



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Ecole doctorale : Sciences de la Matière

Spécialité: Nanophysique

Soutenue publiquement par

Salma BEDOUI

Le 02 Octobre 2012

Imageries spectroscopique et optique de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température ou par une impulsion laser

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC/CNRS/UPR8241)

JURY

Président du jury	Adnan MLAYAH	Professeur à l'Université de Toulouse
Examinatrice	Férial TERKI	Maître de conférences à l'Université de Montpellier
Rapporteur	Bernard BARBARA	Directeur de recherche au CNRS, Grenoble
Rapporteur	Jean-Pierre BUCHER	Professeur à l'Université de Strasbourg
Directeur de thèse	Azzedine BOUSSEKSOU	Directeur de recherche au CNRS, Toulouse
Directeur de thèse	Gábor MOLNÁR	Chargé de recherche au CNRS, Toulouse

A la mémoire de mes grands- parents,

Remerciements

Ce mémoire est le résultat de trois années de recherche scientifique au laboratoire de chimie de coordination au LCC-CNRS à Toulouse, dont je remercie les directeurs successifs Bruno CHAUDRET et Denis NEIBECKER.

Mon séjour de formation scientifique en master 2R et en thèse à Toulouse a été majoritairement financé par le Ministère d'Enseignement et de la Recherche Scientifique Tunisien, que je remercie pour ma bourse d'étude.

D'autre part, je tiens à remercier Prof. Bernard BARBARA et Prof. Jean-pierre BUCHER d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit de thèse. Je remercie également Prof. Adnan MLAYAH et Dr.Ferial TERKI d'avoir participé à la commission d'examen de mes travaux de thèse.

Et parce que celui qui ne remercie pas les hommes, ne remercie pas Dieu, je souhaiterais également exprimer mes remerciements :

A mon directeur de thèse et mon chef d'équipe Azzedine BOUSSEKSOU, je le remercie pour ses efforts incommensurables et continus œuvrant à favoriser une atmosphère de travail confortable et à la pointe de la technologie pour toutes les personnes travaillant avec lui.

A mon directeur de thèse Gábor MOLNAR, je le remercie pour sa disponibilité, et ses qualités humaines et scientifiques. Sa passion et son goût pour la science et la recherche scientifique m'ont beaucoup marqué pendant ses trois ans.

A tous les membres de mon équipe matériaux moléculaires commutables : William, Manuel, Carlos, Helena, Gautier, Gaelle, Lionel, Lionel, Olena, Amel, Khaldoun, Edna, Carlos, Il'ya, Simon, Tarik, Jihua, Xin, Damien et Marie-Thérèse, je les remercie pour les discussions très enrichissantes, leurs aides très utiles et surtout pour l'ambiance très amicale.

A mes chères amies Mounira, Rania, Narjiss, Bouchra, Tassnim, Caroline, Sihem, Fatima oum Imran, Monia, Rasha, Asma, les deux Maroua, Ines, Mariem et Siwar, je les remercie pour leurs soutiens morales et pour le partage des beaux moments et d'autres moments parfois un peu difficiles.

A Mme Danièle Breil et à la famille Boughattas, je n'oublierais jamais leurs accueils si généreux et si chaleureux à Toulouse.

A mes chers Abir, Nessrine, Helmi, Yassine, Siwar, Nefaa, Kais, Ghada, Mazen, Karam, May et à toute ma grande famille Bedoui, Belkahla et Benrayana à l'autre rive de la méditerranée, qui m'ont fortement soutenus et encouragés pendant ces quatre ans d'études.

A mon cher fiancé Aymen, je le remercie pour ses encouragements continus et sa patience et je lui exprime mon profond amour.

Et enfin, à maman qu'elle voit dans ce travail de thèse, le fruit de ses efforts et ses prières pour notre réussite.

Sommaire

Introduction Générale.....	8
1 Introduction à la transition de phase, la transition de spin et le mécanisme de la nucléation croissance.....	12
1.1 Transitions de phase : une introduction générale.....	12
1.2 Mécanisme de transition de phase : Nucléation et croissance	16
1.2.1 Germination.....	17
1.2.2 Nucléation et taille critique du nucléus.....	17
1.2.3 Propagation	24
1.2.4 Modèle d'Avrami.....	25
1.3 Transition de spin et mécanisme de la nucléation et croissance des domaines.....	27
1.3.1 La transition de spin (TS).....	28
1.3.2 Effet de la pression et du champ magnétique sur la transition de spin	43
1.3.3 Influence de la lumière sur la transition de spin	44
1.3.4 Méthodes de caractérisation du phénomène de nucléation et croissance dans les transitions de spin	53
1.4 Contexte et objectifs de ces travaux de thèse.....	71
2 Le choix des échantillons : famille des composés mononucléaires $[\text{Fe}(\text{R}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$	73
2.1 Le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$: transition de spin en deux étapes	73
2.1.1 Mesures calorimétriques	74
2.1.2 Spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe	75
2.1.3 Mesures magnétiques	76
2.1.4 Mesures structurales.....	78
2.2 Transition de spin induite par la pression dans le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$	80
2.3 L'effet LIESST dans le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$	83
2.4 Le composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$: transition de spin graduelle	85

