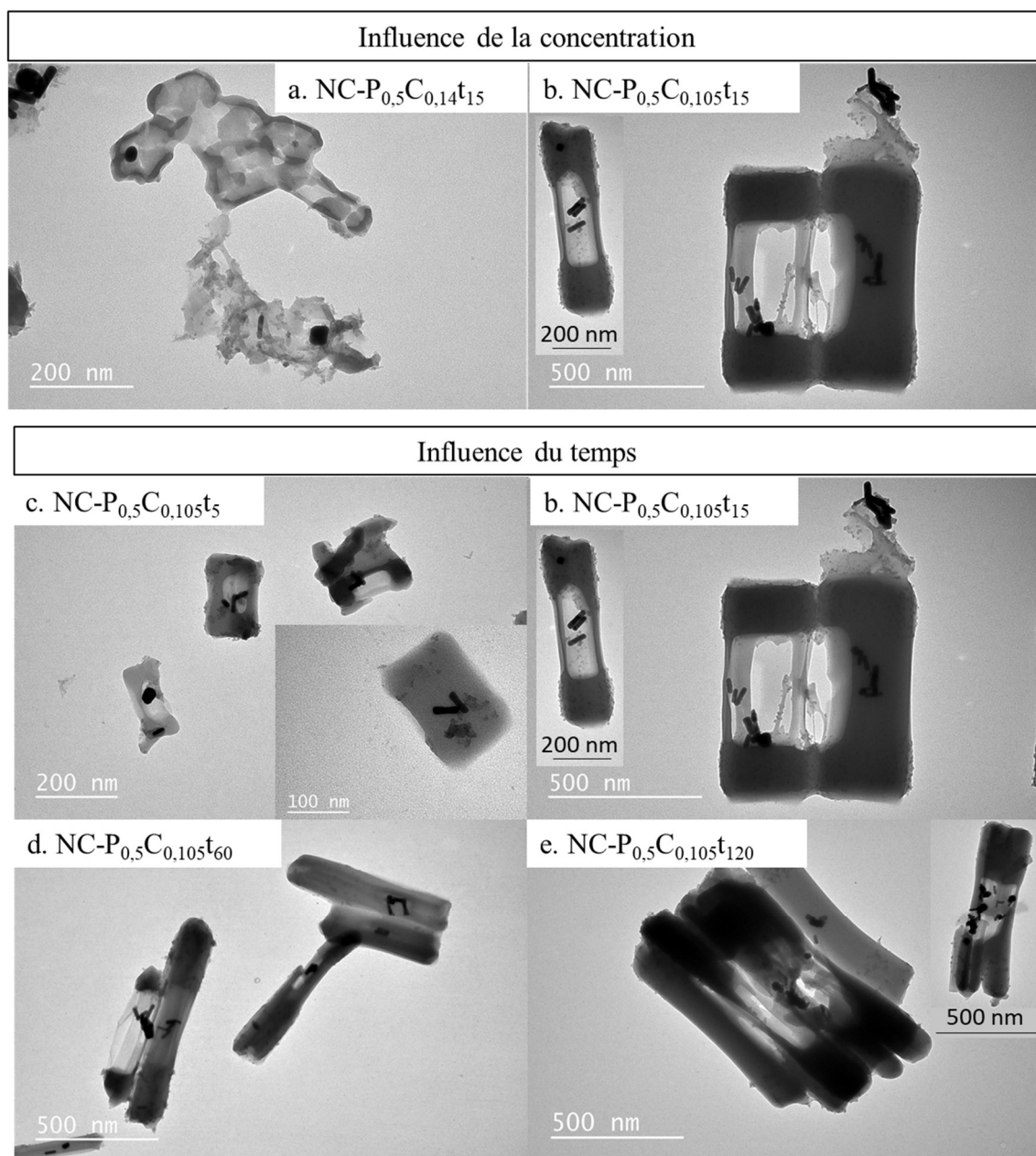


Figure III.32: Clichés MET des composés $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$: a. NC- $P_{0,5}C_{0,14}t_{15}$; b. NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$; c. NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_5$; d. NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$; e. NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{120}$.

Ainsi, nous voyons que pour une concentration finale en Fe(II) de 0,14 M et un temps de réaction de 15 min, nous obtenons des particules pas très bien définies (Figure III.32.a). De plus, nous n'observons que peu de NPs d'au à l'intérieur. Le NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$ (Figure III.32.b), synthétisé avec le même temps de réaction mais avec une concentration finale en Fe(II) plus faible, présente des nanoparticules mieux définies avec des morphologies de type « capsule ». En effet, ces particules semblent très fines au centre et présentent des extrémités plus épaisses. Au centre de ces « capsules » nous y voyons des AuNRs. De plus, nous remarquons que cette morphologie particulière ne s'applique pas à toutes les particules de ce composé pour lequel nous pouvons également observer des particules entièrement pleines, sans présence de vide au milieu, pour lesquelles les AuNRs sont toujours présents.

De façon à savoir si cette morphologie creuse est due au temps de réaction, nous avons modulé ce temps, en maintenant la concentration constante, et synthétisé les NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_5$ (Figure III.32.c), NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$ (Figure III.32.d) et NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{120}$ (Figure III.32.e). Le NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_5$ montre des particules bien définies, de morphologie bâtonnet, pour lesquelles nous observons des AuNRs à l'intérieur. Ces nanocomposites sont assez petits, de l'ordre de 200 à 300 nm de long, et semblent donc particulièrement intéressantes pour les tests de photocommutation ultérieurs. Ces petites particules montrent cependant des morphologies de type « capsule ». Le composé NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$ présente moins de particules « vides » avec les AuNRs qui sont toujours présents. Pour le composé NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{120}$ nous observons des particules beaucoup moins creuses que dans les composés précédents. Les particules sont cependant moins bien séparées et présentent des tailles micrométriques. Notons également l'augmentation de la taille des particules entre le composé NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_5$ (~ 200 nm de long), le NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$ (~ 700 nm de long), le NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$ (entre 500 et 800 nm de long) et enfin le NC- $P_{0,5}C_{0,105}t_{120}$ pour lequel les particules sont micrométriques.

Afin d'aller plus loin, nous avons baissé la concentration finale en Fe(II) à 0,084 M et réalisé deux synthèses pour 10 min et 60 min de réaction (Figure III.33.a et b.). Nous voyons que pour le composé NC- $P_{0,5}C_{0,084}t_{10}$ nous obtenons des particules qui semblent cassées ou en cours de formation. Notons également des agglomérats d'AuNRs entre les particules à CS mais peu à l'intérieur de celles-ci. Concernant le composé NC- $P_{0,5}C_{0,084}t_{60}$, nous avons des particules bien définies, de morphologies bâtonnet, qui présentent pour la plupart des AuNRs à l'intérieur. Néanmoins, nous observons à nouveau ces morphologies « capsules » et les particules obtenues sont grandes, environ 2 μ m de long.

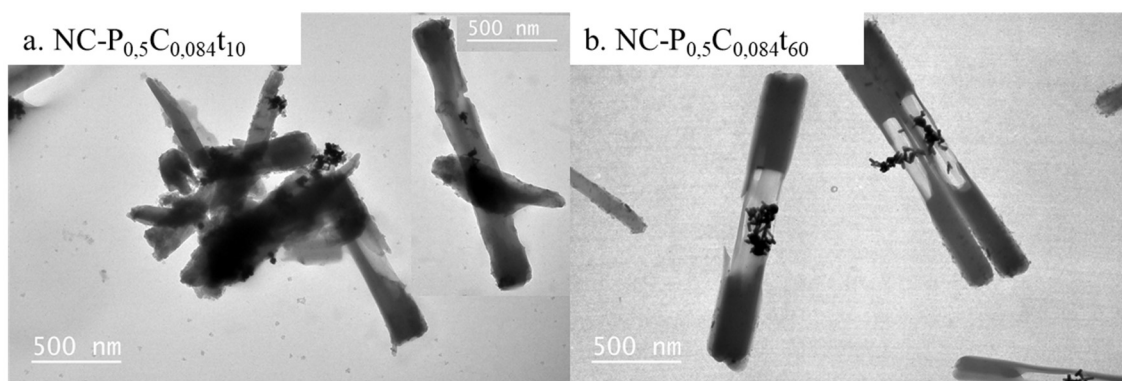


Figure III.33 : Clichés MET des composés $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$: a. NC- $P_{0,5}C_{0,084}t_{10}$ et b. NC- $P_{0,5}C_{0,084}t_{60}$.

Pour pouvoir comparer ces nanocomposites le plus rigoureusement possible à leurs homologues sans or, nous avons synthétisé des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$ dans des conditions similaires aux composés $Au@[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$, c'est-à-dire pour des volumes de réaction, de concentration de Fe(II) et temps de réaction égaux. Les composés obtenus sont notés $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$ et sont présentés en Figure III.34. Les morphologies des particules obtenues sont réellement différentes de celles des nanocomposites sauf pour le $P_{0,5}C_{0,084}t_{10}$ (Figure III.34.f) qui montre une morphologie similaire au NC- $P_{0,5}C_{0,084}t_{10}$ (Figure III.33.a). De plus, les deux composés obtenus avec un temps de

réaction de 60 min présentent des morphologies très semblables ($P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$ (Figure III.34.d) et le $P_{0,5}C_{0,084}t_{60}$ (Figure III.34.g)) mais différentes de celles des nanocomposites (Figure III.33.b). Enfin les composés $P_{0,5}C_{0,105}t_5$ (Figure III.34.c) et $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$ (Figure III.34.b) montrent une morphologie semblable au NC- $P_{0,5}C_{0,14}t_{15}$ (Figure III.32.a) bien que les conditions de synthèses soient différentes.

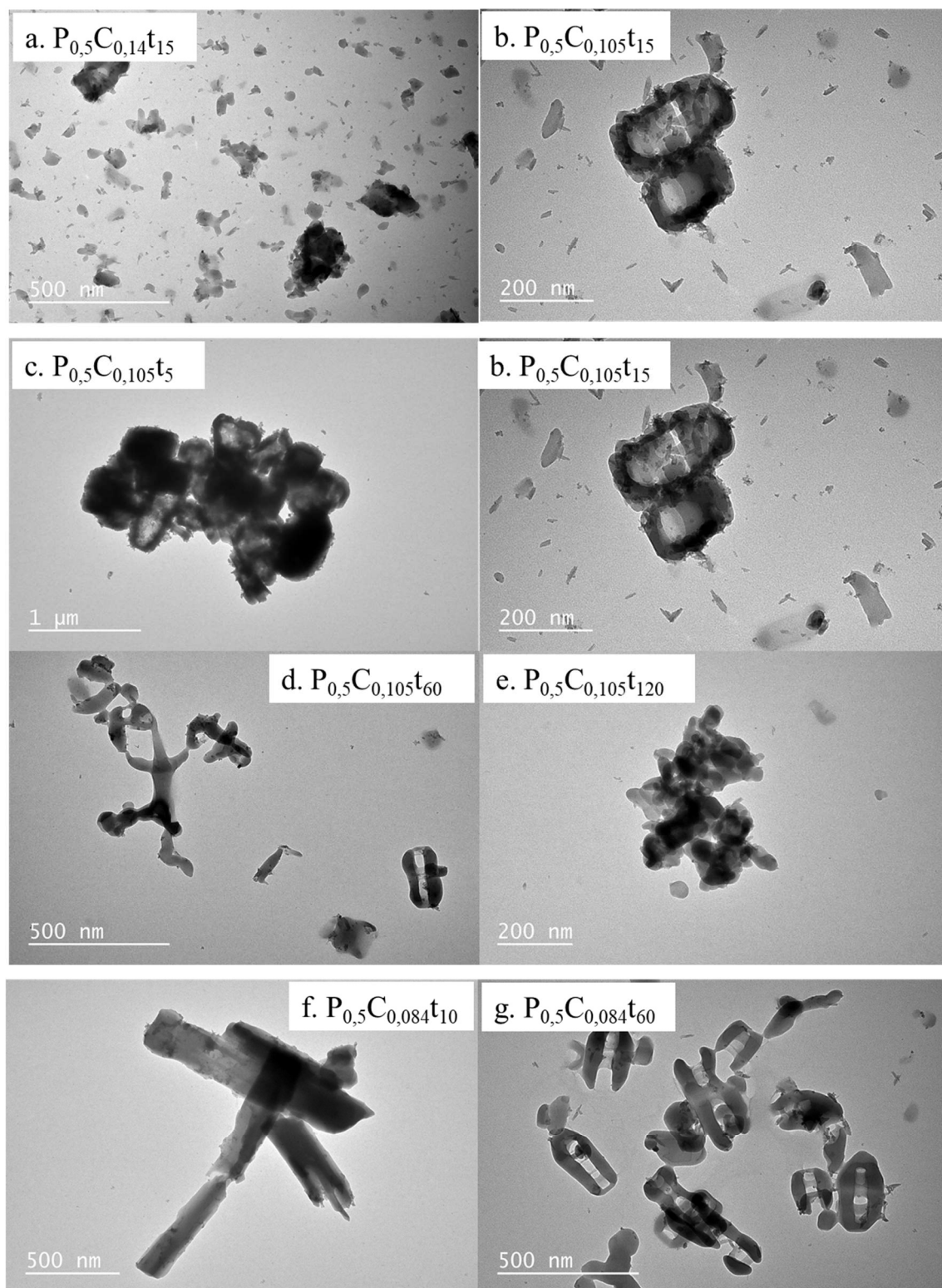


Figure III.34 : Clichés MET des composés de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$ en conditions de synthèse similaires aux nanocomposites : a. $P_{0,5}C_{0,14}t_{15}$; b. $P_{0,5}C_{0,105}t_{15}$; c. $P_{0,5}C_{0,105}t_5$; d. $P_{0,5}C_{0,105}t_{60}$; e. $P_{0,5}C_{0,105}t_{120}$; f. $P_{0,5}C_{0,084}t_{10}$; g. $P_{0,5}C_{0,084}t_{60}$.

D'autres ratios de PF_6^- et BF_4^- ont été testés. Nous avons ainsi synthétisé des composites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$ et $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$, en utilisant des concentrations finales de Fe(II) de 0,105 M pour des temps de réaction de 5 et 15 min. Ces quatre composés sont présentés en Figure III.35 et Figure III.36. Ils sont tous constitués de bâtonnets réguliers et bien définis, qui possèdent tous des AuNRs à l'intérieur. Les composés obtenus après 5 minutes de réaction ($\text{NC-P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et $\text{NC-P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$) semblent contenir plus d'AuNRs que les composites obtenus après 15 minutes ($\text{NC-P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ et $\text{NC-P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$). De plus, les deux composites obtenus avec 60 % de PF_6^- sont plus petits (entre 200 et 500 nm) que ceux obtenus avec 25 % de PF_6^- (entre 600 nm et 1 μm). Par conséquent, les nanocomposites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$ semblent plus adéquats pour des tests de photocommutation.

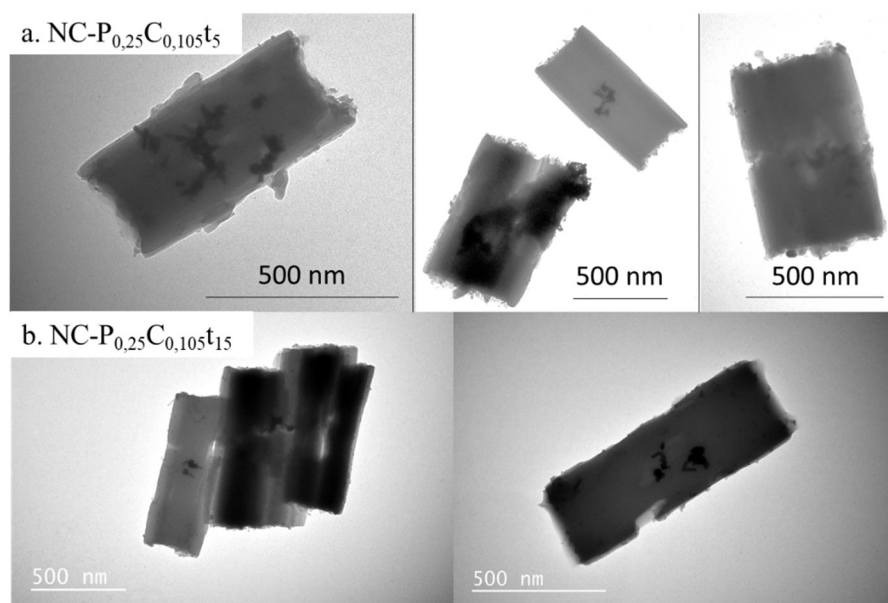


Figure III.35 : Clichés MET des nanocomposites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$: a. $\text{NC-P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et b. $\text{NC-P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$.

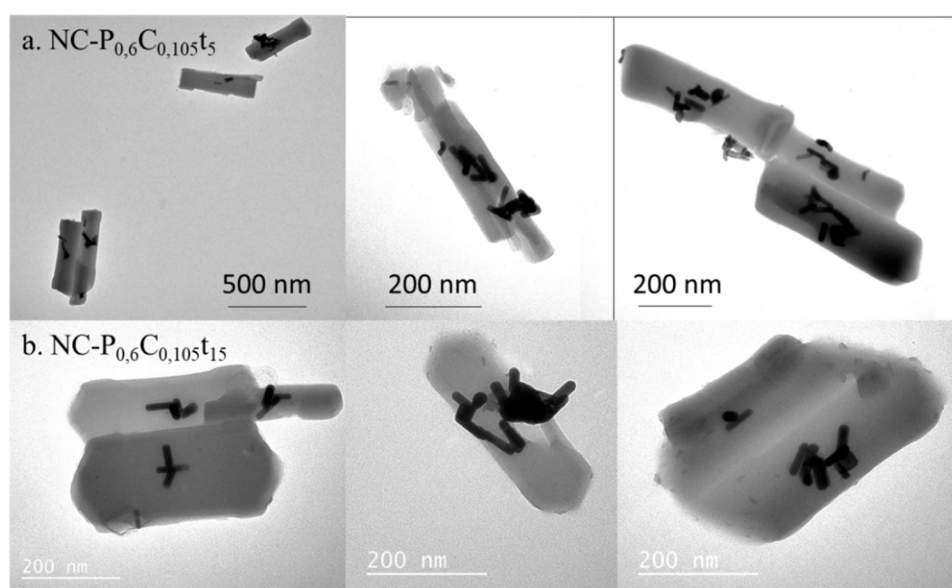


Figure III.36 : Clichés MET des nanocomposites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$: a. $\text{NC-P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et b. $\text{NC-P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$.

Enfin, comme pour les composés $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ nous avons synthétisé des composés de $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ sans or (avec $x = 0,25$ et $0,6$) dans les mêmes conditions de synthèse et de concentration de Fe(II) afin de comparer les morphologies entre elles. Les composés obtenus sont présentés en Figure III.37. Pour les composés $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$, les morphologies sont similaires à celles obtenues pour leurs analogues $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$ tandis que les composés $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ présentent des morphologies plus rectangulaires que pour les nanocomposites correspondants. Notons également qu'à chaque fois, les particules de SCO ont des tailles supérieures à celles des nanocomposites (Tableau III.6). Ainsi, une tendance générale se dégage, à savoir que les nanocomposites ont des tailles inférieures à celles de leurs homologues sans or.

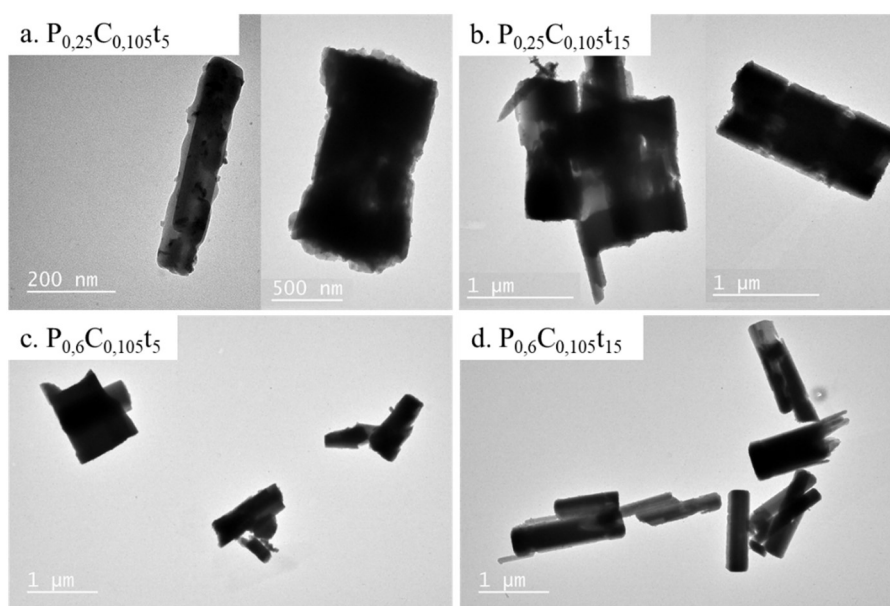


Figure III.37 : Clichés MET des composés de $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$ (a et b) et $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$ (c et d) en condition similaire aux nanocomposites : a. $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$; b. $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$; c. $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et d. $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$.

