

Nom du Laboratoire : Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO)

Lieu du stage : ICMMO (Bat 420) - Plateforme JANNuS-Orsay du CSNSM

Titre du sujet : **Etude multiéchelles de la commutation dans les analogues du bleu de Prusse**

Responsable (Nom, Prénom et e-mail) : Anne Bleuzen, anne.bleuzen@u-psud.fr; Amélie Bordage, amelie.bordage@u-psud.fr; Cédric Baumier, cedric.baumier@u-psud.fr.

Les analogues CoFe du bleu de Prusse présentent des propriétés de bistabilité intéressantes pour le stockage haute densité de l'information. En effet, il existe dans ces composés deux états électroniques proches en énergie, présentant des propriétés physiques différentes, et il est possible de faire basculer ces systèmes d'un état à l'autre sous l'effet d'une contrainte externe comme la lumière, la température, la pression... Cette commutation à l'état solide est due à un transfert d'électron accompagnée d'une transition de spin des ions Co : $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Haut Spin})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Bas Spin}) \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}(\text{Bas Spin})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Bas Spin})$. Néanmoins le phénomène est en général observé à basse température de sorte que l'intégration de tels composés dans de réelles applications nécessite un ajustement de la température de fonctionnement. Nous savons qu'il est possible de faire varier considérablement les gammes de température d'existence des états $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ dans la série de composés $\text{C}^{\text{q+}}_{2/q}\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}^{\text{q+}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) (Figure 1). Ainsi, lorsque $\text{C} = \text{Mg}^{2+}$, le composé est stabilisé dans l'état $\text{Co}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ sur la gamme 2-300 K, alors qu'il est stabilisé dans l'état $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ pour $\text{C} = \text{Rb}^+$ et Cs^+ . Lorsque $\text{C} = \text{Na}^+$, le composé présente un transfert d'électron thermiquement activé (Figure 2). Comprendre l'origine de ces différences constitue une des clefs pour ajuster les propriétés de commutation de ces composés.

L'objectif du stage est de comprendre ces différences en combinant plusieurs techniques permettant de sonder les composés à l'échelle macroscopique (diffraction des rayons X, magnétométrie) et à l'échelle microscopique par absorption des rayons X et imagerie électronique en transmission *in-situ*. Le MET (Microscope Electronique en Transmission ; Figure 3a) utilisé pendant le stage est équipé de plusieurs techniques d'analyses telles que la diffraction électronique, la spectroscopie de perte d'électrons (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy), et l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM : Energy filtered transmission electron microscopy ; Figure 3b). Ce sujet de stage est proposé dans le cadre d'une collaboration entre l'Equipe de Chimie Inorganique de l'ICMMO (A. Bleuzen, A. Bordage) et la plateforme JANNuS-Orsay du CSNSM (C. Baumier). La synthèse des différents composés, la diffraction des rayons X et la magnétométrie seront réalisées à l'ICMMO, et la microscopie au CSNSM.

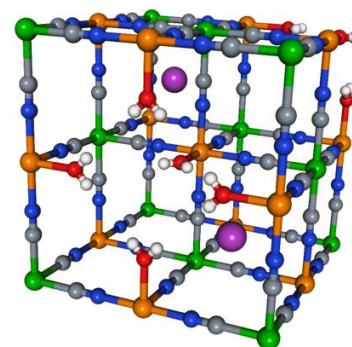


Figure 1. Structure d'un ABP contenant des cations alcalins. (Vert = Fe ; orange = Co ; Violet = cation alcalin)

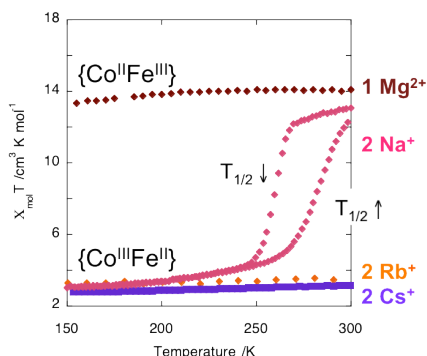


Figure 2. Courbes d'aimantation en fonction de la température des ABP CoFe contenant des ions Mg^{2+} , Na^+ , Rb^+ ou Cs^+ .

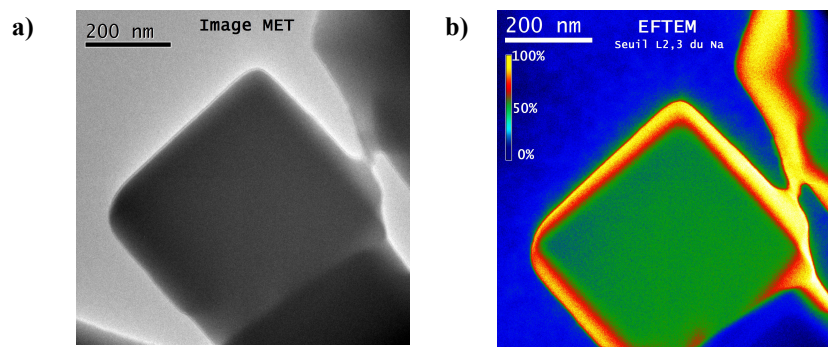


Figure 3. Images MET de $\text{Na}_2\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{3.3}$ (a) en champ clair (b) et filtrée en énergie aux seuils $L_{2,3}$ de Na.