2.5	Conclusions	89
3	Etude spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température.....	90
3.1	Microscopie optique et spectroscopie Raman du premier cycle d'hystérésis du composé [Fe(bapbpy)(NCS) ₂]	91
3.1.1	Montage expérimental de microscopie optique	91
3.1.2	Microscopie optique du composé [Fe(bapbpy)(NCS) ₂] : cristal n°1	95
3.1.3	Microscopie optique du composé [Fe(bapbpy)(NCS) ₂] : cristal n°2	99
3.1.4	Aspects spatio-temporels et qualité cristalline	106
3.1.5	Mécanisme de la propagation spatialement opposée lors du refroidissement et du chauffage	115
3.1.6	Imagerie optique en champ sombre et en lumière polarisée.....	119
3.1.7	Etude des domaines de spin par cartographie Raman 2D	122
3.1.8	Etude de la stabilité des domaines de spin par microscopie optique.....	129
3.2	Microscopie optique et spectroscopie Raman du second cycle d'hystérésis du composé [Fe(bapbpy)(NCS) ₂]	132
3.2.1	Caractérisation par microscopie optique.....	132
3.2.2	Cartographie Raman	134
3.3	Etude par microscopie optique du composé [Fe(meta'-Me ₂ -(bapbpy))(NCS) ₂]	139
3.4	Conclusions et perspectives.....	141
4	Effet des défauts microstructuraux sur la nucléation et croissance des domaines de spin	145
4.1	Montage expérimental	146
4.2	Micro-ablation des cristaux du composé [Fe(bapbpy)(NCS) ₂]	148
4.3	Effet de l'ablation sur la nucléation et croissance de domaines de spin dans les monocristaux de [Fe(bapbpy)(NCS) ₂].....	154
4.4	Conclusions et perspectives.....	170
5	Etude spatio-temporelle de la transition de spin dans des monocristaux de [Fe(bapbpy)(NCS) ₂] induite par une impulsion laser nanoseconde	172
5.1	Etat de l'art : Excitation dans le cycle d'hystérésis	173
5.2	Excitation localisée dans un monocristal de [Fe(bapbpy)(NCS) ₂]	176

5.3	Stabilité du domaine HS induit par l'impulsion laser : Considérations thermodynamiques	181
5.4	Evaluation du chauffage induit par une impulsion laser nanoseconde	186
5.5	Effet de la puissance de l'impulsion laser.....	189
5.6	Excitation multi-domaines : interactions entre les domaines de spin	192
5.7	Temps d'incubation	195
5.8	Propagation de la phase HS	198
5.9	Etude de la branche descendante	199
5.10	Conclusions et perspectives	202
6	Conclusions Générales et Perspectives	205
7	Bibliographie.....	213
8	Annexes.....	222
8.1	Annexe : Microscopie et techniques de contraste optiques.....	222
8.2	La microscopie optique.....	222
8.3	Microscopie optique en champ sombre	224
8.4	Microscopie optique en polarisation croisée de lumière.....	226
8.5	Annexe : Traitement de données (Subroutine Matlab)	229
8.6	Annexe : Mesure de l'énergie d'une impulsion laser sous l'objectif x50	233
8.7	Annexe : Listes des publications.....	234

Introduction Générale

L'électronique moléculaire est un récent domaine de recherche dont l'objectif est de reproduire et d'optimiser les fonctions microélectroniques conventionnelles grâce à des briques ou des clusters moléculaires (Kahn, 1994), (Kahn & Martinez, 1998), (Raymo, 2002), (Ebbesen, Genet, & Bozhevolnyi, 2008). A cet effet, les matériaux à transition de spin sont potentiellement intéressants, car ils peuvent transiter d'un état de spin à un autre sous l'action de contraintes externes contrôlables telles que la température, la lumière, la pression, le champ magnétique, le champ électrique, etc. Le changement de l'état de spin s'accompagne d'une modification des propriétés physiques de la molécule telles que les propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques. Ces particularités leur confèrent ainsi des potentialités d'application dans des dispositifs d'affichage, de stockage d'informations ou de capteurs (Kahn, 1994). Pour la création de dispositifs, les molécules à transition de spin prometteuses devront présenter des propriétés spécifiques. En effet, la bistabilité doit se situer de préférence à des températures proches de la température ambiante et le matériau doit présenter des propriétés robustes face aux changements répétitifs de l'état moléculaire.

Néanmoins, l'élaboration de tels dispositifs passe tout d'abord par la compréhension maîtrisée du phénomène de transition de spin à l'échelle moléculaire, mais aussi à l'échelle macroscopique. En effet, les caractéristiques de la transition de spin dépendent non seulement des propriétés de la molécule, mais aussi de leur organisation dans le réseau cristallin. Notamment, il a été montré que les interactions intermoléculaires via le réseau cristallin jouaient un rôle prépondérant dans l'apparition d'un cycle d'hystérésis associé à une transition de phase de premier ordre. Ces transitions s'effectuent souvent par un mécanisme de nucléation-croissance (RAO & RAO, 1978). L'évolution de la structure des domaines est donc un paramètre clé qui gouverne la dynamique de ces transitions. En effet, ces dernières années un intérêt particulier s'est porté sur la compréhension des mécanismes de séparation de phases lors de transition de spin du premier ordre et le développement spatial des deux

« phases de spin » dans ces matériaux sollicitent un intérêt croissant qui est au cœur d'une thématique de recherche expérimentale et théorique (Bousseksou, Molnár, Salmon, & Nicolazzi, 2011). Ces études peuvent être classées en deux catégories. La première concerne les études à l'équilibre thermodynamique, en considérant des stimuli quasi-statiques qui provoquent la transition de spin (comme par exemple la variation graduelle de la température ou une irradiation lumineuse continue). Une deuxième catégorie concerne les études loin de l'équilibre thermodynamique sous l'effet d'une contrainte appliquée en des temps très courts, comme par exemple une impulsion laser ultra-rapide.