Nom de l'échantillon	Longueur – Largeur (nm)	Libellé
NC- $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$	640 – 290	GCMP162a
$\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	1240 – 490	GCMP162b
NC- $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	820 – 270	GCMP163a
$\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	1570 – 640	GCMP163b
NC- $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$	440 – 130	GCMP166a
$\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$	1070 – 480	GCMP166b
NC- $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	340 – 110	GCMP167a
$\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	1390 – 380	GCMP167b

Tableau III.6 : Tailles approximatives des particules de $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$ et $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$ ainsi que leurs homologues sans or. Longueur et largeur moyenne sur 6 particules.

III.4.4. Etude des nanocomposites $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

Ces composés ont été caractérisés par analyse élémentaire puis d'un point de vue structural, magnétique et photomagnétique pour certains.

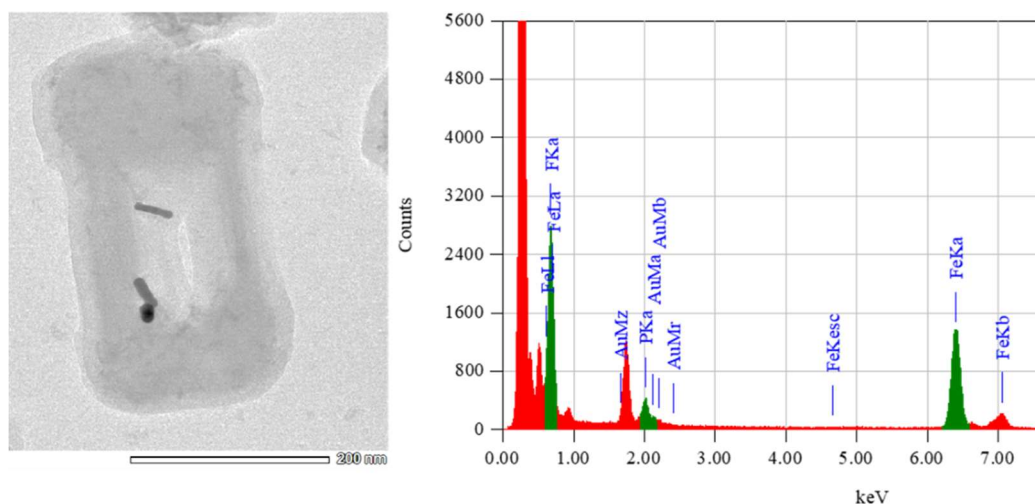
III.4.4.1. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées sur ces composés et sont reportées en Annexe 2. Tous les composés n'ont pu être analysés du fait des trop petites quantités obtenues après synthèse. Les analyses effectuées montrent des compositions différentes de celles attendues dans le ratio B/P. Il s'avère cependant difficile d'extraire une composition précise. Notons également que la présence de K_2SO_4 s'avère négligeable.

III.4.4.2. Analyses EDS et EELS

Lors des caractérisations structurales et magnétiques des composés $[\text{Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ sans or, nous avons montré la présence possible d'une solution solide entre 25 et 50 % de PF_6^- . Compte tenu des morphologies de type capsule des nanocomposites, nous avons décidé de réaliser des mesures d'analyse élémentaire plus poussées pour identifier la présence d'une démixtion de phase ou non. Pour ce faire, nous avons réalisé des analyses STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) afin de sonder les quantités relatives de P ainsi que du Fe, F et Au ; la quantité de B n'a pu être analysée qu'en EELS et non pas en EDS (du fait de sa faible masse atomique), d'où l'utilisation de cette technique.

Une cartographie générale d'une particule obtenue par analyse STEM-EDS est présentée en Figure III.38 et nous confirme la présence de Fe, F, P et Au dans l'échantillon (les proportions mentionnées ici sont relatives, c'est-à-dire qu'elles sont normalisées à 100 % sur le nombre d'éléments analysés).



Fitting coefficient: 0,7831					
Element	keV	Counts	Sigma	Atom %	K
F	0,677	19095,2	1,4	69,3	0,9842
P	2,013	3120,0	0,5	4,8	0,6821
Fe	6,398	20258,3	1,8	25,4	1,0000
Au	2,12	622,1	0,8	0,5	2,4404
Total				100	

Figure III.38 : Image STEM, spectre de la zone et quantification STEM-EDX associée du composé $NC-P_{0.5}C_{0.105}t_{15}$. Les raies prises en compte pour chaque composé sont les raies $K\alpha$ pour le F, le P et le Fe et la raie $M\alpha$ pour l'Au.

La Figure III.39 présente des cartographies sur des objets isolés confirmant la présence de Fe, F et P. Nous pouvons cependant observer sur la cartographie du phosphore que sa répartition semble plutôt se concentrer au centre de la nanoparticule.

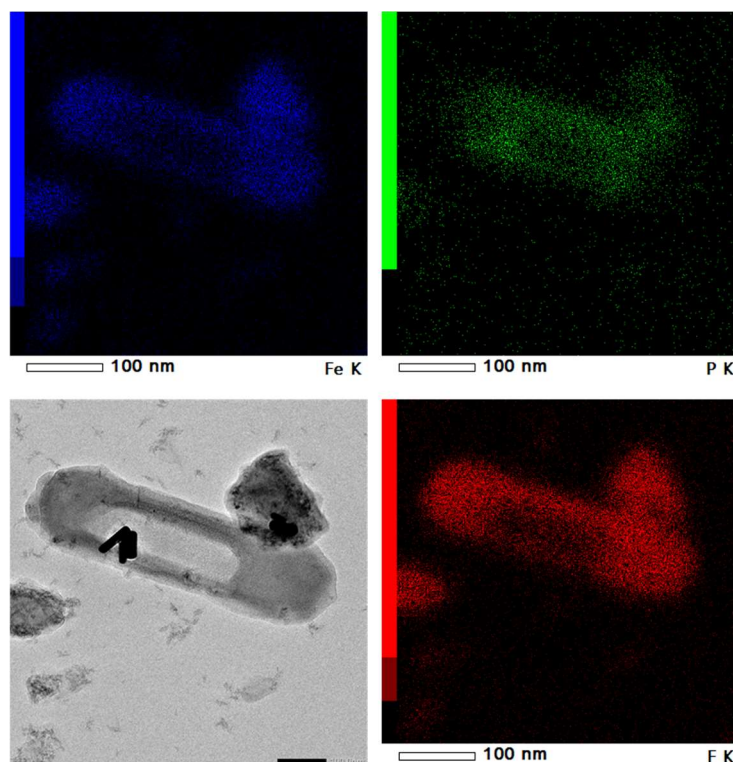


Figure III.39 : Image STEM et cartographies élémentaires Fe (bleu), P (vert) et F (rouge) en STEM-EDX du composé $NC-P_{0.5}C_{0.105}t_{15}$ sur une particule isolée.

Des quantifications EDS par sous-zone ont alors été effectuées afin de comprendre pourquoi cette morphologie particulière en forme de capsule est observée. En effet, notre hypothèse est qu'il y a une démixtion pendant la synthèse avec l'introduction de l'Au et que la partie plus fine de la « capsule » correspondrait à une phase différente de celle présente sur les bords plus épais. Les cartographies réalisées sur ces deux zones particulières sont présentées sur la Figure III.40. Les résultats de l'analyse

EDS montrent une grande différence de quantité de P entre ces deux zones. Le taux atomique est de 1,0 % pour la zone 1 et de 8,6 % pour la zone 2. Cela montre donc clairement une inhomogénéité de composition au sein des particules. Le taux de F étant globalement identique dans les deux zones, cela démontre la présence de BF_4^- dans la zone 1. Malheureusement, cette technique ne permet pas d'analyser le taux de B nous empêchant de savoir si nous avons également du B en zone 2. Nous ne savons pas encore si nous avons malgré tout deux solutions solides différentes avec des taux de PF_6^- différents, ou si cette partie de la particule est entièrement composée de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Néanmoins, il semble clair d'après cette analyse que nous avons deux phases différentes dans ce composé regroupées au sein de la même particule.

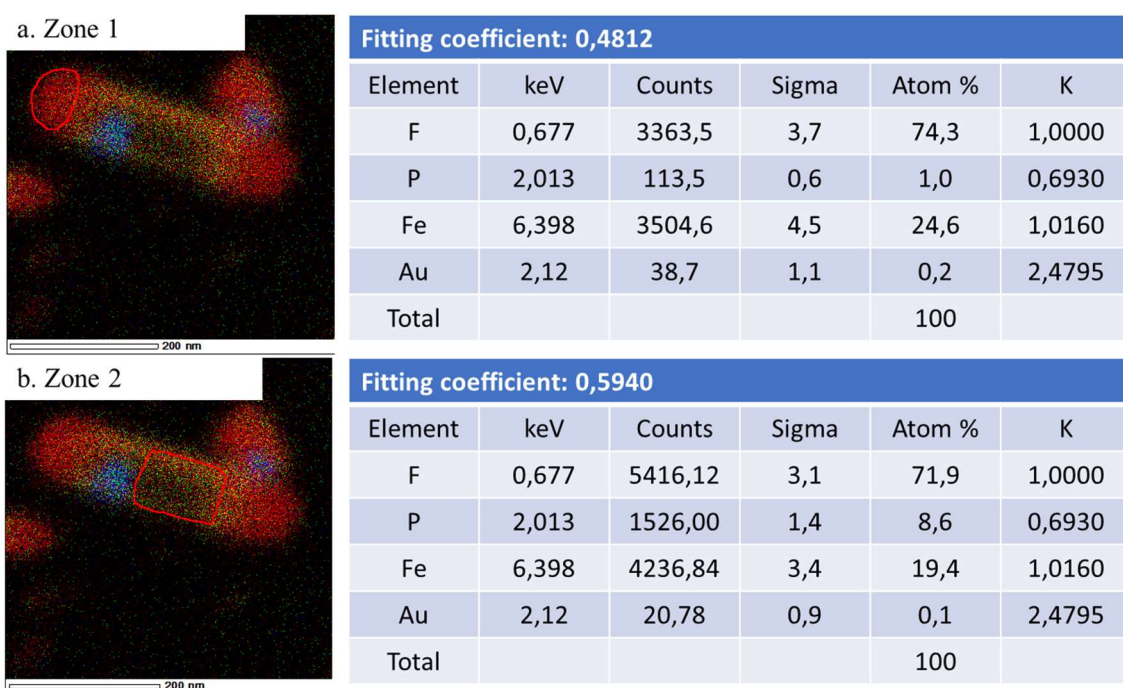


Figure III.40 : Cartographie STEM-EDX du composé $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{I}_{15}$ sur deux sous-zones distinctes : a. Zone 1 au niveau des bords plus épais de la particule ; b. Zone 2 au centre plus fin de la particule et les résultats de la quantification STEM-EDX correspondants sur chacune de ces sous-zones (a et b). Les raies prises en compte pour chaque élément sont les raies Ka pour le F, le P et le Fe et la raie Ma pour l'Au.

Une analyse EELS a ensuite été réalisée afin de connaître le ratio B/P au sein de nos composés. Les taux de Fe et de F ont également été analysés. Les mesures ont été réalisées sur trois particules différentes et sur des « zones » différentes comme présentées en Figure III.41. La « zone 1 » correspond au bord droit d'une première particule, la zone 2, au centre de la deuxième particule et la zone 3, à la fois au centre et au bord d'une troisième particule. Malheureusement le seuil L du fer (708 eV) étant trop proche du seuil K du fluor (685 eV), la fenêtre de bruit de fond à placer avant le seuil à quantifier ne peut pas être placée correctement ce qui fausse la quantification. Néanmoins, nous pouvons remarquer la présence du B dans les quatre zones analysées (bord et centre). Cette observation est donc en faveur de la présence de deux solutions solides différentes présentes au sein d'une même particule

mais en des zones différentes. Cependant, au vu de ces analyses, il est difficile de connaître les ratios de B et de P présents dans chacune de ces phases.

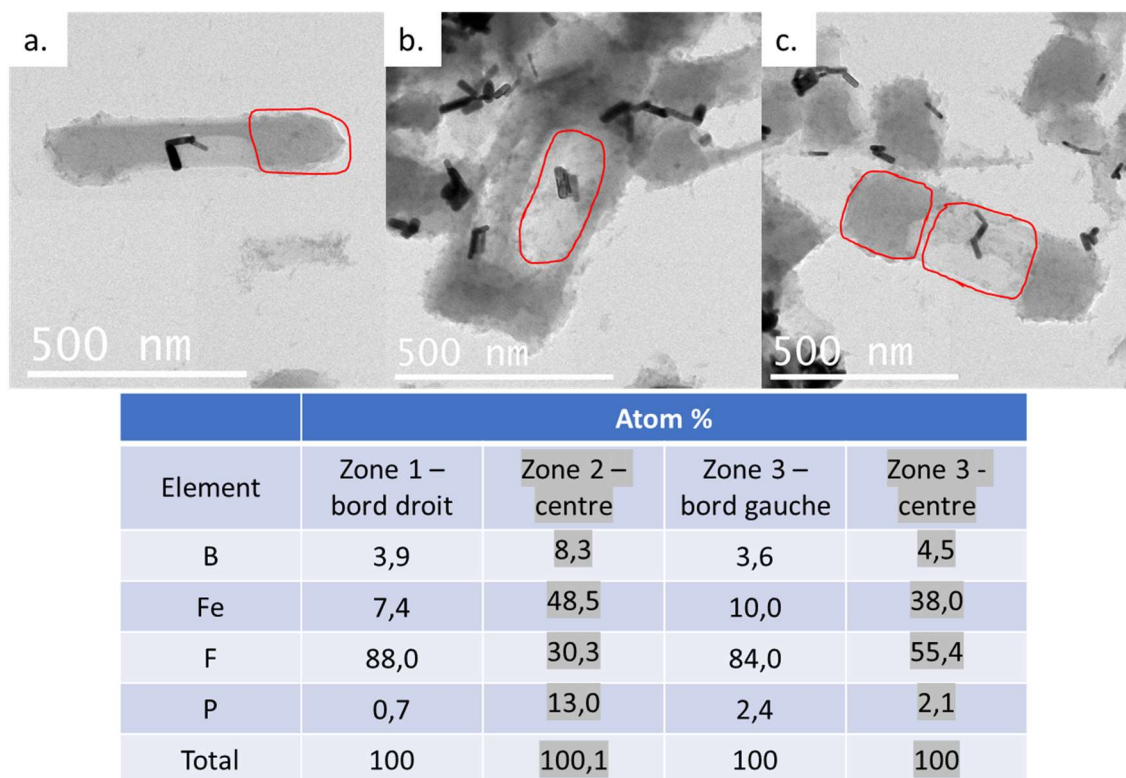


Figure III.41 : Images du composé NC-P_{0.5}C_{0.105}t₁₅ sur trois sous-zones distinctes : a. Zone 1 au niveau du bord droit de la particule ; b. Zone 2 au centre plus fin de la particule et c. Zone 3 au niveau du bord gauche et du centre plus fin de la particule ; ainsi que le tableau des résultats de la quantification EELS correspondante. Les seuils considérés pour chaque composé sont les raies K pour le F et le B, et les raies L pour le P et le Fe.

III.4.4.3. Analyses structurales

Nous avons ensuite analysé les composés par diffraction des rayons X en capillaire au vu de la faible quantité de matière obtenue par synthèse et seulement les trois nanocomposites Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)_{0.5}(BF₄)_{0.5} et leurs analogues sans or sont discutés ici. Les diffractogrammes sont rassemblés sur la Figure III.42. Excepté pour le P_{0.5}C_{0.105}t₆₀, tous les diffractogrammes obtenus diffèrent quelque peu de celui du P_{0.5}T₈₀t₁₅ considéré ici comme le composé référence de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)_{0.5}(BF₄)_{0.5}. En effet, les autres composés montrent un dédoublement de certains pics comme ce qui a pu être observé pour le P_{0.5}T₁₁₀t₁₅. De plus, la largeur des pics varie selon les composés, ce qui révèle des différences de cristallinité. Nous constatons également pour les composés NC-P_{0.5}C_{0.105}t₁₅ et NC-P_{0.5}C_{0.105}t₆₀ un pic additionnel aux alentours de 10,9 ° qui semble correspondre à un pic de la phase 1a [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Notons aussi la présence du pic caractéristique de l'or à 38,3 ° sur tous les diffractogrammes des nanocomposites. Ces observations sont en accord avec les conclusions des études EDS et EELS démontrant la présence d'au moins deux phases différentes. Néanmoins, le composé P_{0.5}C_{0.105}t₆₀ présente un diffractogramme très proche de celui du composé de

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ de référence ($\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$), avec une meilleure résolution des pics. Ainsi, ce composé pourrait être une solution solide de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$.

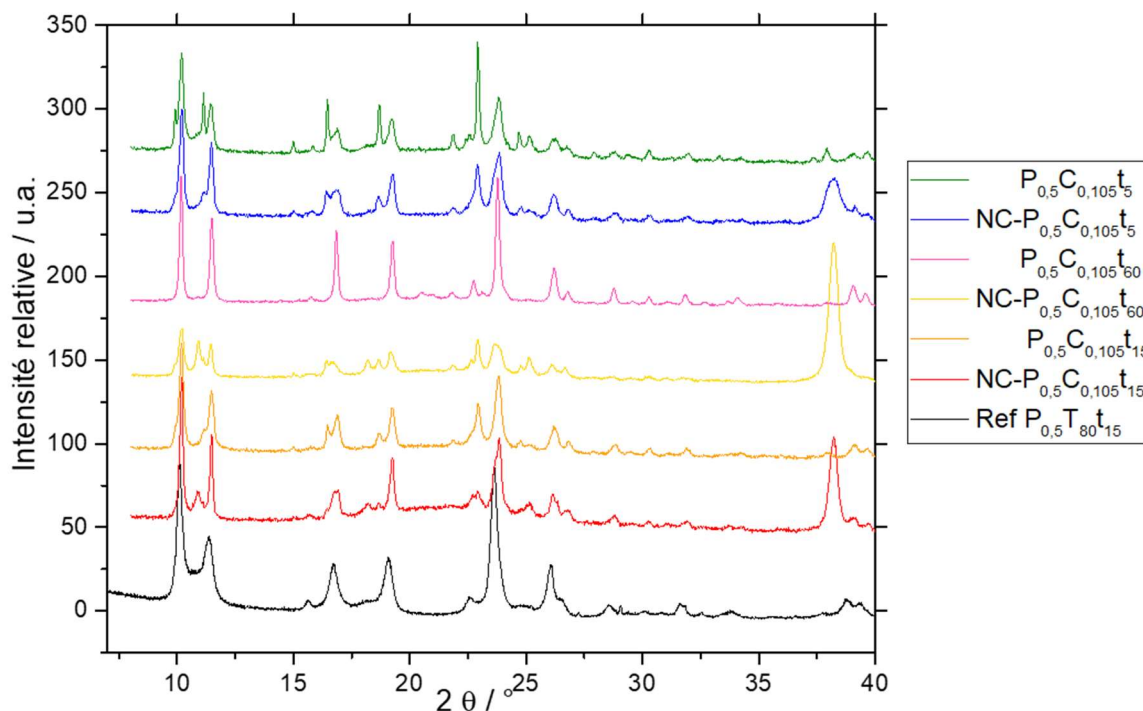


Figure III.42 : Diffractogrammes des composés $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$: NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ en rouge, NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{60}$ en jaune; NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ en bleu ainsi que leurs équivalents de $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$: $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ en orange; $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{60}$ en rose et $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ en vert et l'échantillon de référence du $[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$ en noir.

III.4.4.4. Caractérisations magnétiques et photomagnétiques

Ces nouveaux composites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ ont ensuite été analysés d'un point de vue magnétique et photomagnétique. Plus particulièrement, les composites NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ car ils montrent des morphologies intéressantes du fait de leurs plus petites dimensions. Malheureusement, nous n'avons pas pu analyser les composites NC- $\text{P}_{0,25}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et NC- $\text{P}_{0,6}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ par manque de temps et d'accès aux équipements.