Etonnamment, l'observation des monocristaux au cours de la transition de spin est peu rapportée dans la littérature, alors que les deux phases, haut spin et bas spin, sont souvent soigneusement examinées. En 2004, grâce à la diffraction des rayons X, il a été possible de mettre en évidence l'existence de clusters de molécules voisines ayant un même état de spin HS ou BS (Huby, et al., 2004). Cette agrégation de molécules voisines de même état de spin a été nommée « domaines de spin ». En revanche, l'observation « directe » de ces domaines a été très rarement abordée. En particulier, la caractérisation du mécanisme de la nucléation-croissance dans des composés fortement coopératifs a été très peu étudiée.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse consiste donc à étudier la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin. La microscopie optique en transmission a rendu possible la quantification spatiale et temporelle de la fraction de spin dans des monocristaux à transition de spin, grâce à un détecteur matriciel (caméra CCD). Nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition de spin thermo-induite dans deux composés faiblement et fortement coopératif. Les dynamiques de la transition en fonction de la coopérativité du composé ont été alors caractérisées par imagerie optique et par spectroscopie Raman. En second lieu, nous avons étudié la dynamique de la transition de spin induite par une impulsion laser nanoseconde. Un dispositif expérimental a été mis en place pour rendre possible l'imagerie *in situ* de l'échantillon sous excitation laser. Pour les deux stimuli (température et impulsion laser), des défis expérimentaux tels que la mise en évidence des domaines de spin, leurs tailles, leurs structures ainsi que la dynamique de leurs parois sont à relever pour mieux comprendre le

phénomène complexe et multi-échelles, que représente la transition de spin. L'influence des défauts microscopiques dans le contrôle de la dynamique de transition de spin des monocristaux est pour la première fois abordée. Ce manuscrit comporte ainsi cinq parties :

Le chapitre 1 est consacré aux rappels généraux sur les transitions de phase et en particulier la transition de spin, ainsi que sur le mécanisme de la nucléation et croissance dans des solides. Ensuite, le lecteur trouve un récapitulatif bibliographique sur les différentes techniques expérimentales et les approches théoriques utilisées pour étudier la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin. Ces rappels permettent de situer le contexte de ce travail et de dégager les problématiques posées.

Le chapitre 2 présente les échantillons principalement utilisés pour notre étude. Les propriétés physiques de deux composés $[\text{Fe}(\text{bapbpy})](\text{NCS})_2$ et $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))](\text{NCS})_2$ (bapbpy = N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino) pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine) sont présentées.

Le chapitre 3 est dédié à l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température. Une étude du composé fortement coopératif $[\text{Fe}(\text{bapbpy})](\text{NCS})_2$ est réalisée par microscopie optique et par imagerie Raman. Des analyses comparatives sont aussi effectuées avec le composé faiblement coopératif $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))](\text{NCS})_2$.

Le chapitre 4 introduit les effets des défauts microstructuraux sur la nucléation et la croissance des domaines de spin dans le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})](\text{NCS})_2$. Les défauts sont des micro-ablations de la matière que nous avons induits par des impulsions laser focalisées et fortement énergétiques.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude spatio-temporelle de la transition de spin induite par une impulsion laser nanoseconde dans le cycle de l'hystérésis du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})](\text{NCS})_2$.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui reprend les principaux résultats et qui donne des réponses aux problématiques posées en exposant des perspectives de recherches dans la continuité de ce travail.

1 Introduction à la transition de phase, la transition de spin et le mécanisme de la nucléation croissance

1.1 Transitions de phase : une introduction générale

Toute substance de composition chimique fixée peut se trouver sous des formes homogènes dont on peut distinguer les propriétés et que l'on appelle des **états**. Par exemple, l'eau (H₂O) peut être à l'état liquide, gazeux (vapeur d'eau) ou solide (glace). Sous certaines conditions expérimentales, l'état physique (ou phase) devient instable et on peut mettre en évidence des phénomènes de **transition de phase** ou de changement d'états. Par exemple, les arrangements moléculaires dans un cristal peuvent être modifiés par l'application d'une pression P et par conséquent le système passe d'une phase cristalline à une autre. Thermodynamiquement, si deux phases d'un matériau coexistent à une température T et à une pression P, leurs potentiels chimiques sont égaux, $\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)$, ce qui représente la condition générale d'équilibre pour deux phases d'un matériau qui échangent des particules. L'enthalpie libre de Gibbs pour un matériau qui coexiste dans N phases multiples, chacune identifiée par l'indice j, s'écrit :

$$G = \sum_{j=1}^N \mu_j n_j$$

Où n_j est le nombre de moles de la phase j et μ_j est le potentiel chimique par mole de la phase j avec :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}}$$

La condition de coexistence, ou d'équilibre, entre deux phases i et j est $\mu_j = \mu_i$ et s'exprime donc comme :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

Au cours d'une transition de phase, l'enthalpie libre G reste continue, mais des quantités thermodynamiques telles que l'entropie, le volume, la chaleur spécifique peuvent présenter des variations différentes. En 1933, Ehrenfest (Ehrenfest, 1933) a proposé une classification qui distingue deux types de transitions de phase : des transitions avec chaleur latente et des transitions sans chaleur latente. A partir de potentiels thermodynamiques, Ehrenfest propose :

Les transitions du premier ordre qui s'accompagnent de discontinuités des grandeurs thermodynamiques comme l'entropie, $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et le volume, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$. Ces grandeurs correspondent à des dérivées de premier ordre du potentiel G et sont discontinues (présentent un saut) (Figure 1-1). La chaleur latente L est associée à la discontinuité de l'entropie.