Tout d'abord, les propriétés magnétiques des nanocomposites NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ présentées sur la Figure III.43 et résumées dans le Tableau III.7 révèlent que ces deux nanocomposites présentent des hystérèses en étapes se rapprochant des propriétés des composés $\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$ et $\text{P}_{0,5}\text{T}_{0}\text{t}_{15}$ (Figure III.31). Au vu des températures de transition de ces deux étapes (Tableau III.7), il semble que ces deux composites sont constitués d'un mélange de phases, une très riche en BF_4^- et l'autre très riche en PF_6^- . Ces résultats confirment les observations faites lors de l'analyse EELS, qui nous a montré qu'à l'échelle de la particule le NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ présentait des variations de compositions. Il serait donc intéressant de réaliser les mesures également sur le NC- $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ afin de vérifier si nous observons les mêmes tendances.

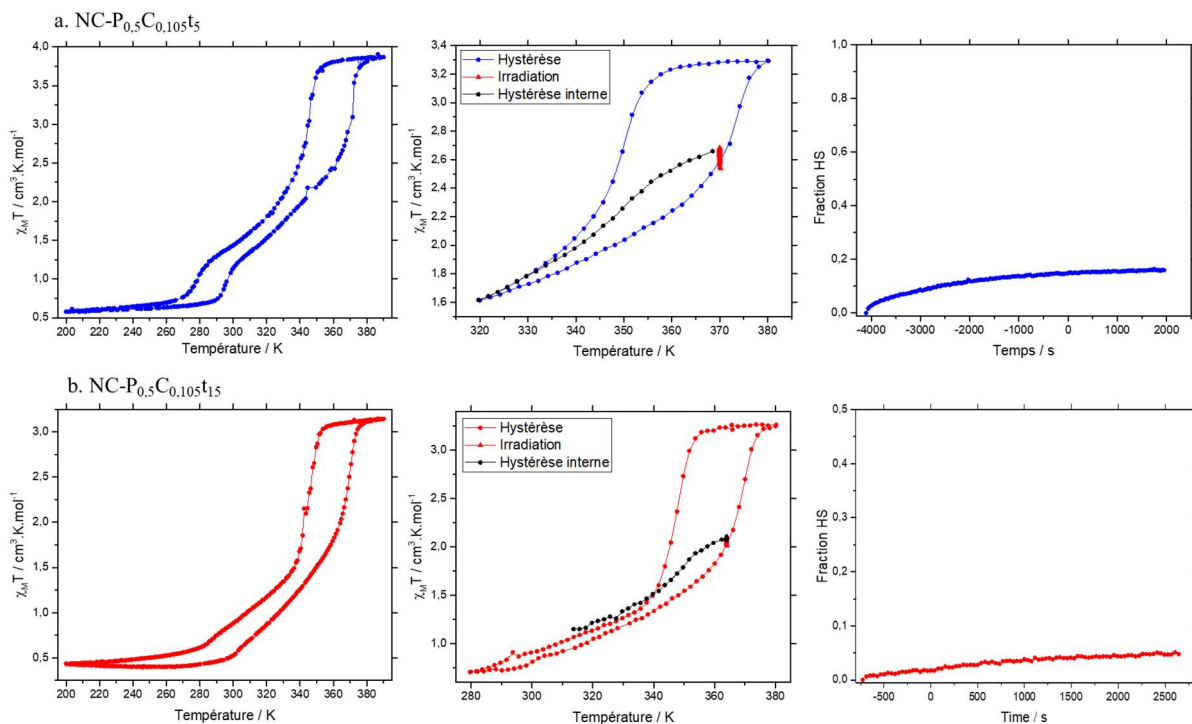


Figure III.43 : Courbes de photocommutation des composés a. $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ et b. $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$. L'irradiation commence à $t = 0$ s. Les mesures sont réalisées au SQUID en « settle mode » à 0,7 K/mn et 10 000 Oe.

Nom de l'échantillon	$T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	Libellé
$\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$	295 – 277	18	GCMP136a
	370 – 345	22	
$\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$	325 – 306	19	GCMP112b
	368 – 346	22	
$\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$	322 – 312	15	GCMP47

Tableau III.7 : Tableau récapitulatif des propriétés magnétiques des composés $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$; $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ et $\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$.

Regardons à présent les propriétés de photocommutation de ces deux nanocomposites (830 nm, 15 mW/cm²). Les mesures, présentées sur la Figure III.43.a et b., ne montrent aucune réponse en photocommutation pour aucun des deux composés. Pour le $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$ cela n'est pas surprenant au vu de la taille des particules obtenues et du rôle qu'elle joue sur les vitesses et l'efficacité de la réponse en photocommutation. De plus, la présence de ces morphologies type « capsule » peuvent également mener à un affaiblissement des liaisons entre la nanoparticule d'or et le matériau à CS affaiblissant le transfert thermique entre celles-ci. Néanmoins, ce résultat est plus étonnant pour le $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ car celui-ci a des tailles autour de 200 nm de long, ce qui est similaire aux nanocomposites $\text{Au}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$ présentés en II.3 et ne présentent pas ces morphologies « capsules » comme le $\text{NC-P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_{15}$. Par conséquent, les résultats de photocommutation des nanocomposites

$\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$ sont moins encourageants que ceux obtenus pour les nanocomposites $\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Pour aller plus loin nous pouvons explorer l'irradiation dans l'hystérèse située à plus basse température. De plus, ces tests de photocommutation sont réalisés avec une fluence très faible de 15 mW/cm². Il serait donc intéressant de reproduire ces tests en augmentant la fluence laser irradiant l'échantillon afin de savoir à partir de quelle intensité ces nanocomposites peuvent photocommuter. Remarquons également que, contrairement aux nanocomposites $\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, nous observons un effet cinétique avant irradiation, malgré un temps de stabilisation de plus d'une heure. Ce comportement provient probablement du caractère très graduel de ces hystérèses comparées à celles des composés $\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

III.4.4.5. Caractérisations optiques

Le composé NC-P_{0,5}C_{0,105}t₅ a été caractérisé par mesures optiques au LOMA par Ngoc Minh Tran. La mesure a été réalisée dans les mêmes conditions que présentées dans le II.3 et est reportée en Figure III.44. Tout d'abord, à 313 K (courbe bleue), l'absorbance des échantillons enregistrée en dessous de 650 nm est supérieure à celle enregistrée à 408 K (courbe rouge). Ce phénomène est probablement dû à la CS du composé SCO avec une absorbance plus grande de l'état BS que de l'état HS dans cette gamme de longueur d'onde²³. Dans cette même zone spectrale, nous pouvons observer une très large bande à 530 nm dans l'état BS, attribuée à la SPR transverse des AuNRs dans les nanocomposites. Cette bande ne présente pas de décalage spectral évident en fonction de la température. Dans le proche infrarouge, nous observons clairement à 792 nm la large bande de résonance plasmon longitudinale enregistrée dans l'état BS (courbe bleue). Cette bande SPR se déplace vers 760 nm lorsque le composé est HS (courbe rouge). Le décalage d'environ 32 nm de la bande SPR longitudinale de la nanoparticule d'or encapsulée dans une particule de $[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)$ est significatif. Comme nous l'avons expliqué au II.2, l'augmentation de la température ne peut pas uniquement expliquer cette forte variation de la SPR puisqu'un décalage vers les couleurs rouge de 17 nm est enregistré lorsque les nanosphères d'or sont chauffées de 1000°²⁴. Cette modulation de la SPR pour le composé $\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](PF_6)_{0,5}(BF_4)_{0,5}$ est similaire à celle observée pour le composé $\text{Au}@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Il serait donc intéressant de d'approfondir les mesures optiques et photomagnétiques sur ce composé.

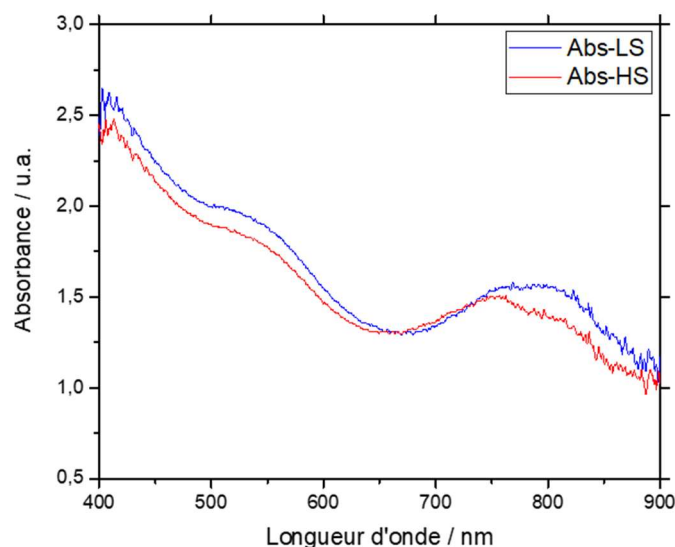


Figure III.44 : Spectres optiques du composé NC-P_{0,5}C_{0,105t5} dans l'état BS en bleu (313 K) et HS en rouge (408 K).

III.4.5. Conclusion

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons réussi à synthétiser des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ avec différents taux de PF_6^- et de BF_4^- . Même si les analyses ne permettent pas encore d'être sûre à 100 %, il semble que pour les ratios de 25 et 50 % de PF_6^- nous ayons obtenu des solutions solides. De plus, les propriétés magnétiques de ces deux solutions solides montrent des hystérèses proches de la température ambiante avec des transitions entre 310 et 320 K.

Dans un second temps, nous avons été capables de synthétiser de nouveaux nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ avec différents taux de PF_6^- et de BF_4^- . Ces nanocomposites ont des morphologies bâtonnets bien définies, particulièrement intrigantes pour certains (capsules). En l'état actuel des mesures, ils ne présentent pas de photocommutation. Cependant, nous observons que l'introduction de l'or induit des hystérèses deux fois plus larges que sans or. Ainsi, cela confirme les observations faites lors du II.3 et III.2 à propos de l'élargissement de l'hystérèse dû à l'introduction de l'or dans les nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$ mais ne permet pas d'expliquer ce phénomène. Nous avons également observé la forte modulation de la SPR de l'un de ces nanocomposites.

De plus amples études restent nécessaires pour bien comprendre les structures, les morphologies, les propriétés magnétiques et photomagnétiques ainsi que les propriétés optiques des différents composés obtenus, aussi bien pour les composés à CS que pour les nanocomposites.

Chapitre III.5 : $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

III.5.1. Synthèse de l'alliage de $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Le but de synthétiser un alliage de $[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est de réduire à la fois les températures de transition et la largeur d'hystérèse. La perte de coopérativité associée à la dilution métallique permet d'obtenir des conversions graduelles. La synthèse du composite $\text{Au}@[\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, vise alors à obtenir une forte modulation de la résonance plasmon, comme dans le composé $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, mais sur une plus large gamme de température.

III.5.1.1. Protocole de synthèse

La synthèse du $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est effectuée dans les mêmes conditions que la synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Elle consiste d'abord à préparer une solution avec les sels de fer ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de zinc ($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) dans 1,7 mL d'un mélange eau-éthanol (60/40) (comme expliqué dans le chapitre II.3) en présence de quelques mg d'acide ascorbique afin d'assurer la stabilité du Fe(II). Séparément, le 1,2,4-triazole est lui aussi dissous dans 1,7 mL du mélange eau-éthanol (60/40). Les deux solutions sont mélangées sous forte agitation et laissées à réagir 15 min à 80 °C puis 1h45 à température ambiante. Enfin, le précipité formé est séparé par centrifugation (8 000 ref, 5 min) puis lavé à l'eau (3 mL maximum), puis 2 fois avec le même mélange eau-éthanol (3 mL maximum). Une attention particulière est portée au volume utilisé pour laver le composé afin de ne pas déstabiliser le Fe(II). Une poudre rose claire est recueillie, constituée de particules de morphologie bâtonnets, de tailles d'environ 200 nm de long (Figure III.45.a) très similaires au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ obtenu par synthèse micellaire. Par ailleurs, une synthèse de $[\text{Zn}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a également été réalisée dans les mêmes conditions de synthèse, en ne mettant que du sel de zinc $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol). Une poudre blanche, fine, est obtenue avec des particules de morphologie bâtonnet tout comme le $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ mais de plus grandes tailles (allant jusqu'à 1 μm).

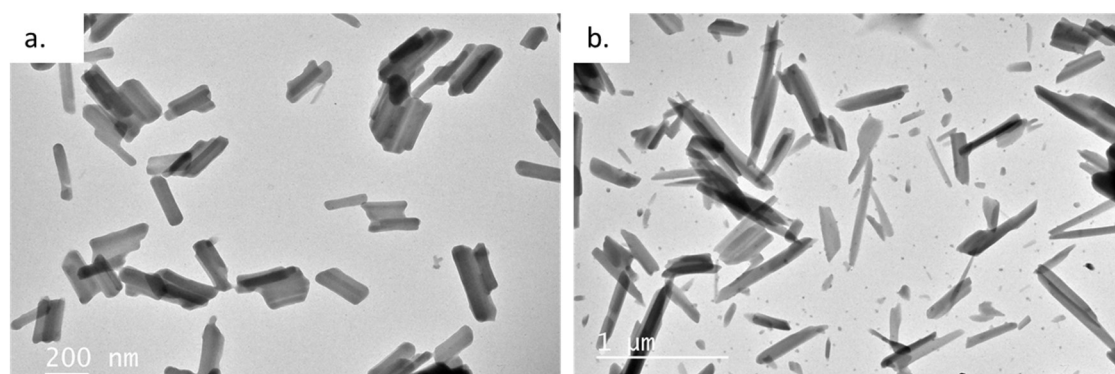


Figure III.45 : Clichés MET a. du composé de $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et b. du composé de $[\text{Zn}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ obtenue par synthèse directe à 80 °C.

III.5.1.2. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées sur ces composés et sont reportées en Annexe 2. Elles montrent des valeurs proches de la composition attendue.

III.5.1.3. Analyses structurales

Les composés sont caractérisés par diffraction des rayons X en capillaire et comparés au composé M-C₁T₅₀, de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (phase 1a). Les diffractogrammes de la Figure III.46 révèlent tout d'abord que les [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) phase 1a et [Zn(Htrz)₂(trz)](BF₄) ont des structures très différentes. Ensuite, nous voyons clairement des similitudes entre le [Zn_{0,5}Fe_{0,5}(Htrz)₂(trz)](BF₄) et le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). En effet, le diffractogramme du [Zn_{0,5}Fe_{0,5}(Htrz)₂(trz)](BF₄) présente des pics très larges, aux mêmes positions que pour le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (phase 1a). Néanmoins, les deuxièmes pics présents vers 12 ° et 18 ° semblent s'effacer sur le diffractogramme de l'alliage, pour devenir des épaulements des bandes principales à 10,4 ° et 18 °. Les trois pics présents entre 22 et 27 ° sont quant à eux plus resserrés et a priori dédoublés. De manière générale les pics obtenus sont moins bien définis que pour le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) mais la structure de cette solution solide semble très proche.

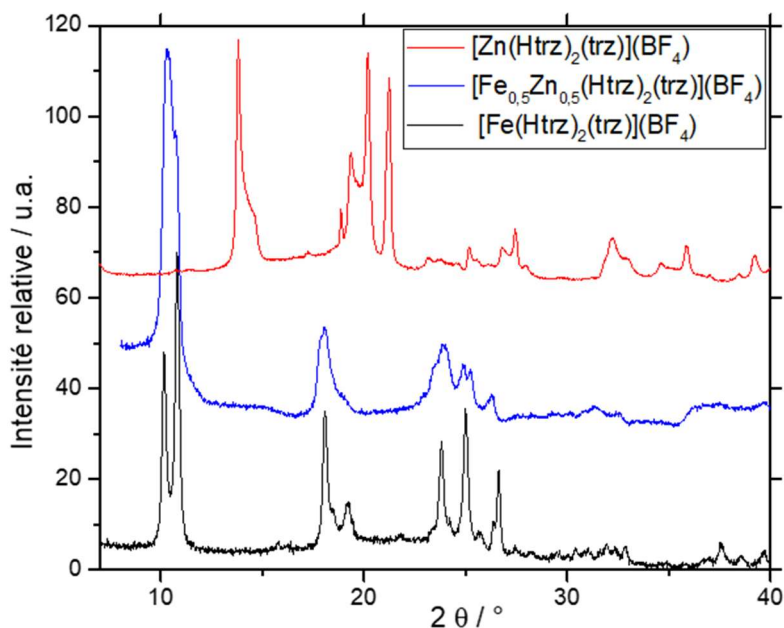


Figure III.46 : Diffractogramme des composés M-C₁T₅₀ de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) en noir ; de [Zn_{0,5}Fe_{0,5}(Htrz)₂(trz)](BF₄) en bleu et [Zn(Htrz)₂(trz)](BF₄) en rouge.

III.5.1.4. Analyses EDS

Afin de connaître de façon plus précise le ratio Fe/Zn de ce composé, nous avons réalisé des mesures MEB-EDS. Cette technique permet de sonder plusieurs zones et de réaliser des quantifications des éléments recherchés, ici le Fe et le Zn. La Figure III.47 rassemble les pourcentages de Fe et Zn et montre des valeurs assez proches avec un léger excès de Fe. Les quantités obtenues pour ces trois zones

sont proches montrant que l'échantillon a une composition homogène. Ainsi, au vu de la moyenne obtenue sur ces trois zones, la formule du composé peut s'écrire $[\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

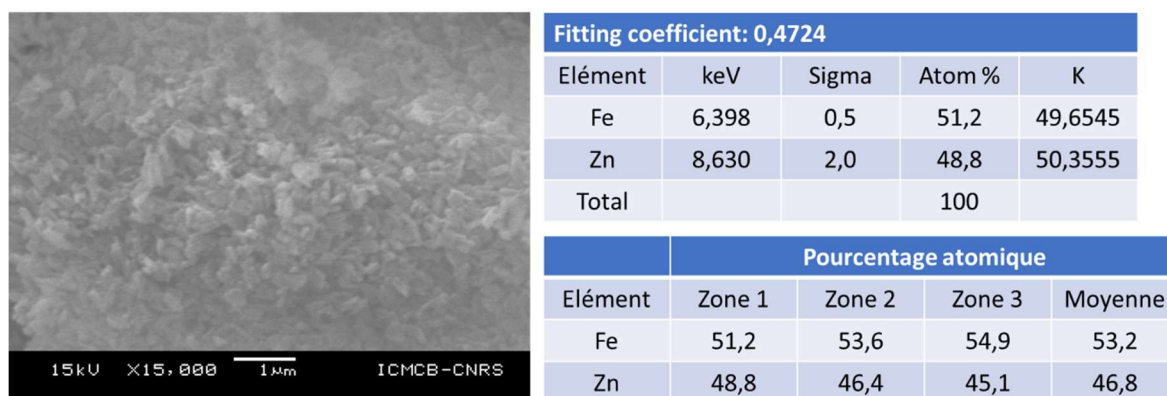


Figure III.47 : Clichés MEB (à gauche) ; Résultats de la quantification MEB-EDS pour les éléments Fe et Zn (à droite) : en haut : tableau d'une analyse MEB-EDS sur une zone ; en bas : tableau des résultats de la quantification MEB-EDS sur trois zones distinctes. Les raies prises en compte pour le Fe et le Zn sont les raies $K\alpha$.

III.5.1.5. Propriétés magnétiques

Le composé $[\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a été mesuré au magnétomètre à SQUID de 150 à 350 K. La courbe présentée en Figure III.48 montre une CS graduelle de 160 K à 340 K comme attendu. Le $\chi_M T$ total obtenu à 350 K est de $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est cohérent avec la valeur attendue pour une composition d'environ 50 % de Zn et 50 % de Fe, c'est-à-dire un $\chi_M T = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

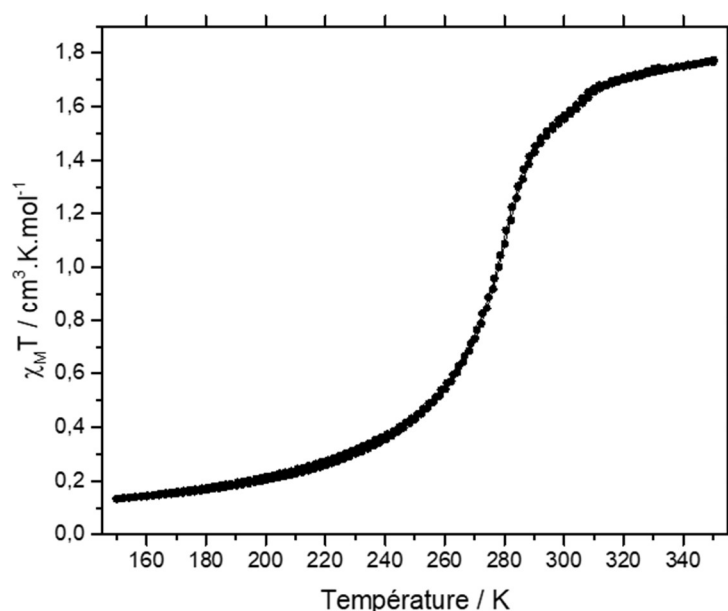


Figure III.48 : Propriétés magnétiques du $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ mesurées en mode balayage à 2 K/min (5 000 Oe).

III.5.2. Synthèse d'un nanocomposite $\text{Au@[Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

III.5.2.1. Protocole de synthèse

La synthèse du nanocomposite $\text{Au@[Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est effectuée dans les mêmes conditions que celles du $[\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ seul. Les AuNRs sont mélangés à la solution de Htrz, puis laissées sous agitation pendant 1 h de façon à favoriser l'échange entre le CTAB et le Htrz. Les solutions de sel de Fe et Zn sont ensuite ajoutées afin de faire croître le $[\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ autour des AuNRs. Les volumes des solutions d'or, de Fe(II) ainsi que de Htrz utilisés ici sont de 500 μL chacune (sachant que la concentration des AuNRs est de 3,9 g/L), les synthèses sont réalisées en eppendorf de 2 mL. Les concentrations de Fe(II) et de Htrz sont alors ajustées en fonction de la concentration finale souhaitée. Les particules du nanocomposite $\text{Au@[Zn}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ présentées sur la Figure III.49 ont des morphologies bâtonnets avec des tailles très disperses allant d'environ 600 nm à plus de 3 μm de long. Remarquons que les objets contiennent tous des AuNRs en plus ou moins grande quantité et parfois agglomérées, suivant les particules observées.

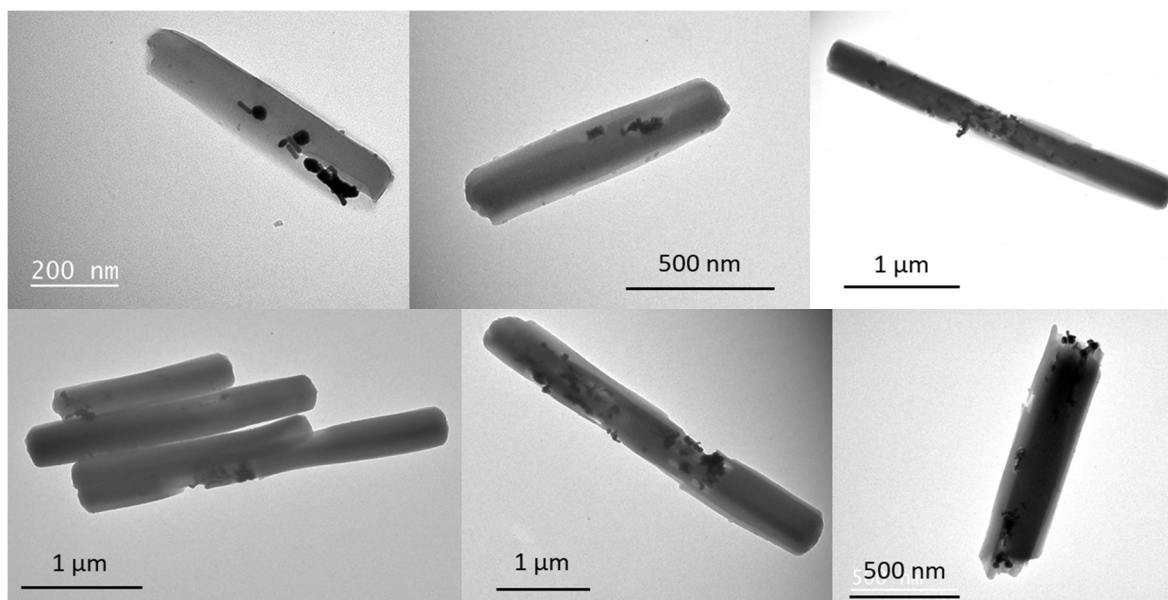


Figure III.49 : Clichés MET du nanocomposite d' $\text{Au@[Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

III.5.2.2. Analyses élémentaires

Les analyses ICP et CHNF ont été réalisées sur ces composés et sont reportées en Annexe 2. Elles montrent des différences notables avec ce qui est attendu.

III.5.2.3. Caractérisations magnétiques

Les propriétés magnétiques du nanocomposite $\text{Au@[Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été mesurées de 200 à 350 K et révèlent une CS très graduelle de 200 à 350 K (Figure III.50). Les propriétés

obtenues sont très similaires à celles du composé sans or et sont centrées autour de la température ambiante ($T_{1/2} \sim 285$ K).

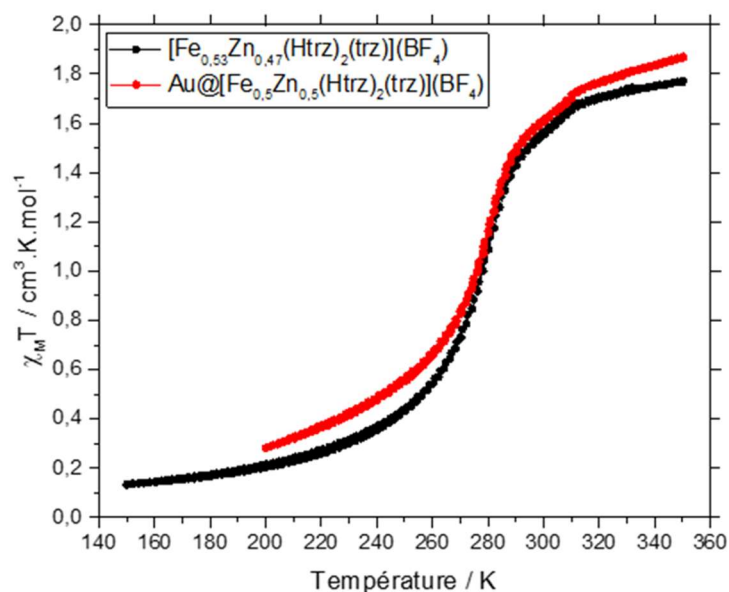


Figure III.50 : Courbes de magnétisme du nanocomposite d' $\text{Au}@[Zn_{0,5}Fe_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en rouge comparée à celle du $[Zn_{0,47}Fe_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en noir. Mesures effectuées en mode balayage à 2 K/min (5 000 Oe).

III.5.2.4. Caractérisations optiques

Le composé $\text{Au}@[Zn_{0,5}Fe_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a également été caractérisé optiquement au LOMA par Ngoc Minh Tran. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que présentées précédemment. Les spectres d'absorbance rassemblés sur la Figure III.51, révèlent qu'il n'y a pas de variation du spectre optique en fonction de la température et de l'état de spin du composé à l'inverse des spectres précédemment présentés ($\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,5}(\text{BF}_4)_{0,5}$). De plus, nous ne voyons aucune bande SPR sur ces spectres. Cela peut s'expliquer par l'agglomération des nanoparticules d'or (Figure III.49). En effet, si les nanoparticules d'or s'agrègent les propriétés plasmoniques disparaissent. La stabilité colloïdale des AuNRs lors de la synthèse est donc primordiale pour l'obtention de telles propriétés plasmoniques. La synthèse devra donc être optimisée pour s'affranchir de cette aggrégation.

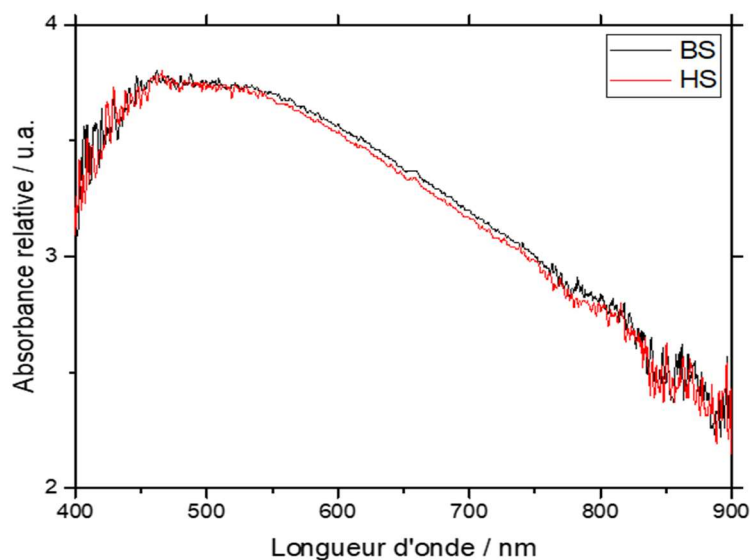


Figure III.51 : Spectres optiques du composé $\text{Au}@[Zn_{0,5}Fe_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à 313 K en noir (BS) et à 408 K en rouge (HS).

III.5.3. Conclusion

Pour conclure, nous avons réussi à synthétiser un nouvel alliage de $[Zn_{0,47}Fe_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ possédant une conversion de spin graduelle entre 160 K et 340 K.

De plus, nous avons obtenu un nouveau nanocomposite $\text{Au}@[Zn_{0,5}Fe_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de morphologie et taille très intéressante pour de futures applications. Les propriétés magnétiques obtenues sont similaires à celles du composé sans or, centrées autour de la température ambiante sur une large gamme de plus de 150 K. La présence de nanoparticules d'or agglomérées peut être à l'origine de l'absence de résonance plasmon de surface dans ce composé.

La synthèse reste donc à optimiser pour prévenir l'agrégation de l'or et obtenir une modulation de la SPR sur une centaine de degrés.

Chapitre III.6 : Conclusion

Pour conclure, cette exploration des matériaux à CS pouvant être utilisés pour synthétiser des nanocomposites Au@SCO a été fructueuse. En effet, nous avons synthétisé quatre nouveaux types de nanocomposites avec un échelonnage des températures de CS autour de la température ambiante.

Premièrement, l'étude du $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a permis de confirmer la complexité de la synthèse directe de ce matériau pour obtenir des tailles et morphologie définies. Néanmoins, les nanocomposites obtenus ont révélé un taux de photocommutation très élevé (~70 %) ce qui est très encourageant pour la suite des recherches sur la photocommutation des nanocomposites Au@SCO.

Deuxièmement, nous avons étudié plus en détail le composé de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et notamment résolu sa structure. Le nanocomposite Au@[$\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ est tout particulièrement intéressant car c'est le seul nanocomposite à présenter une CS légèrement en-dessous de la température ambiante. Malgré une faible réponse en photocommutation, ces nanocomposites méritent d'être étudiés plus attentivement pour leur intégration dans des dispositifs électroniques dont le contrôle de température au-dessus de l'ambiante est souvent délicat.

Ensuite, nous avons élaboré des solutions solides $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ pour des ratios de 50 et 25 % de PF_6^- . Une analyse détaillée nous a montré la difficulté d'obtenir des composés parfaitement monophasés, avec ou sans or. Les propriétés magnétiques obtenues pour ces composés (autour de 310 K) sont parfaitement en adéquation avec des applications autour de la température ambiante pour le stockage de données par exemple. Néanmoins, les nanocomposites obtenus présentent des températures de CS plus hautes en température se rapprochant des températures de CS du nanocomposite Au@[$\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. L'étude des nanocomposites Au@[$\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,25}(\text{BF}_4)_{0,75}$ et Au@[$\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_{0,6}(\text{BF}_4)_{0,4}$ en photocommutation reste néanmoins à réaliser.

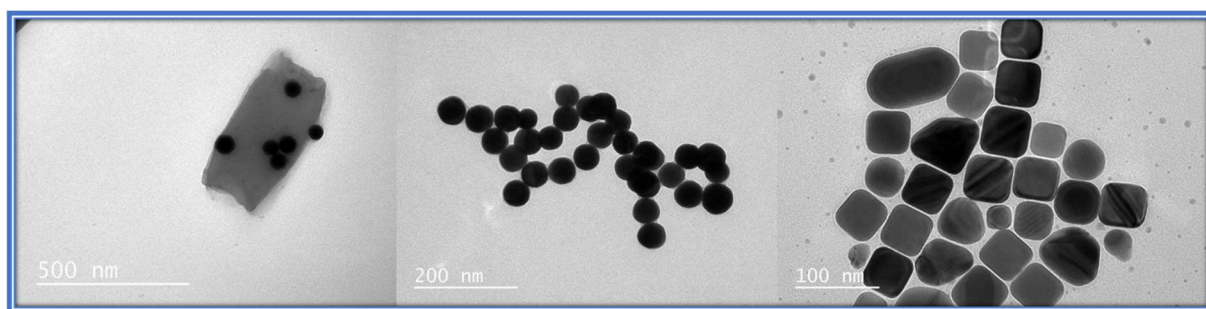
Enfin, l'étude d'un alliage de $[\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a permis d'obtenir un composé avec une conversion graduelle sur une large gamme de température. Un nanocomposite Au@[$\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a également pu être obtenu, de morphologies et propriétés magnétiques très intéressantes pour des applications en thermométrie. La présence d'agglomérats d'AuNRS reste à limiter pour observer la résonance plasmon de surface dans ce composé et obtenir une modulation de cette SPR sur une centaine de degrés.

Bibliographie

- ¹ L.G. Lavrenova, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglezneva and S.V. Larionov, *Koord. Khim.* **16**, 654 (1990).
- ² G.A. Berezovskii, V.G. Bessergenev, L.G. Lavrenova and V.N. Ikorskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **76**, 1246 (2002).
- ³ O. Kahn, J. Kröber and C. Jay, *Adv. Mater.* **4**, 718 (1992).
- ⁴ J.-F. Létard, O. Nguyen and N. Daro, FR 2005/2894581 (2005).
- ⁵ J.-F. Létard, O. Nguyen, N. Daro, WO2007065996 (2007).
- ⁶ T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **36**, 4327 (2008).
- ⁷ T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz and J.-F. Létard, *Chem. - A Eur. J.* **15**, 6122 (2009).
- ⁸ O. Kahn, E. Coddjovi, Y. Garcia, P.J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade and L. Sommier, *ACS Symp. Ser.* **644**, 296 (1996).
- ⁹ O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova, Y.G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, L.A. Sheludyakova, V.L. Varand, T.A. Krieger and S. V. Larionov, *J. Struct. Chem.* **41**, 790 (2000).
- ¹⁰ M.M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Coddjovi, B. Tinant and Y. Garcia, *Inorg. Chem.* **48**, 7838 (2009).
- ¹¹ O. Roubeau, *Chem. - A Eur. J.* **18**, 15230 (2012).
- ¹² N. Daro, *Polymères de Fe(II) à Transition de Spin à Base de Triazole : Synthèse, Étude Des Propriétés et Nouvelles Potentialités*, Université de Bordeaux, 2013.
- ¹³ A. Grosjean, *Matériaux Polymériques 1D à transition de spin : Investigations structurales multi-échelles*, Université de Bordeaux, 2013.
- ¹⁴ K. Sugiyarto and H. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **47**, 263 (1994).
- ¹⁵ O. Kahn and C.J. Martinez, *Science* **279**, 44 (1998).
- ¹⁶ E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez and P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **19**, 1359 (2007).
- ¹⁷ J.R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M.M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, J.R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M.M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos and M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **49**, 5706 (2010).
- ¹⁸ C. Lefter, S. Tricard, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Rotaru and A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. C* **119**, 8522 (2015).
- ¹⁹ K. Ridier, A.C. Bas, Y. Zhang, L. Routaboul, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud and A. Bousseksou, *Nat. Commun.* **11**, 1 (2020).
- ²⁰ D. Nieto-Castro, F.A. Garcés-Pineda, A. Moneo-Corcuera, B. Pato-Doldan, F. Gispert-Guirado, J. Benet-Buchholz and J.R. Galán-Mascarós, *Inorg. Chem.* **12**, 7953 (2020).

- ²¹ W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J.F. Létard and E. Freysz, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 143304 (2013).
- ²² L.J. Kershaw Cook, F.L. Thorp-Greenwood, T.P. Comyn, O. Cespedes, G. Chastanet and M.A. Halcrow, *Inorg. Chem.* **54**, 6319 (2015).
- ²³ P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **33**, 2024 (1994).
- ²⁴ O.A. Yeshchenko, I.S. Bondarchuk, V.S. Gurin, I.M. Dmitruk and A. V. Kotko, *Surf. Sci.* **608**, 275 (2013).

Partie 4 : Conclusion générale, ouvertures et perspectives



Chapitre IV.1 : Conclusion générale	179
Chapitre IV.2 : Ouvertures / perspectives	181
IV.2.1. Vers de nouvelles architectures.....	181
IV.2.1.1. Nanosphères d'or.....	181
a. Protocole de synthèse	181
b. Synthèse de nanocomposites NS@[Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)	182
c. Analyse structurale	183
IV.2.1.2. Nanocubes d'argent.....	184
a. Protocole de synthèse	184
b. Synthèse des nanocomposites.....	185
c. Analyses	186
IV.2.2. Conclusion partielle.....	186
IV.2.3. Intégration dans des dispositifs électroniques	187
IV.2.4. Vers des caractérisations à la pointe de la technologie	189
Bibliographie.....	190

Chapitre IV.1 : Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la synthèse d'une nouvelle génération de matériaux à conversion de spin, les nanocomposites, présentant des propriétés de photocommutation par effet photothermique. La création de ces nanocomposites, constitués d'un cœur métallique enrobé par un matériau à conversion de spin, a pour but de les intégrer dans des dispositifs électroniques moins énergivores et plus performants.

Dans cette optique, ce manuscrit a présenté les innovations en termes de synthèse de nouvelles particules à conversion de spin de taille nanométrique permettant l'augmentation de la vitesse de photocommutation et la réduction de l'énergie nécessaire à la photocommutation. Pour cela, la fabrication de nouveaux nanocomposites d'or enrobés de matériaux à conversion de spin a été largement étudiée afin d'optimiser l'effet photothermique associés à ces médiateurs d'hyperthermie.

Dans un premier temps, l'exploration de la synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a mené à l'obtention d'un diagramme de phase complexe entre les deux polymorphes du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2$. Ce diagramme de phase permet de connaître les températures de réaction et la concentration en Fe(II) a utilisé en vue d'obtenir l'un de ces trois composés mais également de déterminer les conditions optimales de synthèses des nanocomposites.

La création de nouveaux nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en synthèse directe a également été présentée et une étude approfondie de leurs propriétés et caractéristiques a été réalisée. Une gamme de ces nanocomposites de tailles, morphologies et taux de remplissage contrôlés a ainsi été montrée. Qui plus est, nous avons montré la forte influence du matériau à CS sur les propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or dans le nanocomposite, avec une forte modulation de la bande plasmon de l'or de 35 nm lors de la CS. De telles propriétés n'ayant jamais été reportées auparavant, cela montre le réel intérêt de ce travail. Enfin, nous avons montré l'influence des nanoparticules d'or sur les propriétés magnétiques des nanocomposites obtenus avec un élargissement d'un facteur deux de l'hystérèse. Pour finir, nous avons démontré que les nanocomposites obtenus présentent une photocommutation plus rapide et plus efficace que le matériau à CS pur utilisant une faible puissance d'irradiation (10 000 fois moins que l'état de l'art au début de ce travail). Il y a donc une réelle synergie de propriétés entre la résonance plasmon des nanoparticules d'or et la conversion de spin thermo- et photo-induite. Des études optiques résolues en temps ont permis de montrer une photocommutation en 20 ns sur des nanocomposites de 200 nm environ.

Après avoir obtenu avec succès ces nouveaux nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, la synthèse de nanocomposites transitant autour de la température ambiante a été explorée. Pour cela, différents matériaux à CS présentant des hystérèses proches de la température ambiante ont été étudiés

donnant lieu à quatre nouveaux composés Au@SCO. Une gamme de nanocomposites transitant de 250 K à 350 K a ainsi été obtenue, échelonnant les températures de transitions et permettant une implémentation dans une plus large variété d'applications (stockage de données, thermométrie).

Le premier composé étudié, le $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nous a permis de confirmer la complexité de la synthèse directe de ce matériau ainsi que le challenge des caractérisations lié à la problématique de reprise en eau. Cependant, l'étude de ces nanocomposites a révélé une forte réponse en photocommutation probablement dû à une présence importante des NPs d'Au autour et à l'intérieur des particules à CS.