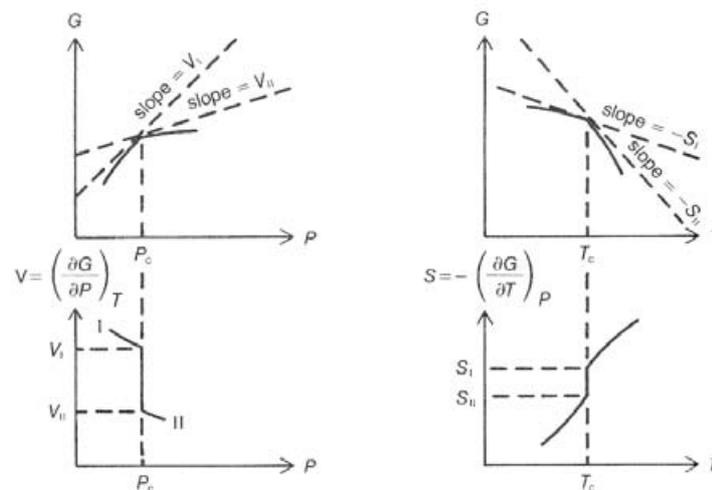


Figure 1-1 : (en haut) Comportement typique de l'enthalpie libre de Gibbs lors d'une transition de phase du premier ordre. (en bas) Courbes des dérivées de premier ordre du potentiel G montrant la discontinuité dans la variation du volume V et de l'entropie S .

Les transitions d'ordre supérieur ou second ordre pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivés du premier ordre sont continus alors que certaines dérivées secondes par rapport à des variables d'état s'annulent ou tendent vers l'infini de façon asymptotique au point de transition (Figure 1-2). Pour ces transitions, on passe

progressivement d'une phase à une autre sans qu'on puisse parler réellement de coexistence de deux phases.

En 1937, le physicien Landau a remarqué qu'une transition de phase sans chaleur latente s'accompagnait d'un changement de symétrie (à l'exception de la transition liquide/gaz au point critique). Par exemple, un matériau magnétique n'a pas de moment magnétique permanent au dessus de sa température de Curie (état paramagnétique). En revanche, au dessous de cette température, il possède une aimantation permanente orientée dans une certaine direction (état ferromagnétique). On dit que la symétrie a été brisée à la transition de phase.

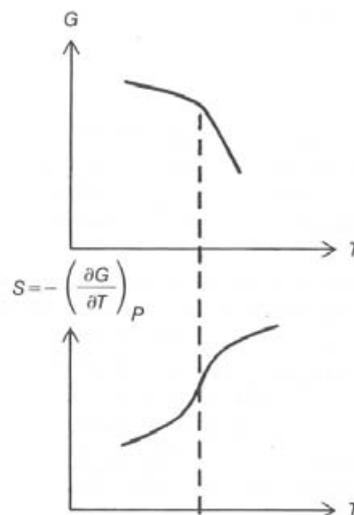


Figure 1-2 : Comportement continu de l'enthalpie libre de Gibbs et de l'entropie (la première dérivée de G) lors d'une transition de phase du second ordre.

Landau a associé la notion de **paramètre d'ordre** à ces changements ou brisures de symétrie lors de la transition de phase (Landau & Lifshitz, 1958). Cette notion a un caractère qualitatif évident : lors d'un abaissement de la température par exemple, l'ordre du système croît. Le paramètre d'ordre est une grandeur physique extensive qui est nulle pour la phase la plus symétrique et non nulle pour la phase la moins symétrique (on peut aussi considérer l'inverse). A l'aide de cette notion de paramètre d'ordre, on peut discriminer deux types de transitions :

- **Les transitions sans paramètre d'ordre** pour lesquelles les groupes de symétrie des deux phases ne sont pas inclus l'un dans l'autre. Au sens

d'Ehrenfest, elles sont toujours du premier ordre avec chaleur latente. Par conséquent, les transitions isosymétriques sont toujours du premier ordre (elles s'effectuent sans changement de groupe d'espace, le nombre de molécules dans la maille élémentaire reste le même avant et après la transition).

- **Les transitions pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre**, et qui sont telles que le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous-groupe du groupe de symétrie de la phase la plus symétrique.
 - ✓ Si le paramètre d'ordre est *discontinu* à la transition, celle-ci est du premier ordre au sens d'Ehrenfest.
 - ✓ Si le paramètre d'ordre est *continu* à la transition, celle-ci est du second ordre ou plus au sens d'Ehrenfest (sans chaleur latente).

On note, que l'ordre d'une transition peut changer en fonction de T et P, par exemple au-delà du point critique des transitions du premier ordre peuvent devenir des transitions graduelles d'ordre second ou supérieur.

Beaucoup de substances à l'état solide subissent une transition de phase associée à un changement de structure (Buerger & Groen, 1957). L'arrangement des atomes est modifié et est associé à un changement de symétrie du cristal. Ces transitions sont appelées des transitions structurales. Selon Buerger, il existe trois grandes catégories de **transitions structurales** : les transitions ordre/désordre, les transitions displacives et les transitions reconstructives.