Nous nous sommes ensuite intéressés au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, très proche en composition du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, présentant des températures de transition autour de 260K. L'étude de ce composé nous a notamment permis la résolution de sa structure. Les nanocomposites Au@[$\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ ont montré des propriétés de photocommutation intéressantes particulièrement pour leur faible température de transition.

Cette étude a été étendue à la synthèse de solutions solides de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ dans le but d'obtenir une hystérèse proche de la température ambiante. L'obtention d'une solution solide de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ pour des ratios de 50 et 25 % de PF_6^- est particulièrement remarquable notamment pour leurs températures de transitions autour de 310 K. Ces propriétés magnétiques sont très prometteuses pour de futures applications, pour le stockage de données par exemple. Les nanocomposites obtenus présentent, quant à eux, des CS plus hautes en température. Ces solutions solides et nanocomposites méritent d'être étudiés plus attentivement.

Enfin, l'étude d'un alliage métallique entre le Zn et le Fe a permis d'obtenir à la fois un composé de $[\text{Zn}_{0,47}\text{Fe}_{0,53}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$; puis un nanocomposite Au@[$\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de morphologie bâtonnets bien définie. Ces deux composés présentent des conversions graduelles sur une large gamme de température en faisant des candidats particulièrement sérieux pour des applications en thermométrie.

Ainsi, ce travail de thèse a validé avec succès la création de nouveaux nanocomposites présentant des propriétés de photocommutation par effet photothermique. Ce travail ouvre la voie à de nombreuses possibilités quant à la synthèse de nanocomposites de particules métalliques enrobées de matériaux à conversion de spin. L'exploration de nouvelles architectures devra être réalisée en vue de l'amélioration des propriétés et de l'ouverture du champ d'applications de ces composés.

Dans cette visée, nous avons exploré quelques possibilités d'architecture ainsi que l'intégration de ces composés dans des dispositifs électroniques.

Chapitre IV.2 : Ouvertures / perspectives

IV.2.1. Vers de nouvelles architectures

Dans le but de préparer de futurs projets, nous avons exploré le changement de cœur de nos nanocomposites AuNRs@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Nous avons alors décidé de travailler sur deux axes distincts. Le premier a été d'introduire des nanosphères d'or (AuNS) à l'intérieur des matériaux à CS, de la même façon que pour les nanocomposites AuNRs@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). La morphologie de ces NPs d'or étant différente, cela nous permettra de savoir si cette synthèse est implémentable à d'autres types de cœur. Cela nous permettra également de voir si la morphologie du cœur peut influencer la morphologie du nanocomposite. Le second axe a été de travailler avec des nanocubes d'argent. Comme nous l'avons vu en I.2, les nanoparticules d'argent ont des propriétés plasmoniques supérieures à celles de l'or. Ainsi, le but est d'englober ces nanocubes d'argent (AgNCs) par le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) afin d'obtenir des propriétés plasmoniques supérieures à celles du nanocomposite d'AuNRs@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).

De plus, les nanosphères d'or et les nanocubes d'argent ont une bande plasmon principale différente de celle des AuNRs (autour de 520 et 450 nm respectivement), permettant ainsi des applications à des longueurs d'onde d'excitation différentes. Nous présentons ici des résultats préliminaires à titre de perspective.

IV.2.1.1. Nanosphères d'or

a. Protocole de synthèse

La synthèse en croissance ensemencée des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre développée par Wu et coll. est réalisée en 4 étapes¹. Le protocole détaillé est présenté en Annexe 5.

Les nanoparticules d'or obtenues présentent bien une morphologie sphérique (Figure IV.1) et le spectre UV-visible montre un pic d'absorption unique à 530 nm.

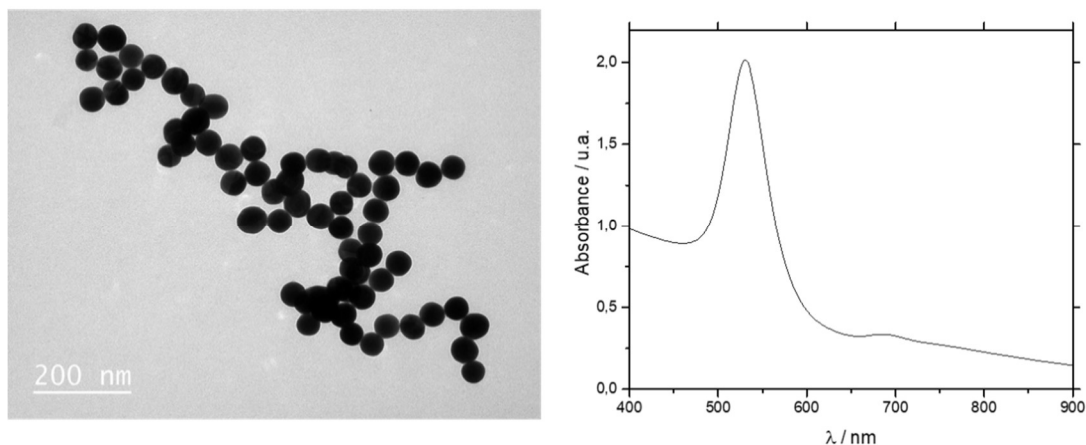


Figure IV.1 : Clichés MET et spectre UV-visible des AuNSs de 50 nm de diamètre.

b. Synthèse de nanocomposites $\text{NS}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$

La synthèse des nanocomposites de $\text{NS}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$ suit les mêmes conditions de synthèse que celle du $\text{AuNRs}@\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$. Ainsi, les AuNSs sont mélangés à la solution de Htrz, puis laissées sous agitation pendant 1 h de façon à favoriser l'échange entre le CTAB et le Htrz. Puis la solution de sel de Fe(II) est ajoutée pour faire croître le $\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$ autour des AuNSs. Les volumes des solutions d'or, de Fe(II) ainsi que de Htrz utilisés ici sont de 500 μL chacune (sachant que la concentration des AuNSs est de 1,6 g/L), les synthèses sont réalisées en eppendorf de 2 mL. Les concentrations de Fe(II) et de Htrz sont alors ajustées en fonction de la concentration finale souhaitée. Ici nous avons choisi de travailler avec deux concentrations en Fe(II) finale. La première est la même que celle utilisée pour le NCB- $\text{C}_{1/2,7}\text{T}_{20}$ c'est-à-dire $[\text{Fe(II)}]_i = 0,45 \text{ mol/L}$; la deuxième est plus faible, 0,3 mol/L, car la concentration en AuNSs est plus faible que celle des AuNRs (1,6 g/L au lieu de 3,9 g/L). Le composé étudié ici sera noté AuNSNC- $\text{BC}_{1/4}$ avec AuNS faisant référence aux nanosphères d'or, NC à nanocomposite, B pour BF_4 et C afin de préciser, à nouveau, la concentration de Fe(II) initiale. Nous avons ainsi obtenu les deux composés présentés en Figure IV.2. Tout d'abord, notons que pour le composé AuNSNC- $\text{BC}_{1/2,7}$, nous avons dû augmenter le contraste et la luminosité de l'image afin de pouvoir observer correctement les AuNSs présentes à l'intérieur du $\text{[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$. Néanmoins, nous pouvons voir la présence de AuNSs en bonne quantité à l'intérieur des composés à CS. Le composé AuNSNC- $\text{BC}_{1/4}$ présente quant à lui, des morphologies mieux définies pour des tailles de particules similaires au précédent composé. Nous observons également une plus grande quantité de AuNSs, nombreuses d'entre elles sont présentes à l'intérieur des nanocomposites mais nous observons également quelques NSs qui ne sont pas attachées à des composés à CS. Nous constatons aussi une présence assez importante des nanosphères à la surface des nanocomposites. Néanmoins nous observons des composés bien définis, contenant au moins une nanosphère.

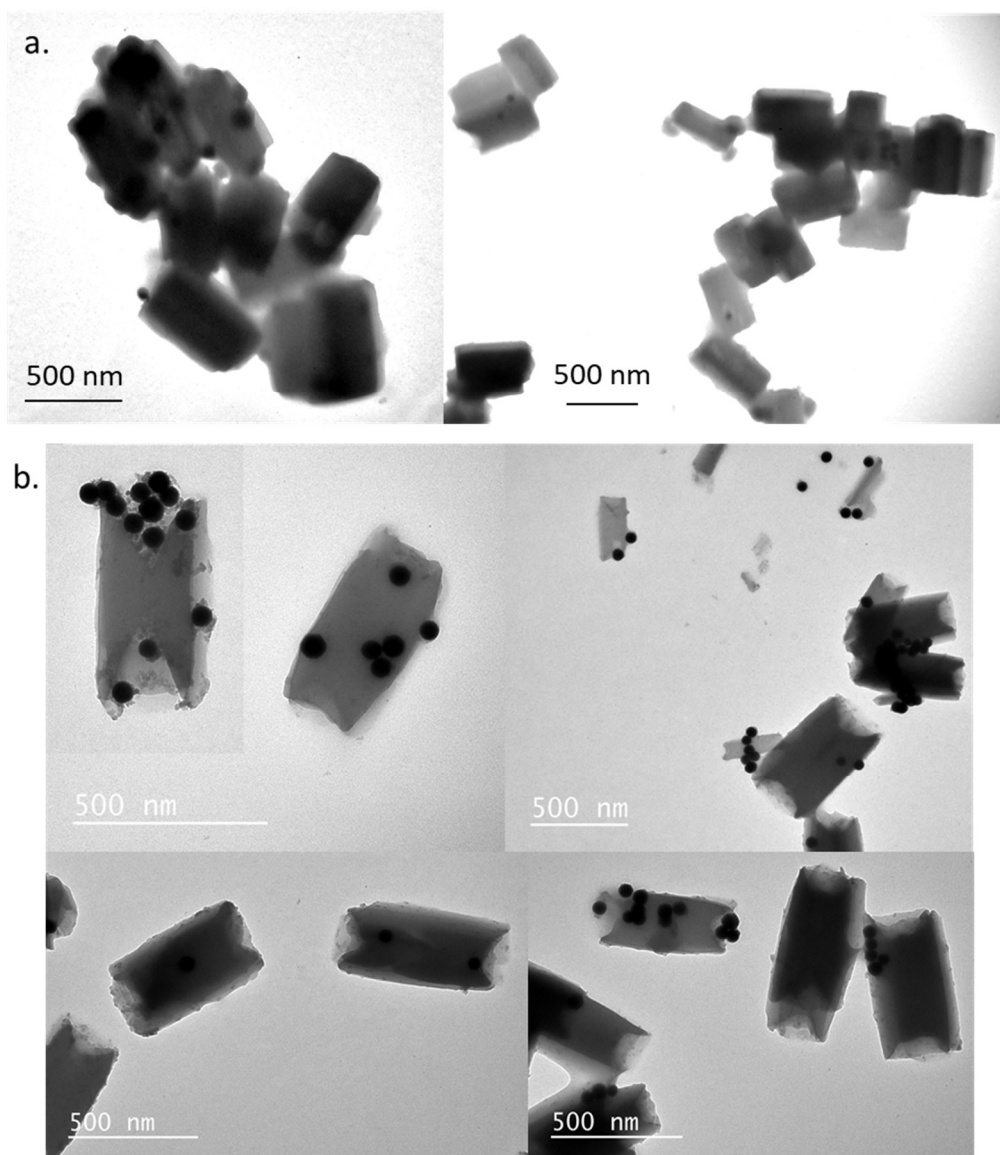


Figure IV.2 : Clichés MET des composés a. $AuNSNC-BC_{1/2,7}$ et b. $AuNSNC-BC_{1/4}$.

c. Analyse structurale

Dans un second temps, nous avons analysé les nanocomposites obtenus par diffraction des rayons X en capillaire au vu de la faible quantité de matière obtenue par synthèse (Figure IV.3). Leur analogue sans or, le MC_1T_{50} phase 1a est également présenté pour comparaison. Ainsi, nous pouvons voir que les deux nanocomposites correspondent bien au polymorphe 1a du $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ car leurs diffractogrammes sont identiques à celui du MC_1T_{50} ; excepté le pic à 38° qui correspond à l'or.

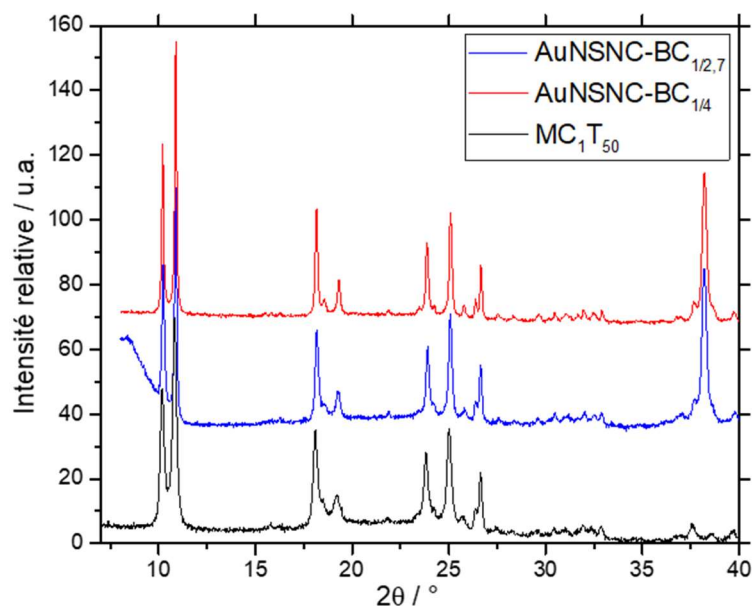


Figure IV.3 : Diffractogrammes des nanocomposites de $NS@[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$; le $AuNSNC-BC_{1/2,7}$ en bleu et le $AuNSNC-BC_{1/4}$ en rouge ainsi que le composé référence de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ le MC_1T_{50} en noir.

Ainsi, nous avons montré qu'il est possible d'implémenter cette synthèse de nanocomposites à de nouvelles architectures. Nous allons à présent travailler sur le changement des nanoparticules métalliques et plus précisément avec des nanocubes d'argent.

IV.2.1.2. Nanocubes d'argent

a. Protocole de synthèse

La synthèse des nanocubes d'argent (AgNCs) a été réalisée par M. Bronchy, doctorant du Groupe « Chimie des Nanomatériaux » de l'ICMCB² dont le protocole est détaillé en Annexe 5. Nous obtenons alors des nanocubes d'argent tels que présentés en Figure IV.4, avec un spectre optique comportant quatre pics. Le pic principal se trouve à 450 nm, correspondant à la taille du carré. Le pic à 525 nm vient de nanofils d'argent qui sont créés pendant la synthèse et qui sont difficile à éviter. Les deux autres pics correspondent quant à eux, aux arêtes et pointes émoussées du cube.

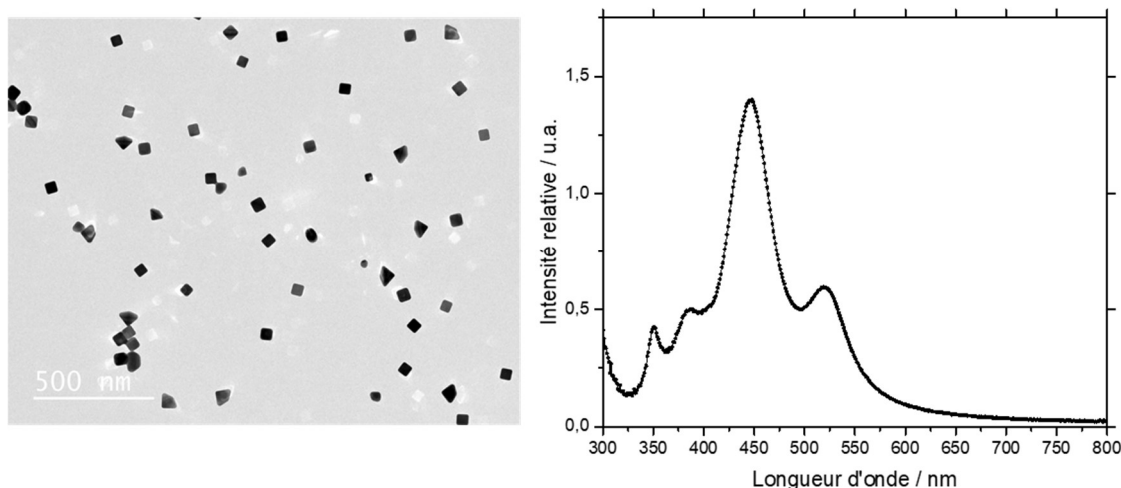


Figure IV.4 : Clichés MET et spectre UV-visible des AgNCs de 45 nm en moyenne.

b. Synthèse des nanocomposites

La synthèse des nanocomposites d'Ag@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) suit les mêmes conditions de synthèse que celle du AuNRs@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Ainsi, les AgNCs sont mélangés à la solution de Htrz, puis laissées sous agitation pendant 1 h de façon à favoriser l'échange entre le CTAC et le Htrz. Puis la solution de sel de Fe(II) est ajoutée pour faire croître le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) autour des AgNCs. Les volumes des solutions d'argent, de Fe(II) ainsi que de Htrz utilisés ici sont de 100 µL chacune (sachant que la concentration des AgNCs est de 2,2 g/L), les synthèses sont réalisées en tubes coniques (Eppendorf) de 2 mL. Les concentrations de Fe(II) et de Htrz sont alors ajustées en fonction de la concentration finale souhaitée. Ici nous avons choisi de travailler avec deux concentrations en Fe(II) finale. La première est la même que celle utilisée pour le NCB-C_{1/2,7}T₂₀ c'est-à-dire [Fe(II)_i] = 0,45 mol/L ; la deuxième est plus faible, 0,3 mol/L, car la concentration en AgNCs est plus faible que celle des AuNRs (2,2 g/L au lieu de 3,9 g/L). Le composé étudié ici sera noté AgNC-BC_{1/4} avec Ag faisant référence aux nanocubes d'argent, NC à nanocomposite, B pour BF₄ et C afin de préciser, à nouveau, la concentration de Fe(II) initiale. Nous avons ainsi obtenu les deux nanocomposites présentés en Figure IV.5. Dans un premier temps nous pouvons remarquer que les particules obtenues pour ces deux synthèses ont des tailles différentes. En effet, le AgNC-BC_{1/4} présente des tailles de particules deux fois plus grandes que celles du AgNC-BC_{1/2,7} (autour de 500 et 250 nm respectivement). Cette évolution de la taille en fonction de la concentration en Fe(II) a également été observée pour les nanocomposites Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) ainsi que pour le [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) seul (voir II.2 et II.3). Pour le composé AgNC-BC_{1/2,7} nous remarquons une présence certaine des AgNCs à l'intérieur des particules à CS allant jusqu'à quatre nanocubes d'argent (image du milieu). Au contraire, le composé AgNC-BC_{1/4} ne présente que peu de nanocubes d'argent à l'intérieur des particules de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). Remarquons également la présence d'aggrégations de nanoparticules d'argent, de tels agglomérations sont à éviter car elles peuvent entraîner une modification des propriétés plasmoniques des NPs en question.

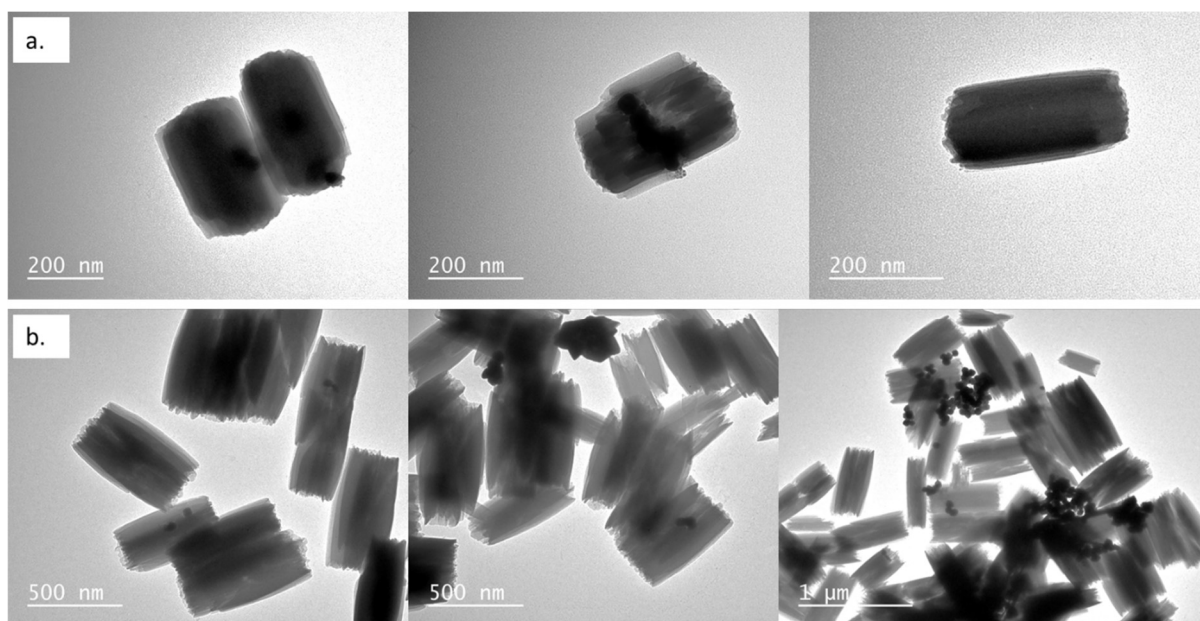


Figure IV.5 : Clichés MET des nanocomposites d'Ag@[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) ; a. le AgNC-BC_{1/2,7} et b. le AgNC-BC_{1/4}.

c. Analyses

Au vu des faibles quantités engagés dans la réaction, la quantité de nanocomposites récupérée après synthèse est très faible. C'est pourquoi les analyses élémentaires et structurales n'ont pas pu être réalisées sur ces composés.

IV.2.2. Conclusion partielle

Ces essais préliminaires sur de possibles architectures faisant varier le cœur de ces nanocomposites est concluante et prometteuse. Il est vrai que des tests et analyses approfondies devront être réalisées mais au vu de ces premiers résultats, il semble tout à fait possible d'implémenter la synthèse de ces nanocomposites à d'autres architectures. Ainsi, le changement de la coquille a été réalisée avec succès lors de la partie III ; reste à présent à explorer plus en avant le changement du cœur de ces nanocomposites. D'autres essais d'enrobage d'un composé à CS par des nanosphères d'or de 10 nm de diamètre, sans ajout de tensioactif, ont été réalisés mais n'ont jusqu'ici pas été concluants. Ceux-ci pourraient mener à terme à une architecture telle que AuNRs@SCO@AuNSs, permettant l'obtention d'un nanocomposite pouvant photocommuter à différentes longueurs d'onde, augmentant ainsi le champ des applications possibles.

IV.2.3. Intégration dans des dispositifs électroniques

Une collaboration avec l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (Groupe Nano-dispositifs) a vu le jour dans le but d'intégrer des matériaux à CS et plus particulièrement ces nouveaux nanocomposites dans des dispositifs électroniques. L'objectif est dans un premier temps de montrer l'effet de la CS sur la constante diélectrique et donc la résistance du dispositif intégrant ces nanoparticules. Il est déjà connu que la constante diélectrique de ces matériaux change pendant le phénomène de conversion de spin^{3,4}, changeant ainsi la résistance. Cette variation de la constante diélectrique va également jouer sur la disposition des charges dans le système et donc sur le niveau de dopage. Intrinsèquement, cela sera traduit par une variation de la résistance du graphène (donc du taux de dopage) sur lequel les particules à CS sont déposées. Ainsi, cela permettrait d'encoder électriquement la fonction de CS.

Pour réaliser ces expériences, des substrats de SiO₂ commerciaux, recouverts d'une monocouche de graphène crû par CVD (Chemical Vapor Deposition : Dépôt chimique en phase vapeur) sont utilisés. Après des premières étapes de nettoyage pour enlever les contaminants organiques, des barres d'Hall en graphène sont modelées par lithographie optique, puis gravées par un plasma à oxygène (Figure IV.6.a). Les substrats sont ensuite recouverts d'une couche de 10 nm de Ti et 40 nm d'Au, par évaporation par canon à électron, formant les électrodes. Ce dépôt suit un schéma précis (Figure IV.6.b) de façon à créer six contacts entre les barres de graphène et les électrodes d'Au. La couche de titane permet une meilleure accroche entre le SiO₂ et l'Au. Enfin, les particules de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) sont déposées par drop casting (dépôt de goutte) sur les substrats.

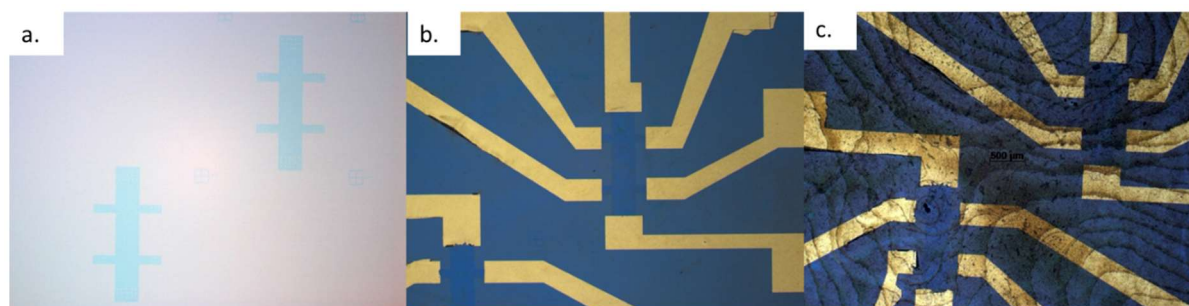


Figure IV.6 : Etapes clés de la préparation des substrats pour les mesures électriques ultérieures : a. barres d'Hall en graphène ; b. électrodes d'Au connectées aux barres de graphène en six points et c. substrats SiO₂/graphène/Au avec dépôt des NPs de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆).

Le substrat est ensuite connecté électriquement à différents sourcemètres par « bonding » (connexion) puis inséré dans un cryostat pour pouvoir contrôler la température. Les premiers tests réalisés sur ces substrats SiO₂/graphène/Au/[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) sont des mesures de résistance en fonction de la température afin de vérifier l'existence de l'hystérèse thermique. Cela permet de vérifier que les NPs de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) n'ont pas été endommagées lors du dépôt ou au contact du substrat. Ainsi, la Figure IV.7 révèle trois cycles d'hystérèse dont le premier montre une T_{1/2↑} plus haute en température que les transitions suivantes, ce qui est caractéristique des composés à base de Fe(II)-

triazole. Le troisième cycle stabilisé indique une $T_{1/2\uparrow} = 270$ K et $T_{1/2\downarrow} = 250$ K ce qui correspond aux valeurs de CS du composé $P-C_1T_{80}$.

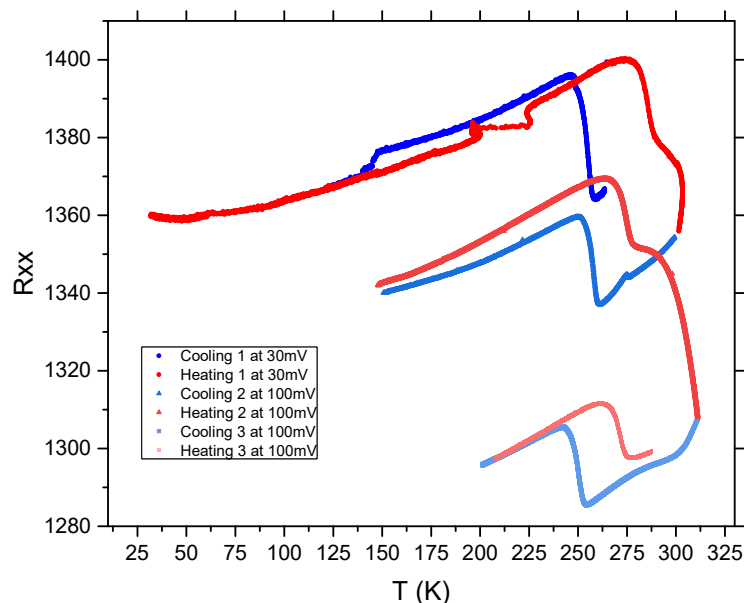


Figure IV.7 : Mesures de la résistance du système en connexion source-drain en fonction de la température.

Par la suite, des mesures d'effet Hall permettant de connaître le niveau de dopage du système ont été réalisées. Ces mesures sont présentées sur la Figure IV.8 et révèlent une variation du taux de dopage de l'ordre de 10 % qui correspond donc à une variation de la constante diélectrique d'environ 10 % également, ces deux caractéristiques variant de la même façon.

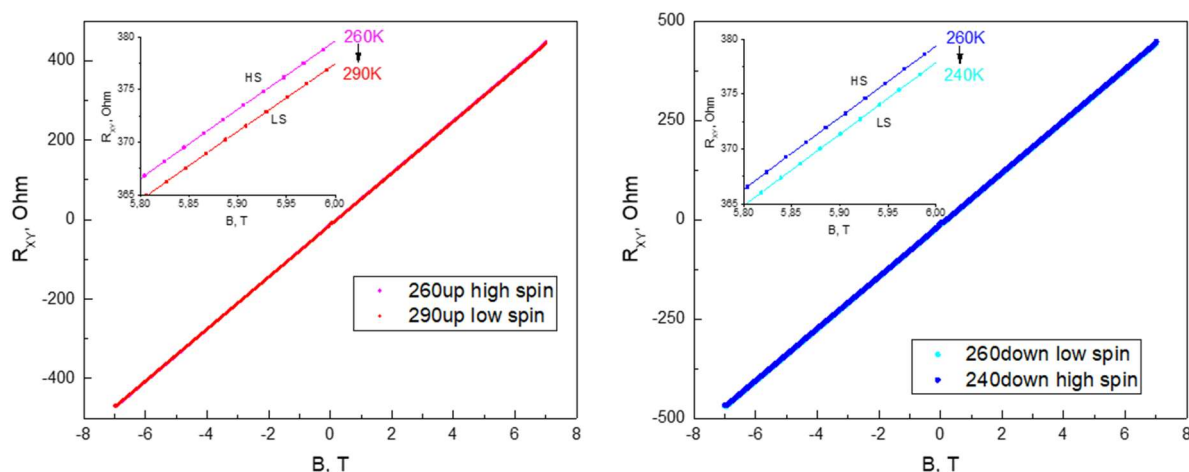


Figure IV.8 : Mesures de l'effet Hall en fonction du champ magnétique (de -7 T à +7 T) dans l'état HS et BS avant et après la CS.

Pour conclure, ces dispositifs sont très prometteurs mais nécessitent une étude plus approfondie (voir thèse de N. Konstantinov, en cours). Les objectifs futurs seront notamment de mesurer la variation de la constante diélectrique résolue en temps avec une précision à la nanoseconde.

IV.2.4. Vers des caractérisations à la pointe de la technologie

Ces matériaux à CS et plus spécifiquement ces nanocomposites Au@SCO sont également très intéressants du point de vue de la caractérisation. En effet, le changement des propriétés magnétiques de ce matériau induisant des changements structuraux et mécaniques, notamment une variation de volume de l'ordre de 10 %, amène à des challenges, tout particulièrement du point de vue de l'observation de ces variations. Cela adresse alors la possibilité de caractériser ces changements par microscopie haute résolution. Néanmoins, afin de faire évoluer les nanoparticules Au@SCO d'un état BS vers un état HS (ou inversement), il est nécessaire d'avoir un microscope permettant de travailler en température et doté d'un laser résolu en énergie afin de pouvoir irradier les nanoparticules et enfin d'observer leurs changements. De plus, une résolution temporelle serait tout particulièrement intéressante pour pouvoir avoir une idée du temps de photocommutation réelle à l'échelle de la NP. Cette problématique a été adressée au département de Microscopie de l'IPCMS et fait actuellement l'objet d'une demande de financement. Ainsi, des observations au microscope électronique à transmission, résolues en temps et en énergie, pourraient être possibles grâce au UTEM développé à l'IPCMS, et corrélées à des mesures optiques résolues en temps sur particules uniques au LOMA.

Bibliographie

- ¹ Q. Ruan, L. Shao, Y. Shu, J. Wang and H. Wu, *Adv. Opt. Mater.* **2**, 65 (2014).
- ² M. Bronchy, J.-C. Souriau, J.-M. Heintz, C. Feautrier, D. Henry, E. Duguet, L. Mendizabal, G. Simon, M. treguer-Delapierre, *2020 IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)*, Tønsberg, Vestfold, Norway, 1-5 (2020)
- ³ J. Dugay, M. Giménez-Marqués, T. Kozlova, H.W. Zandbergen, E. Coronado and H.S.J. Van Der Zant, *Adv. Mater.* **27**, 1288 (2015).
- ⁴ A. Iazzolino, G. Galle, J. Degert, J.F. Létard and E. Freysz, *Chem. Phys. Lett.* **641**, 14 (2015).



Annexes



Annexe 1 : Appareillage

1. MET (Microscopie Electronique à transmission)

La technique de caractérisation principale pour observer les particules à conversion de spin synthétisées au cours de cette thèse a été la microscopie électronique à transmission. Tous les lots de particules ont été observés par MET afin de déterminer la morphologie et la taille des particules. Deux types de microscopes électroniques en transmission ont été utilisés pour ce travail de thèse : conventionnel et haute résolution.

○ *Microscope conventionnel :*

Le microscope utilisé est un JEOL JEM-1400+. Les principaux éléments sont les suivants : un canon à électrons (un filament de monocristal de LaB6), des lentilles magnétiques (projetent l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent), et un système de détecteur d'électrons. Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10^{-7} mbar pour le détecteur CDD à 10^{-10} mbar pour la source d'électrons. Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 60 kV, spot = 2, bias = 6,6 (133 μ A), diaphragme condenseur = 70 / 120 μ m, diaphragme de sélection d'aire ouvert. La résolution théorique de l'appareil est 3,1 Å.

○ *Microscope haute résolution*

Le microscope utilisé est un JEOL 2200FS (canon à émission de champ (pointe FEG)). Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 200 kV, G max = 1.5 M. La résolution théorique 0,9 Å. Ce microscope permet de travailler en modes STEM, EDS, diffraction des électrons et EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons). Les cartographies chimiques ont été obtenues en mode STEM. (Clichés réalisés par S. Buffière (ICMCB)).

2. MEB (Microscopie Electronique à Balayage)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisée afin de fournir des informations supplémentaires sur la morphologie, notamment en trois dimensions, et l'état de surface des particules. Les clichés MEB ont été effectués par S. Buffière (ICMCB) sur deux types de microscopes électroniques à balayage, conventionnel et haute résolution :

○ *MEB conventionnel*

Le MEB conventionnel JEOL (filament de tungstène) a été utilisé pour réaliser les différents clichés. Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 10 kV, WD (distance de travail) = 15 mm, diaphragme 3, courant de sonde = 1.10^{-9} A, grandissement 1000, 5000, 10000, 20000 et 50000.

○ *MEB haute résolution*

Le MEB haute résolution utilisé est le JEOL 6700F (canon à émission de champ (pointe FEG)). Les conditions expérimentales sont les suivantes : tension = 5kV, WD (distance de travail) = 6 mm,

diaphragme 4, courant de sonde = 7 A, grandissement 500, 2000, 5000, 10000, 20000, 50000 et 100000, résolution théorique = 1,1 nm.

3. ICP (Inductively Coupled Plasma ou Torche à Plasma)

L'ICP est une méthode d'analyse chimique permettant de doser de nombreux éléments. Les analyses ont été effectuées sur un analyseur Varian 720-ES.

Pour cette analyse, l'échantillon (prise d'essai de l'ordre de 1,5 à 8 mg) est pesé de façon précise. 3 mL d'acide nitrique HNO_3 65 % sont ensuite ajoutés afin de dissoudre complètement le produit. La solution est transférée dans une fiole jaugée de 50 ou 100 mL et complétée avec de l'eau déminéralisée. Un calibrage adapté de l'appareil est réalisé avec 3 étalons + 1 blanc en fonction de la concentration en élément à analyser. De nombreux métaux peuvent être analysés, ainsi que des éléments légers tels que B ou le K. La gamme d'analyse de l'appareil va de ~ 30 ppb à 100 ppm.

○ *Fonctionnement de l'appareil*

La solution est injectée dans l'appareil vers une chambre de nébulisation par un nébuliseur. Un aérosol (mélange de gaz et de gouttes) est formé sous une pression d'argon de 0,7 bar. Les gouttes se subdivisent en gouttelettes en entrant en collision avec la paroi de la chambre. Ce même aérosol, finement divisé, est envoyé vers une torche à plasma. Sous induction d'un champ magnétique, les éléments sont ionisés, excités. L'excès d'énergie est libéré sous forme de photons, qui seront caractéristiques d'un élément donné, à une longueur d'onde donnée. La lumière émise par le plasma est alors analysée par un réseau polychromatique. L'intensité de l'élément recherché est alors comparée à la gamme d'étalon préalablement préparée pour l'élément considéré.

4. CHNF

Les analyses élémentaires C, H, N, F ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEATM1112. L'échantillon (1 à 2 mg), pesé à l'aide d'une microbalance Mettler Toledo MX5, est conditionné minutieusement dans les capsules d'étain. Pour chaque produit, deux prises d'essai sont préparées. Les échantillons sont ensuite placés dans un four d'oxydation/réduction à 900 °C. La réaction de l'oxygène avec les capsules d'étain à haute température génère une réaction exothermique qui élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température élevée, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaires C, H et N. Ces mêmes gaz subissent plusieurs réductions. Ils sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne, et finalement décelés par un détecteur de conductivité thermique hautement sensible utilisé pour calculer la composition de l'échantillon analysé.

5. DRX (Diffraction des Rayons-X)

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre en porte-échantillon ont été réalisés par E. Lebraud (ICMCB) à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro. Les diffractogrammes sur capillaires sont réalisés à l'aide d'un PANalytical X'Pert³ Powder. Le domaine angulaire s'étend de 8 à 80 ° en θ avec un pas de 0,017 ° et une acquisition de 1 ou 10 secondes. Les diffractogrammes ont été dépouillés à l'aide du logiciel Jana par M. Marchivie. Les diffractogrammes sur poudre réalisés en rayonnement monochromatique cuivre $K\alpha_1$ ont été enregistrés sur un PANalytical Empyrean.

Deux lois principales permettent l'exploitation d'un diffractogramme ; la loi de Bragg et la loi de Scherrer. La première permet d'indexer les raies en 2θ (angle de diffraction), la seconde nous donne la taille moyenne des domaines cohérents à partir des largeurs intégrales des raies.

La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistants :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques, appelée distance réticulaire, θ l'angle de diffraction complémentaire à l'angle d'incidence, n l'ordre d'interférence (entier naturel) et λ la longueur d'onde du rayonnement.

La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille L , le pic obtenu n'est donc pas un pic de Dirac à un θ précis, mais un pic de la largeur intégrale β centré en θ .

$$\beta(rad) = \frac{\lambda}{<L>} \cdot \cos\theta$$

Largeur intégrale : largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré.

Domaine cohérent : à ne pas confondre avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule peut contenir un ou plusieurs domaines. $<L>$ est la valeur moyenne de la taille apparente de la particule. Si cette particule est assimilée à une sphère, alors le diamètre de la sphère est :

$$D = \frac{4 <L>}{3}.$$

6. Magnétomètre à SQUID

Les propriétés magnétiques ont été enregistrées à l'aide des magnétomètres à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S et MPMS-7XL (Figure A.1). Les mesures peuvent être effectuées entre 1,7 K et 395 K pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à 5 T (7T pour le 7 XL).

Le contact thermique entre l'échantillon et le réservoir d'hélium se fait au moyen du gaz d'échange (hélium) qui circule dans le compartiment de l'échantillon. Les températures inférieures à 4,2 K sont atteintes grâce à un dispositif de pompage du réservoir d'hélium.

L'échantillon (quelques mg) est conditionné dans un sachet en polypropylène fermé à l'aide d'une scelleuse. Celui-ci est ensuite placé à l'intérieur d'une paille, fixée à l'extrémité de la canne porte-échantillon.

Figure A.1 : Consoles de contrôle des magnétomètres SQUID MPMS-5S (à droite) et MPMS-7XL (à gauche). Boîtier laser multi-longueurs d'onde LaserLabs2 avec son ordinateur de contrôle



7. Photomagnétisme

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide de l'appareillage SQUID couplé à une diode laser qui émet à 830 nm (ainsi qu'à 405 ; 532 ; 650 et 980 nm). La canne de mesure du SQUID a été modifiée pour permettre le passage d'une fibre optique et à l'extrémité est fixée une paille contenant l'échantillon (Figure A.2). Le composé est déposé en fine couche (la quantité de produit est estimée autour de 0,3 mg) sur un support horizontal à l'intérieur de la paille. Cette technique de préparation de l'échantillon permet de minimiser les effets d'absorption. Par contre le peu de matière présente nécessite l'utilisation d'un champ magnétique important (2 T dans notre cas).