- Les transitions ordre/désordre s'effectuent par un mécanisme de substitution entre les atomes, qui peut résulter à un petit déplacement atomique. Elles sont fréquentes dans les métaux, les alliages et quelques céramiques.
- Les transitions displacives sont caractérisées soit par un déplacement fini d'un atome dans un réseau cristallin à partir d'une position d'équilibre (sur des distances de l'ordre des distances interatomiques), soit par une rotation moléculaire qui provoque une distorsion du réseau cristallin. En outre, les transformations martensitiques sont des transformations displacives où la cinétique de la transition est dominée par les

déplacements occasionnés par la distorsion du réseau. Il existe aussi certaines transitions displacives qui résultent en un déplacement des centres de gravité des charges positives et négatives des ions du réseau. Quand les centres ne coïncident plus, le réseau acquiert un moment électrique macroscopique, en l'absence du champ électrique et on parle alors d'un matériau ferroélectrique. Ceci revient à une transition paraélectrique/ferroélectrique (exemple dans les pérovskites BaTiO_3 et le NaNbO_3).

- Transitions reconstructives, s'effectuent par coupure de liaisons et caractérisées par l'absence de relation groupe-sousgroupe entre les phases. Elles résultent en des larges déplacements atomiques (de 10 à 20 %), des distorsions du réseau et une chaleur latente importante ($\sim \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$). Elles peuvent exister dans plusieurs matériaux tels que le ZnS , SiO_2 , TiO_2 , C , H_2O . Elles étaient décrites pour la première fois par Buerger (Buerger & Groen, 1957).

Par la suite, nous nous intéresserons aux matériaux qui présentent une transition avec un changement d'état de spin. Ces transitions peuvent parfois s'accompagner d'une transition structurale. Les transitions de l'état de spin peuvent être du premier ordre ou d'ordre infini. Divers composés à transition de spin présentent des transitions de premier ordre, leur dynamique de transition de spin est alors particulière. Nous introduisons ainsi le mécanisme de nucléation et croissance des domaines qui est le principal mécanisme d'une transition de phase du premier ordre.

1.2 Mécanisme de transition de phase : Nucléation et croissance

Dans cette partie, nous discutons de la cinétique des transformations suivant les mécanismes de nucléation et croissance présents dans un très grand nombre de matériaux à l'état solide. On distinguera trois étapes de la transition : germination, nucléation et croissance.

1.2.1 Germination

Un grand nombre de transitions de phase d'un état initial à un nouvel état se fait suivant le processus de nucléation et croissance. Au cours de cette transformation, les germes de la nouvelle phase sont formés avec une certaine vitesse suivie d'une croissance rapide. A proximité de la température de transition T_{eq} (en mode montée et descente en température), les positions des atomes correspondent à celles de la phase « mère », ceci juste avant que la nouvelle phase commence à apparaître. La formation de la nouvelle phase « fille » est due à des fluctuations résultantes de l'agitation thermique qui poussent les atomes dans leurs nouvelles positions correspondantes à la « phase fille ». Par conséquent, beaucoup de zones sont instables et engendrent une augmentation de l'énergie libre du système. Ces zones instables de la phase produite sont nommées germes (ou « embryons ») de la nouvelle phase. Quand la taille de ces embryons dépassent une taille critique, ils deviennent stables et sont appelés domaines (ou « nuclei »). Le processus de formation des nucléus est appelée nucléation.

La formation des domaines nécessite un transfert d'atomes du matériau à l'interface des nucléus de la nouvelle phase. La plupart des transitions de phase se passent avec la nucléation d'un nombre limité de nucléus.

1.2.2 Nucléation et taille critique du nucléus

Selon les propriétés du matériau et la nature de la transformation, on peut distinguer deux types de nucléation : nucléation **homogène** et nucléation **hétérogène**.

La nucléation homogène prend place dans tout le volume de la phase mère qui est considéré homogène du point de vue chimique, énergétique et structural. C'est un phénomène spatialement indépendant : il se fait d'une manière aléatoire. Dans la réalité, la majorité des solides contiennent des défauts structuraux tels que des impuretés, joints de grain, dislocations, sites vacants, etc. On a alors une nucléation qui se fait préférentiellement au niveau de certains défauts pour des raisons détaillées par la suite. Cette nucléation préférentielle et non aléatoire est appelée nucléation hétérogène. Sur le plan théorique, la nucléation hétérogène est une extension de la théorie de la nucléation homogène

développée par Volmer & Weber et Becker & Doring (VWBD) pour la condensation de la vapeur (Volmer & Weber, 1925) (Becker & Doring, 1935).

Pour des systèmes à une seule composante (pour les systèmes binaires ou alliages, le cas peut être différent), la composition chimique des nucléus de la nouvelle phase est identique à celle de la phase mère, mais les nucléus sont de tailles et de volumes différents. Au cours de la formation des nucléus, les différences de formes et volumes spécifiques créent des nouvelles interfaces (cohérentes ou incohérentes) et des contraintes. En résumé, il y a formation des domaines si la différence de l'énergie libre entre l'état final et l'état initial durant la transition est négative. Sinon, les germes se redissolvent dans la phase mère. En première approximation, la différence entre les volumes spécifiques de la nouvelle phase et la phase initiale peut être négligée, ce qui nous conduit à négliger les contraintes à l'interface des deux phases. On définit donc l'énergie d'interface (ou tension superficielle) entre les deux phases (mère et fille) par le symbole δ (toujours positive) et on suppose que δ est indépendante de la direction cristallographique. (Les deux approximations ne sont pas valables pour les transitions de spin car le changement de volume est considérable pendant ces transformations, de plus les composés à transition de spin sont souvent anisotropes).

La variation de l'enthalpie libre du système ΔG_{nuc} au cours de la formation d'un noyau sphérique est associée à deux processus :

Le passage d'atomes ou de molécules d'une phase à une autre (par exemple de la phase liquide aux germes de la phase solide) correspond à la diminution de l'enthalpie libre en volume ΔG_v .

La création d'une interface entre les deux phases (nouvelle et initiale) à laquelle est associée une augmentation de l'enthalpie libre en surface ΔG_s .

$$\Delta G_{nuc} = \Delta G_v + \Delta G_s$$

On peut écrire $\Delta G_v = V \Delta g_v$, si Δg_v désigne l'enthalpie libre de formation de la nouvelle phase par unité de volume et V le volume de la nouvelle phase. En supposant que la forme initiale des nucléus soit sphérique et de rayon r , on peut écrire :

$$\Delta G_{nuc} = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \delta$$

Pour les germes aux petits rayons r , il est clair que le deuxième terme ΔG_s l'emporte (il est positif alors que ΔG_v est négatif) et ces germes seront thermodynamiquement instables. En revanche, si le germe atteint une taille critique de rayon r_c , ΔG devient négatif et l'étape de croissance sera par la suite thermodynamiquement favorable. La Figure 1-3 montre la variation de ΔG avec le rayon r pour plusieurs températures. Il est fondamental de noter qu'à la température de transition T_{eq} , ΔG est toujours positive et donc la nucléation ne peut pas prendre place. Un léger sur-chauffage '*overheating*' (ou sur-refroidissement '*overcooling*') est nécessaire pour déclencher la transition de phase. On rappelle que T_{eq} est définie comme étant la température pour laquelle les enthalpies libres des deux phases sont égales. Le rayon critique r_c peut être obtenu en annulant la dérivée première partielle de ΔG par rapport à r :

$$\text{On en déduit que : } \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\delta^3}{\Delta g_v^2} \text{ avec } r_c = \frac{2\delta}{\Delta g_v}$$

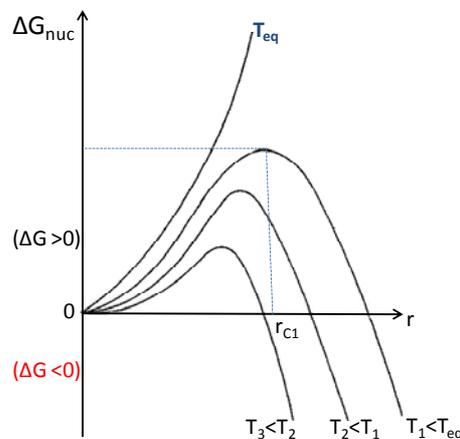


Figure 1-3 : Variation de ΔG avec le rayon du domaine formé r pour différentes températures. A T_{eq} l'enthalpie libre du système est positive, la nucléation est alors impossible.

1.2.2.1 Nucléation hétérogène

La nucléation s'amorce plus facilement en présence d'impuretés (joints de grains, dislocations, etc.), même en faible quantité. Dans cette situation, la nucléation est dite **hétérogène** et nous devons tenir compte des effets des nouvelles interfaces. Il existe trois types d'interfaces : dislocation/phase mère, phase mère/phase fille et phase fille/dislocation. En considérant θ l'angle entre le

nouveau noyau de la phase « fille » (schématisé en calotte sur la Figure 1-4) à la surface de l'impureté, on peut montrer que la valeur du rayon critique n'est pas changée, mais qu'en revanche, la barrière du potentiel ΔG_{nuc} est modifiée par un facteur $f(\theta)$ (Nabarro, 1940). Le même principe peut être appliqué pour expliquer la nucléation amorcée par la présence d'un catalyseur.

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

Et :

$$\Delta G_{nuc}^{het} = \frac{16\pi}{3} \frac{\delta^3}{\Delta G_v^2} f(\theta)$$

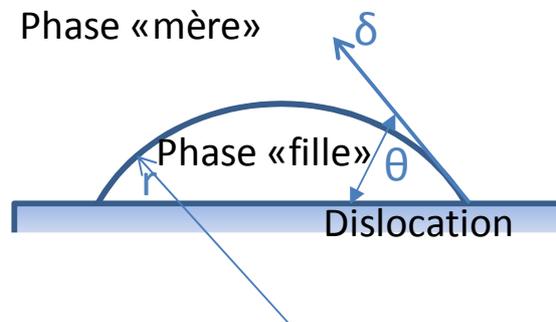


Figure 1-4 : Schéma de la formation de la nouvelle phase sur une dislocation et mise en évidence des différentes interfaces.