L'intensité de l'irradiation est établie autour de 15 mW/cm². Le choix de la longueur d'onde d'irradiation nécessite la connaissance du spectre d'absorption du composé.

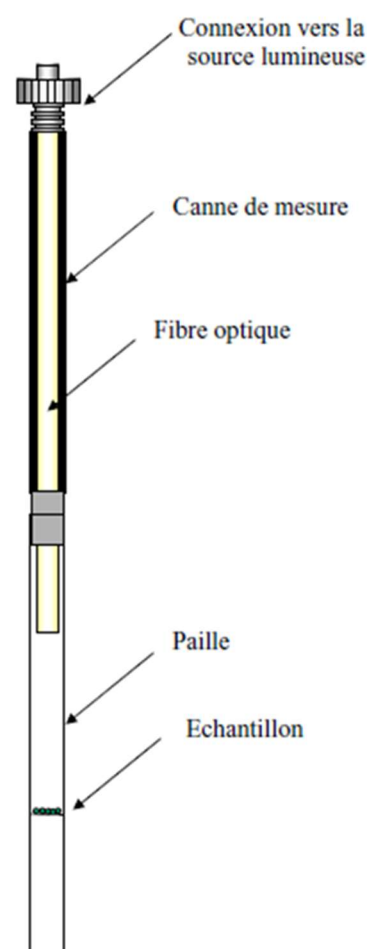


Figure A.2 : Dispositif d'irradiation dans la cavité du SQUID.

8. VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Le principe du magnétomètre vibrant ou VSM (Vibrating Sample Magnetometer) repose sur une méthode de flux qui consiste à mesurer le flux induit F dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (axe z) à une fréquence f un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ est obtenue à partir du théorème de réciprocité :

$$F = \frac{B}{I} \mu$$

où B est le champ magnétique qui serait produit par un courant fictif I circulant dans les bobines de détection.

Le magnétomètre vibrant utilisé pour cette étude est le MicroSense EZ7 (Figure A.3) qui a une sensibilité de 10^{-5} emu. Il permet d'aller de 90 K à 1000 K pour un champ inférieur ou égale à 1,8 T.



Figure A.3: Magnétomètre à échantillon vibrant MicroSense EZ7 : console électronique et ordinateur de contrôle (à gauche), électroaimant (à droite).

Au cours de cette étude, nous avons rencontré quelques soucis quant à la mesure de nos échantillons avec le VSM. En effet, le contrôle de la température s'est avéré compliqué pour certains échantillons rendant les mesures très bruitées. Nous avons pu remesurer tous les échantillons suite à ce type de problèmes excepté le $\text{Br-C}_{1/5}\text{T}_{50}$.

De plus, la préparation des échantillons peut avoir un réel impact sur les résultats obtenus en termes de moment magnétique. En effet, la géométrie des échantillons mesurés doit être la plus proche possible d'une sphère, la calibration de l'appareil étant faite avec une sphère de Ni. Par conséquent, les variations observées pour le composé $\text{Br-C}_{1/2}\text{T}_{80}$ peuvent provenir de ces différences de géométrie entre la sphère et l'échantillon mesuré.

9. Spectroscopie UV-visible

Les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceaux Varian Cary 5000. Cet appareil permet l'acquisition de spectres d'absorption de l'UV au proche IR (de 175 à 3300 nm). Les mesures sont effectuées en solution.

10. Spectroscopie UV-visible sous irradiation (LOMA)

Toutes les caractérisations optiques ont été réalisées au LOMA (Laboratoire Ondes et Matières d'Aquitaine) dans le cadre d'une collaboration et plus particulièrement par Ngoc Minh Tran sous la tutelle d'Eric Freysz. Les commutations thermo-induites ont été enregistrées par spectroscopie UV-Visible en transmission grâce au montage présenté en Figure A.4.

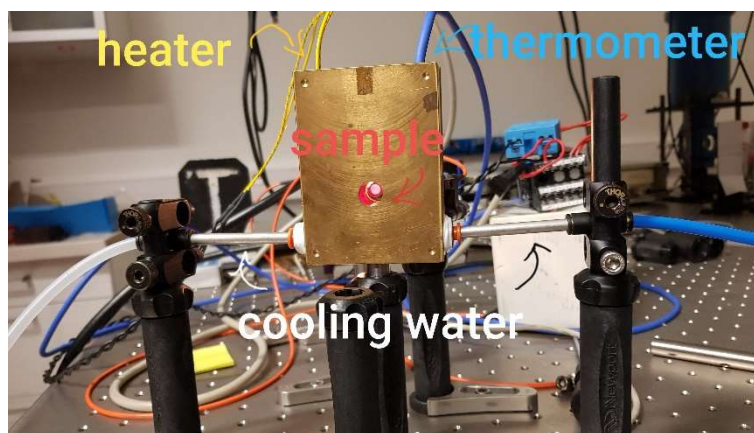


Figure A.4: Photo du montage de spectroscopie UV-Visible en transmission utilisé pour mesurer la réponse en photocommutation des composés par spectroscopie sous irradiation.

Annexe 2 : Analyses élémentaires

1. Partie 2

○ CHNF / ICP

Composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	% B	Libellé
C₂T₀	*	*	*	9,83	*	GCMP169
C₁T₀	19,09	2,41	32,53	12,98	3,50	GCMP142
C_{1/8}T₀	17,45	2,97	22,32	8,55	*	GCMP123
C₂T₂₀	*	*	*	13,27	4,31	GCMP89
C₁T₂₀	*	*	*	13,72	3,81	GCMP73
C_{1/2}T₂₀	*	*	*	14,41	3,86	GCMP74
C_{1/3}T₂₀	*	*	*	14,31	3,68	GCMP75
C_{1/4}T₂₀	*	*	*	14,55	3,79	GCMP76
C_{1/6}T₂₀	*	*	*	14,87	3,87	GCMP77
C_{1/8}T₂₀	Quantité trop faible					GCMP78
C₂T₅₀	*	*	*	11,63	*	GCMP170
C₁T₅₀	19,3	2,4	33,2	15,32	3,04	GCMP110
MC₁T₅₀	20,44	2,44	32,51	7,96	1,80	GCMP45 (micellaire)
C_{1/2}T₅₀	*	*	*	13,12	3,20	GCMP143
C_{1/3}T₅₀	*	*	*	12,19	3,02	GCMP145
C₂T₈₀	*	*	*	12,69	*	GCMP168
C₁T₈₀	19,48	2,30	32,95	13,82	3,09	GCMP124
Calculé	20,66	2,31	36,14	16,01	3,10	

* : Nous avons rencontré des problèmes lors des analyses CHNF et ICP de ces composés, rendant les valeurs erronées.

Nanocomposites $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	% B	% Au	Libellé
NCB-C₂T₂₀				13,45	3,23	0,53	GCMP88
NCB-C_{1/1,3}T₂₀	19,01	2,32	32,80	14,36	2,93	0,81	GCMP131
NCB-C_{1/2}T₂₀				15,73	4,12	0,48	GCMP46b
NCB-C_{1/2,7}T₂₀				11,36	3,23	1,2	GCMP87
Calculé	20,66	2,31	36,14	16,01	3,10	/	

Trop peu de composés ont été obtenu pour les échantillons NCB-C₂T₂₀, NCB-C_{1/2}T₂₀ et NCB-C_{1/2,7}T₂₀, les analyses CHNF n'ont donc pas été réalisées.

2. Partie 3

○ Chapitre III.2 : CHNF / ICP

Composés de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	Libellé
Br-C₁T₂₀	13,98	3,09	31,81	11,36	GCFL06
Br-C_{1/2}T₂₀	14,14	3,03	32,17	11,07	GCFL09
Br-C_{1/4}T₂₀	14,05	3,16	31,94	11,07	GCFL10
Br-C_{1/8}T₂₀	14,03	3,09	31,49	11,18	GCFL22
Br-C₁T₅₀	14,18	3,10	32,27	11,24	GCFL08
Br-C_{1/2}T₅₀	14,26	3,09	32,11	11,05	GCFL11
Br-C_{1/4}T₅₀	14,21	3,04	31,79	11,08	GCFL16
Br-C_{1/8}T₅₀	14,15	3,06	32,06		GCFL24
Br-C₁T₈₀	14,19	3,07	32,29	11,16	GCFL14
Br-C_{1/2}T₈₀	Aucune poudre récupérée après synthèse				GCFL13
Br-C_{1/4}T₈₀	14,11	3,13	31,57	11,10	GCFL17
Br-C_{1/8}T₈₀ Calculé Expérimental	Pas assez d'échantillon				GCFL23
Calculé	14,30	3,21	32,21	10,90	

○ Chapitre III.3 : CHNF/ICP

Composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	% P	% K	% S	Libellé
P-C₁T₈₀	17,42	2,12	28,64	12,70	7,11	0,03	0,4	GCMP34
P-C_{3,2}T₈₀	*	*	*	12,47	6,73	0,4	0,81	GCMP96
P-C_{3,2}T₀	*	*	*	9,86	6,85	1,10	0,80	GCMP97
Calculé	17,71	1,98	30,97	13,72	7,60	0	0	

* : Nous avons rencontré des problèmes lors des analyses CHNF de ces composés, rendant les valeurs erronées.

Les analyses CHNF et ICP des nanocomposites $\text{Au}@[Fe(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ n'ont pas été effectuées au vu de la faible quantité d'échantillon obtenue.

○ Chapitre III.4 : CHNF/ ICP

Composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	% P	% B	% K	% S	Libellé
$\text{P}_{0,25}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$									
Calculé	19,83	2,22	34,64	15,37	2,10	2,20	0	0	GCMP94
Expérimental	*	*	*	17,18	3,45	*	0,4	0,2	
$\text{P}_{0,5}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$									
Calculé	19,06	2,13	33,36	14,80	4,10	1,43	0	0	GCMP47
Expérimental	18,34	2,19	30,97	13,09	2,71	*	0,36	0	
$\text{P}_{0,5}\text{T}_{0}\text{t}_{15}$									
Expérimental	17,07	2,20	28,80	12,78	3,06	*	0,40	0,39	GCMP127
$\text{P}_{0,5}\text{T}_{110}\text{t}_{15}$									
Expérimental	17,11	2,05	26,20	13,19	2,75	*	0,46	0,14	GCMP115
$\text{P}_{0,6}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$									
Calculé	18,8	2,10	32,85	14,55	4,84	1,13	0	0	GCMP61
Expérimental	17,73	2,16	30,72	12,93	3,64	*	0,44	0,18	
$\text{P}_{0,75}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$									
Calculé	18,36	2,05	32,12	14,23	5,90	0,69	0	0	GCMP52
Expérimental	17,13	2,06	28,32	12,44	4,79	*	0,55	0	
$\text{P}_{0,9}\text{T}_{80}\text{t}_{15}$									
Calculé	17,96	1,99	31,4	13,92	6,95	0,27	0	0	GCMP98
Expérimental	*	*	*	11,96	6,85	*	0,87	0,33	

* : Nous avons rencontré des problèmes lors des analyses CHNF de ces composés, rendant les valeurs erronées. De plus, des problèmes lors des analyses ICP n'ont pas rendu possible la quantification du B.

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ synthétisé en condition d'encapsulation.

Nom de l'échantillon	Fe	P	K	S	Libellé
$\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$					
Calculé	14,80	4,10	0	0	GCMP136b
Expérimental	14,59	2,79	0,20	0,16	

Seul le composé $\text{P}_{0,5}\text{C}_{0,105}\text{t}_5$ a été analysé. De plus, des problèmes lors des analyses ICP n'ont pas rendu possible la quantification du B. Les analyses CHNF des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)_x(\text{BF}_4)_{1-x}$ synthétisés en condition d'encapsulation ainsi que celles des composés

Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)_x(BF₄)_{1-x} n'ont pas été réalisées du fait de la faible quantité de produit obtenu excepté pour le NC-P_{0,5}C_{0,105}t₁₅ et le NC-P_{0,5}C_{0,084}t₆₀.

Nanocomposites Au@[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)_x(BF₄)_{1-x}

Nom de l'échantillon	% C	% H	% N	% Fe	% P	% B	% Au	% K	% S	Libellé
NC-P _{0,5} C _{0,105} t ₁₅										
Calculé	19,06	2,13	33,36	14,80	4,10	*		0	0	GCMP112b
Expérimental	17,99	2,17	29,29	15,48	1,78		1,25	0,20	0,12	
NC-P _{0,5} C _{0,084} t ₆₀										
Expérimental	17,11	2,06	26,24	12,29	2,47	*	1,43	0,02	0,30	GCMP114a

De plus, des problèmes lors des analyses ICP n'ont pas rendu possible la quantification du B.

○ Chapitre III.5 : CHNF / ICP

[Zn_xFe_{1-x}(Htrz)₂(trz)](BF₄) et Au@[Zn_xFe_{1-x}(Htrz)₂(trz)](BF₄)

Nom de l'échantillon	C	H	N	Fe	Zn	B	Au	Libellé
[Zn _{0,5} Fe _{0,5} (Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)								
Calculé	20,38	2,26	35,7	7,83	9,24	3,06	/	GCMP161
Expérimental	*	*	*	6,99	10,72	2,89		
[Zn(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)								
Calculé	20,11	2,23	35,2	/	18,24	3,02	/	GCMP160
Expérimental	*	*	*		13,68	3,22		
Au@[Zn _{0,5} Fe _{0,5} (Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)								
Calculé	20,38	2,26	35,7	7,83	9,24	3,06	/	GCMP164
Expérimental	*	*	*	5,19	8,10	3,89	0,80	

* : Nous avons rencontré des problèmes lors des analyses CHNF de ces composés, rendant les valeurs erronées.

Annexe 3 : Analyses structurales, morphologiques et magnétiques de la Partie 2

1. Analyses structurales

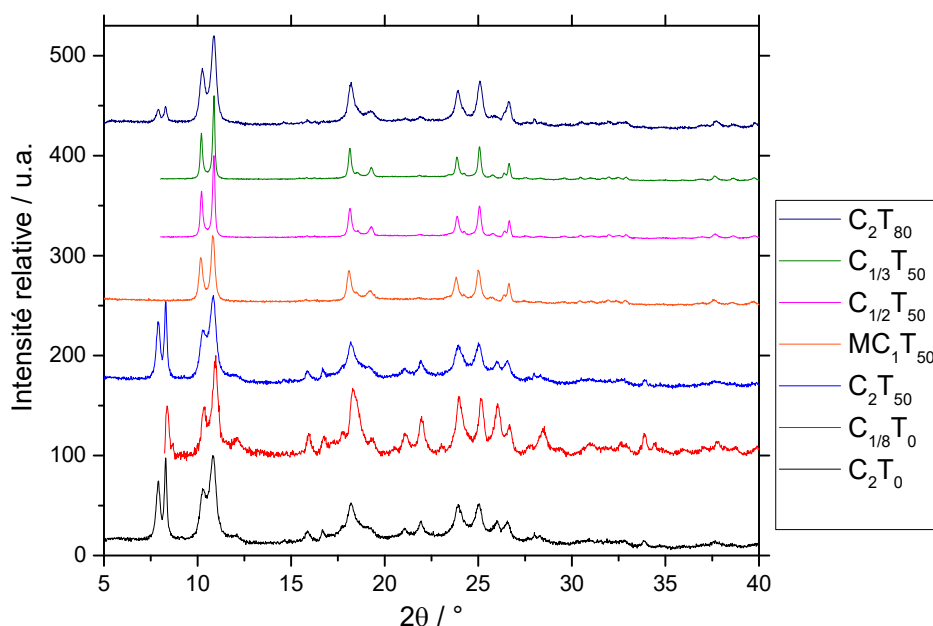


Figure A.5 : Diffractogrammes des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$; le C_2T_0 en noir ; le $\text{C}_{1/8}\text{T}_0$ en rouge ; le C_2T_{50} en bleu ; le MC_1T_{50} en orange ; le $\text{C}_{1/2}\text{T}_{50}$ en rose ; le $\text{C}_{1/3}\text{T}_{50}$ en vert et le C_2T_{80} en bleu marine.

2. Analyses morphologiques

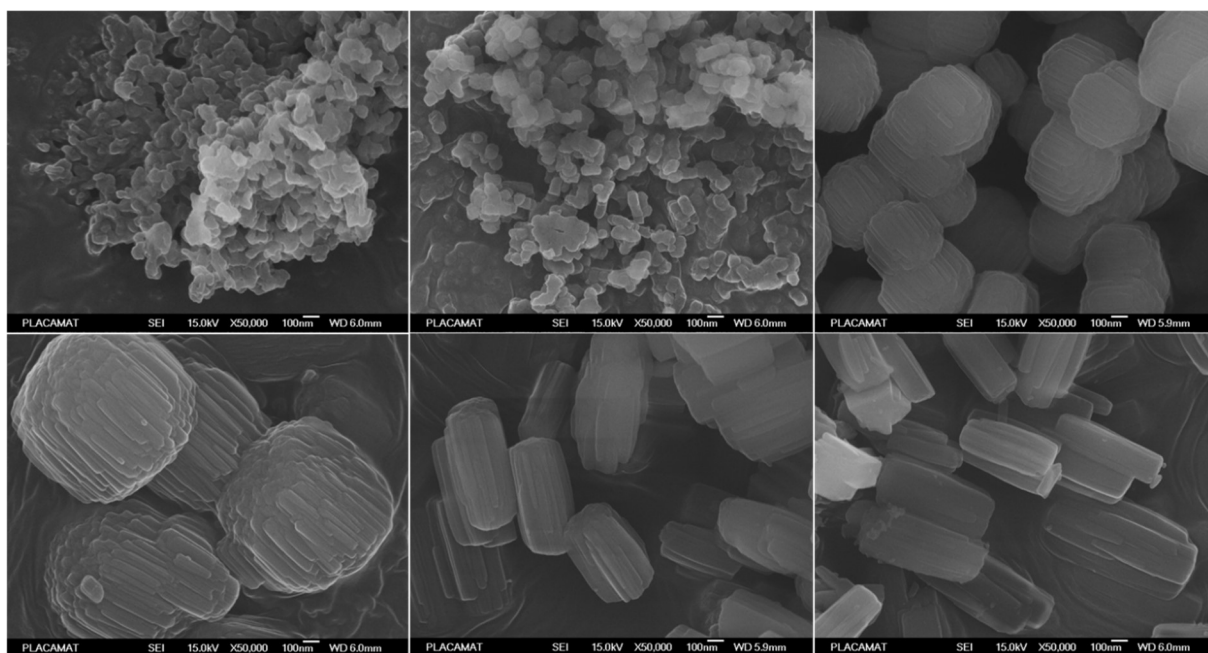


Figure A.6 : Clichés MEB haute résolution des composés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pour un grandissement de 50 000. Dans l'ordre : C_1T_{20} ; $\text{C}_{1/2}\text{T}_{20}$; $\text{C}_{1/3}\text{T}_{20}$; $\text{C}_{1/4}\text{T}_{20}$; $\text{C}_{1/6}\text{T}_{20}$ et $\text{C}_{1/8}\text{T}_{20}$.

3. Analyses magnétiques

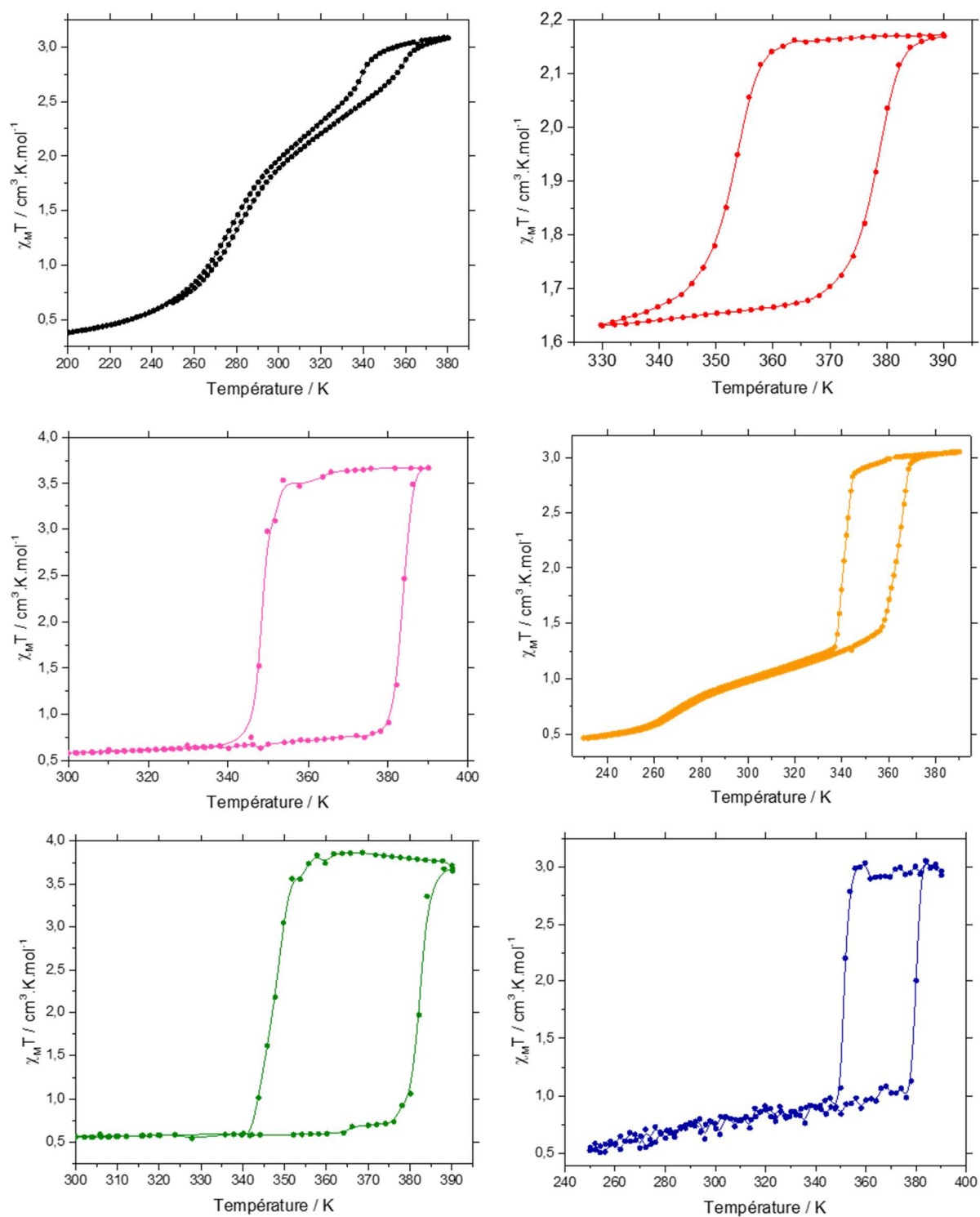


Figure A.7: Mesures magnétiques réalisées au SQUID pour les composés $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ C_2T_0 en noir ; le $\text{C}_{1/8}\text{T}_0$ en rouge ; le C_{250} en orange ; le $\text{C}_{1/2}\text{T}_{50}$ en rose ; le $\text{C}_{1/3}\text{T}_{50}$ en vert et le C_{280} en bleu marine.

Annexe 4 : Analyses de taille

1. AuNRs

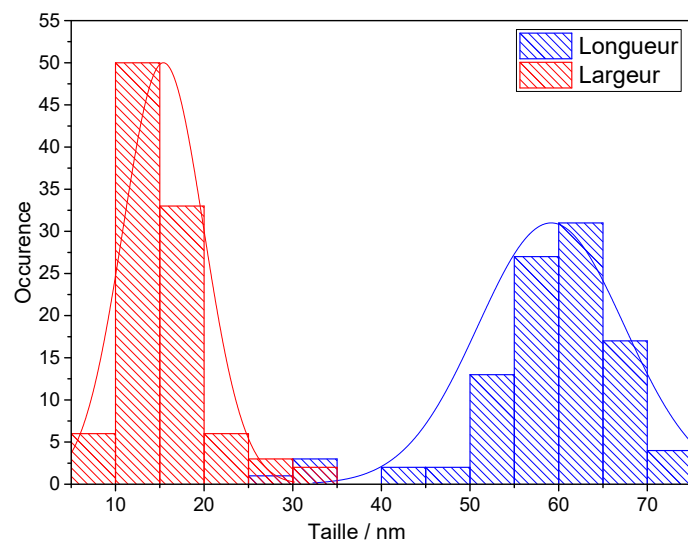


Figure A.8: Histogramme des tailles des AuNRs synthétisés, longueur en bleu et largeur en rouge.

2. $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ – synthèse micellaire – phase 1a

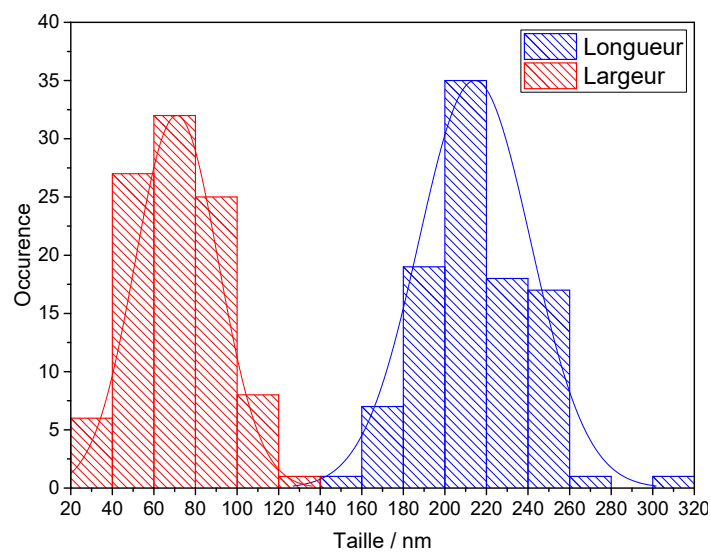


Figure A.9 : Histogramme de taille du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$: MC₁T₅₀.

3. Nanocomposites $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

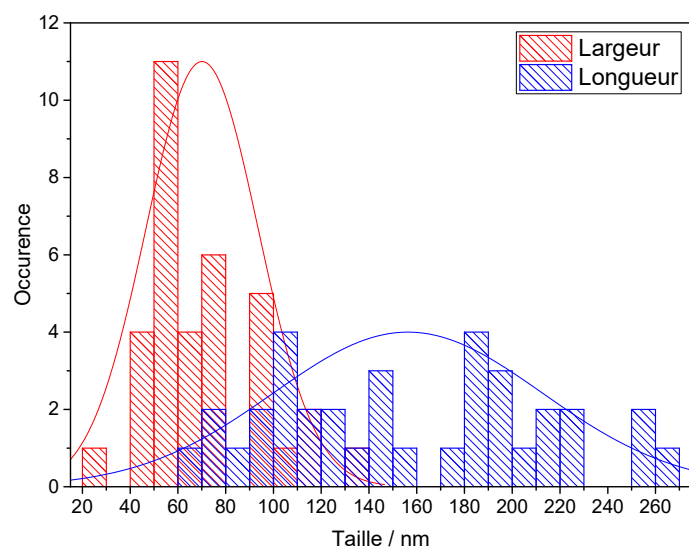


Figure A.10: Histogramme de taille du composé $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$: $\text{NCB-C}_2\text{T}_{20}$.

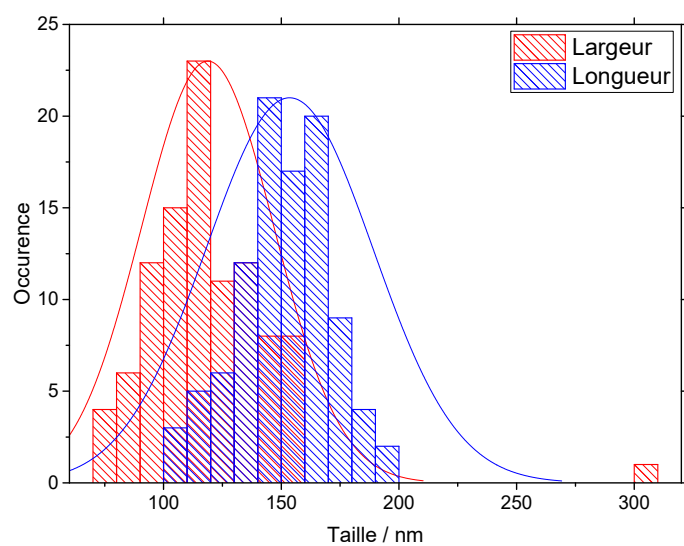


Figure A.11 : Histogramme de taille du composé $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$: $\text{NCB-C}_{1/1,3}\text{T}_{20}$

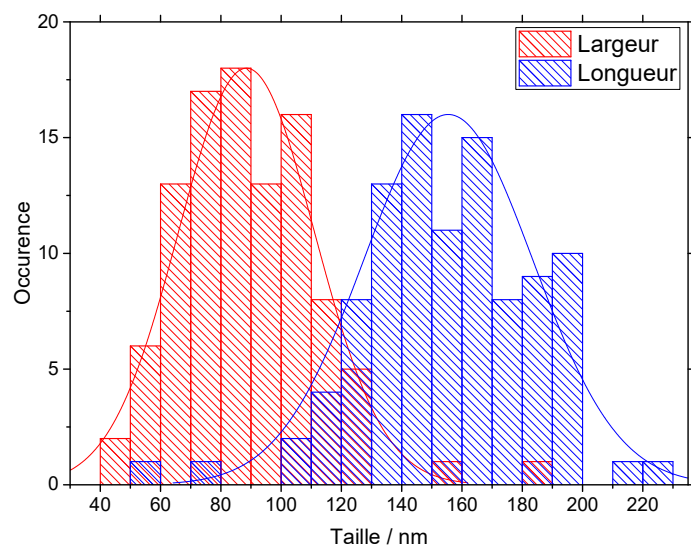


Figure A.12 : Histogramme de taille du composé $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$: $\text{NCB-C}_{1/2}\text{T}_{20}$.

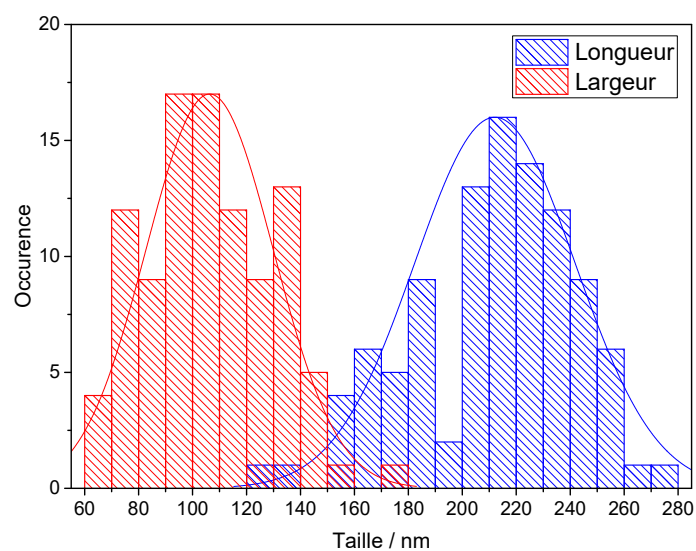


Figure A.13 : Histogramme de taille du composé $\text{Au@[Fe(Htrz)}_2\text{(trz)](BF}_4\text{)}$: $\text{NCB-C}_{1/2,7}\text{T}_{20}$.

4. $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

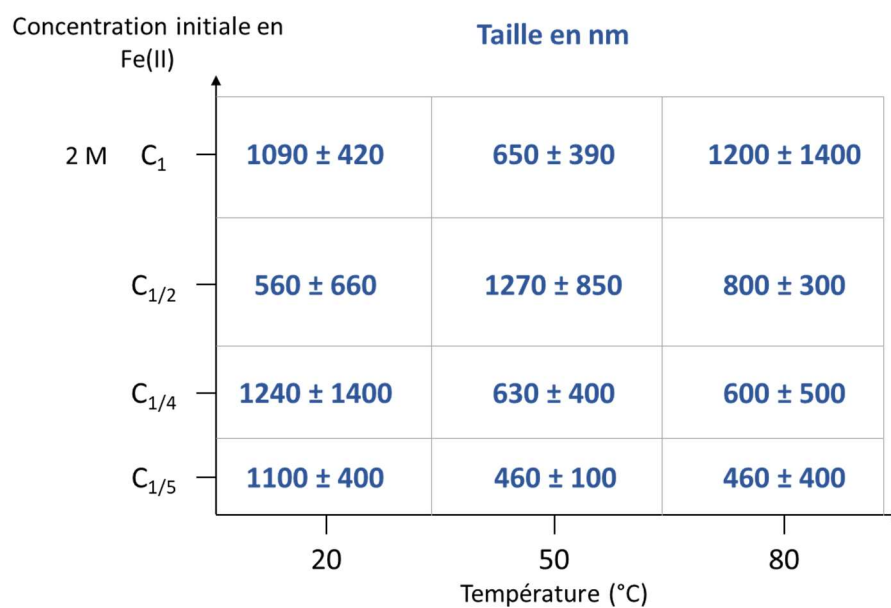


Figure A.14 : Analyse de tailles des composés de $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ synthétisés, leur longueur moyenne ainsi que leur déviation standard.

Annexe 5 : Protocole de synthèse

1. Nanosphères d'or

La synthèse en croissance ensemencée des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre développée par Wu et coll. est réalisée en 4 étapes¹. Tout d'abord, une attention particulière doit être portée sur la verrerie utilisée. En effet, une verrerie parfaitement propre et sèche, de préférence neuve, doit être utilisée, de façon à éviter tout point de nucléation extérieur à la synthèse qui serait dû à d'éventuels défauts présents sur la verrerie. Pour la synthèse, nous devons d'abord préparer une solution de germes d'or. Pour cela, 250 μL de HAuCl_4 à 10 mM sont ajoutés à 9,75 mL de CTAB à 0,1 M dans un ballon de 20 mL sous agitation à température ambiante. Puis 600 μL d'une solution glacée de NaBH_4 à 10 mM sont rapidement injectés. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 3 h à température ambiante. La solution obtenue est de couleur marron. La seconde étape consiste à former les AuNPs de 24 nm qui vont servir de germes de croissance pour former des NSs d'environ 50 nm de diamètre. Ainsi, 9,75 mL de CTAB à 0,1 M sont agités à température ambiante en présence de 4 mL de HAuCl_4 à 10 mM, 15 mL d'une solution d'acide ascorbique à 0,1 M et 120 μL des germes d'or préalablement préparés. Après avoir laissé réagir toute la nuit à température ambiante, la solution est centrifugée 2 fois. Le premier lavage est réalisé à 13 000 rcf pendant 15 minutes puis le second à 10 000 rcf pendant 10 min. Les deux lavages sont effectués à l'eau ultra-pure pour enlever l'excès de CTAB. Les précipités sont ensuite redispersés dans l'eau ultra-pure de façon à ce que la concentration soit proche de 10^{15} part/L. Les AuNSs de 24 nm de diamètre sont ainsi formées. Ensuite, nous devons réaliser l'étape de croissance à environ 50 nm de diamètre. Pour cela, une étape intermédiaire de développement de nanopolyèdre est nécessaire. 40 mL de la solution de AuNSs de 24 nm de diamètre sont mélangés à 300 mL d'une solution de CTAC (chlorure de céthyltriméthylammonium) à 25 mM dans un ballon de 500 mL, suivi par l'addition d'acide ascorbique (7,5 mL à 0,1 M) et de HAuCl_4 (15 mL à 10 mM). Le tout est ensuite porté à 45 °C à l'aide d'un bain-marie et de papier aluminium et laisser ainsi pendant 3 h. Les nanopolyèdres d'or ainsi obtenus sont ensuite centrifugés à 3 000 rcf, 2 fois, et lavés avec de l'eau chaude (> 45 °C) puis redispersés dans 300 mL de CTAB chaud à 0,02 M (> 45 °C). Finalement, 2 mL de HAuCl_4 à 10 mM sont ajoutés aux nanopolyèdres résultants. La solution est chauffée à 45 °C pendant 2 h, centrifugée 2 fois (1^{er} lavage : 5 000 rcf, 15 min ; 2nd lavage : 3 000 rcf, 15 min) puis redispersée dans l'eau pour le stockage. Ainsi, des AuNSs de 50 à 54 nm ont été synthétisées.

2. Nanocubes d'argent

Cette synthèse a été adaptée du protocole établi par Lin et coll¹ et consiste à préparer une solution de germes d'argent dans un ballon de 50 mL stabilisé à 30 °C dans un bain d'huile. Tout d'abord, nous préparons 10 mL de solution à 0,5 M de CTAC sous agitation magnétique (avec un agitateur magnétique en téflon). Après 10 min d'agitation, 25 μL d'une solution d' AgNO_3 à 0,1 M sont ajoutés et laissés sous

agitation pendant 5 min. Ensuite, 0,45 mL d'une solution glacée de NaBH_4 à 0,08 M est rapidement injecté dans la réaction. Le tout est ensuite laissé sous agitation magnétique pendant 1 h à 30 °C pour décomposer l'excès de NaBH_4 par l'eau. La solution de germes d'argent est ensuite utilisée pour la croissance des AgNCs. Pour cette étape, deux ballons de 100 mL sont préparés avec 43 et 39,5 mL d'eau déionisée immergés dans un bain d'huile stabilisé à 60 °C sous agitation magnétique. 200 mg de CTAC sont ensuite ajoutés dans chaque ballon. Ces ballons correspondent, respectivement, aux réactions de croissance des AgNCs de 35 et 23 nm. Ensuite, 1,5 et 5 mL de la solution de germes sont introduits, respectivement, suivi par 500 μL de trifluoroacétate d'argent à 0,1 M (CF_3COOAg). La réaction est ensuite laissée sous agitation magnétique à 60 °C pendant 20 min. Après homogénéisation, 5 mL d'une solution d'acide ascorbique à 0,1 M est rapidement ajoutée dans chaque ballon. La solution est ensuite gardée à 60°C sous agitation magnétique pendant 90 min. Enfin, les particules sont lavées trois fois à l'eau déionisée par centrifugation à 12 000 rpm (rotation par minute) pendant 20 min, puis redispersée dans 2 mL d'eau déionisée pour stockage.

Référence :

¹ Z.W. Lin, Y.C. Tsao, M.Y. Yang and M.H. Huang, *Chem. - A Eur. J.* **22**, 2326 (2016)

Elaboration et caractérisation de nanocomposites commutables pour une photocommutation rapide et peu énergivore à température ambiante

Résumé :

Ce travail de thèse s'inscrit dans le développement d'une nouvelle génération de nanomatériaux composites commutables par effet photothermique. La création de ces nanocomposites, constitués d'un cœur métallique enrobé d'un matériau à conversion de spin (SCO), a pour but d'intégrer des dispositifs électroniques moins énergivores et plus performants. L'augmentation de la performance passe par une augmentation de la vitesse de photocommutation, nécessitant des objets nanométriques. La diminution de l'énergie nécessaire à cette photothermie requiert un amplificateur de chaleur interne aux nanoparticules et optimisée, le cœur métallique.

Ce travail de thèse rapporte les stratégies et innovations de synthèses de ces nanocomposites aux propriétés photothermiques optimisées. Des nanocomposites, de type cœur@coquille, d'or (Au) enrobés de matériaux à conversion de spin, Au@SCO, ont été élaborés et étudiés, prouvant les bénéfices d'une telle approche. Les architectures, ainsi que le cœur et/ou la coquille ont été modifiés de façon à obtenir cette photocommutation efficace et peu énergivore à température ambiante.

Mots clés : Nanocomposites, conversion de spin, photocommutation, synthèse.

Elaboration and characterization of switchable nanocomposites for a fast and consume less energy photoswitching at room temperature

Abstract :

This thesis is part of the development of a new generation of composite nanomaterials switchable using photothermal effect. The creation of these nanocomposites, consisting of a metallic core wrapped by a spin crossover material (SCO), aims to integrate electronic devices that are more efficient and consume less energy. The enhancement of the performance involves an increase in the photoswitching speed requiring nanoscale objects. The decrease in the energy needed for this photothermy requires an optimized heat amplifier inside the nanoparticles, the metal core.

This thesis work reports the strategies and synthesis innovations to obtain these nanocomposites with optimized photothermal properties. Core@shell nanocomposites of gold (Au) coated with spin crossover materials, Au@SCO, have been developed and studied, proving the benefits of such an approach. The architectures, as well as the core and/or the shell have been modified in order to obtain a fast and energy-efficient photoswitching at room temperature.

Keywords : Nanocomposites, spin crossover, photoswitching, synthesis.

Unité de recherche

[ICMCB, UMR5026, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600, Pessac]