1.2.2.2 Vitesse de nucléation

La vitesse de nucléation est par définition le nombre de nucléus qui apparaît par unité de volume et unité de temps. S'il y a N sites par unité de volume dans la phase initiale et que le nombre de nouveaux germes de rayon r présents est n_r , la constante d'équilibre K est définie par :

$$K = \frac{n_r}{N}$$

On relie la constante d'équilibre de Von't Hoff avec l'équation thermodynamique standard :

$$K = \frac{n_r}{N} = e^{-\frac{\Delta G_{nuc}}{kT}}$$

Donc :

$$n_r = N e^{-\frac{\Delta G_{nuc}}{kT}}$$

Pour les noyaux de taille critique, on a :

$$n_c = N e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}$$

Le passage d'atomes de l'interface aux germes de taille critique est dû à une énergie d'activation E_a qui gouverne cette migration. La fréquence de vibration de ces atomes est v_{at} et on note p la probabilité pour que cet atome se déplace dans la direction du germe. La fréquence avec laquelle les atomes sont transférés dans le germe de taille critique est donnée par :

$$v = n_c v_{at} p e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

La vitesse de nucléation V_{nuc} est égale au produit du nombre de germes de taille critique par leur probabilité de conversion en domaine stable :

$$V_{nuc} = N n_c v_{at} p e^{-\frac{\Delta G_c + E_a}{kT}}$$

La seule différence entre les vitesses de nucléation homogène et hétérogène est incluse dans le terme ΔG_c où on modifiera l'énergie d'interface δ en δ_{het} .

1.2.2.3 Influence de la température sur la vitesse de nucléation

Les trois grandeurs ΔG_c , E_a et n_c dépendent naturellement de la température, ce qui altère la vitesse de nucléation V_{nuc} . La variation de n_c en fonction de la température est négligeable devant la variation exponentielle de E_a et ΔG_c . En première approximation, on va supposer que δ ne dépend pas de la température et que la dépendance de ΔG_v proche de T_{eq} est linéaire telle que ΔG_v est proportionnelle à $(T_{eq}-T)$, d'où $\Delta G_c \propto (T_{eq}-T)^{-2}$. Pour $T = T_{eq}$, la vitesse de nucléation est nulle. La vitesse passe par un maximum lorsque $\frac{\partial \ln(V_{nuc})}{\partial T} = 0$ et donc $T_m = (\Delta G_c + E_a) / (\frac{\partial \Delta G_c}{\partial T})$, différente de T_{eq} (Figure 1-5).

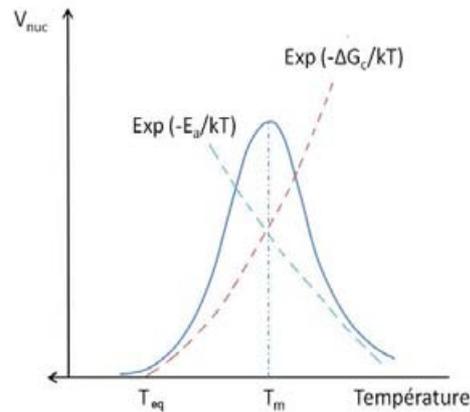


Figure 1-5 : Dépendance thermique de la vitesse de nucléation V_{nuc} .

Pour les expériences où le changement de température est rapide, la distribution des germes doit établir un équilibre caractéristique en nombre et en taille. Ceci prend un temps appelé « temps d'incubation » durant lequel il n'y a pas de transformation. Il est aussi possible pour une trempe très rapide de dépasser le maximum T_m et de bloquer ainsi la transition.

Redissolution (ou reconversion) : Ce phénomène peut être observé si le système est conduit à une température $T_2 < T_{eq}$. Après un temps court, des germes de rayon r commencent à se former, le rayon critique à cette température est r_{c2} . Si la température du système est re-augmentée rapidement à $T_1 > T_2$, le rayon critique de germe devient $r_{c1} > r_{c2}$. Deux cas de figure sont possibles : si les germes formés ont un rayon r supérieur à r_{c2} ($r > r_{c2}$), ils vont continuer à grandir. Si $r < r_{c2}$, les germes ne sont plus stables, ils se dissolvent. Puis une nouvelle nucléation est entamée à la température T_1 . Ce phénomène est appelé « redissolution ».

1.2.2.4 Effet des contraintes sur la nucléation

L'approximation que nous avons faite plus haut pour l'égalité des volumes spécifiques de la phase mère et fille conduit à l'absence des contraintes dues à la non concordance des paramètres de maille. En réalité, la plupart des transitions de l'état solide sont accompagnées d'un changement de volume qui est le plus souvent anisotrope et donc d'une élévation des contraintes dans le matériau en raison de la présence des interfaces entre les deux phases. Ceci est le cas dans la majorité des transitions de spin. Par conséquent, il est très simpliste de supposer la formation des domaines de la nouvelle phase en

domaines de volumes sphériques identiques. Une amélioration de la théorie de nucléation repose sur l'ajout d'un terme d'énergie de contrainte σ . L'enthalpie libre de la transition devient alors :

$$\Delta G = n v (\Delta G_v + \sigma) + \alpha n^{2/3} \delta$$

Où α est un facteur de forme et n le nombre d'atomes formant un nucléus de volume spécifique v . Nabarro (Nabarro, 1940) a exprimé l'énergie de contrainte par unité de volume dans le cas où la contrainte est entièrement accommodée par la matrice initiale et en considérant différentes formes de nucléus :

$$\sigma = \frac{2}{3} \mu \Delta v f\left(\frac{c}{a}\right)$$

Où μ est le module d'élasticité de la matrice (la phase initiale), Δv le changement du module fractionnel par atome et $f\left(\frac{c}{a}\right)$ une fonction de forme. La forme du domaine est sphérique pour $\frac{c}{a} = 1$, plutôt un disque pour $\frac{c}{a} \ll 1$ et de type aiguille pour $\frac{c}{a} \gg 1$ (Figure 1-6). Dans l'interface, il y a une incohérence des paramètres de maille et donc une discontinuité cristallographique. Le changement de volume résultant dans la matrice produit des contraintes. Ces contraintes élastiques peuvent être partiellement annulées à travers l'accommodation du champ de contraintes résultant par les sites voisins (RAO & RAO, 1978).

D'après la fonction $f\left(\frac{c}{a}\right)$, l'énergie de contrainte est minimale pour des domaines en forme de disques minces. Néanmoins, le rapport de l'aire du disque par rapport à son volume étant élevé, ceci engendre une augmentation du terme δ de l'énergie de surface. La forme optimale du domaine est un sphéroïde aplati tel que $V = \frac{4}{3} \pi a^2 c$ et $A = \pi a^2 \left[2 + \frac{c^2}{a^2 c} \ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right)\right]$ où e est l'excentricité telle que $e = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}}$. L'enthalpie de formation de germes de taille critique en prenant en considération les contraintes s'exprime alors par :

$$\Delta G_c = \frac{8\pi}{3} \frac{\pi^3 \mu^2 \Delta^4 \delta^3}{\Delta g_v^4}$$

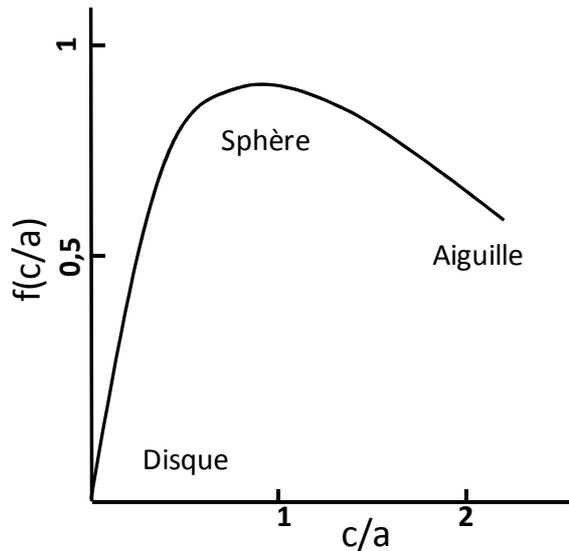


Figure 1-6 : Fonction de forme $f(c/a)$. (Nabarro, 1940).

1.2.3 Propagation

L'étape suivante de la transition de phase est la croissance ou propagation des germes de taille critique. On considère que le transfert se fait atome par atome à l'interface entre la phase mère et la phase fille par diffusion, sans tenir compte des incohérences qui peuvent se produire à l'interface. Les barrières vues par les atomes sont représentées sur la Figure 1-7.

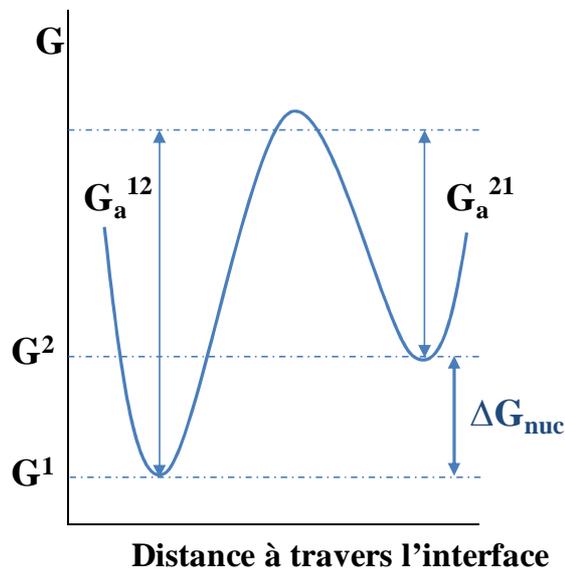


Figure 1-7 : Schéma des barrières énergétiques vues par les atomes à l'interface entre un domaine de la nouvelle phase et la phase initiale.

Le changement de l'enthalpie libre de l'atome lors du transfert s'écrit : $\Delta G_{nuc} = \Delta H - T\Delta S = G_a^{21} - G_a^{12}$ où G_a^{12} et G_a^{21} sont les enthalpies libres d'activation de

l'atome pour passer de la phase mère à la phase fille et de la phase fille à la phase mère, respectivement. Le taux de transfert est proportionnel au nombre n_s d'atomes présents à l'interface. La vitesse V_{pr} d'avancement de l'interface du domaine à la température T ($\Delta G \ll kT$) peut s'écrire comme :

$$V_{pr} = \lambda p n_s v_{at} A \frac{\Delta S \Delta T}{kT} e^{-\frac{G_a^{12}}{kT}}$$

Les termes utilisés pour exprimer V_{pr} sont : n_s qui désigne le nombre d'atomes par unité de volume à l'interface, λ le volume de cet atome, p ($\approx \frac{1}{6}$) la probabilité pour que l'atome se déplace dans la direction du domaine et v_{at} sa fréquence de vibration. On définit A comme la fraction du nombre total des sites à l'interface intervenant lors de l'accommodation du réseau à la propagation. Pour une température T très proche de la température de transition T_{eq} et en considérant les barrières d'activation comme un simple terme d'énergie E_a , on peut écrire pour une propagation de front linéaire :

$$V_{pr} = -cst \frac{\Delta G}{kT} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

L'expression de la vitesse de propagation donnée ci-dessus est très simplifiée. Néanmoins, elle donne une idée sur les différents paramètres qui contrôlent la croissance des domaines.

1.2.4 Modèle d'Avrami

Lorsque les domaines de la nouvelle phase sont formés et commencent à se propager, ils tendent à occuper des volumes adjacents et leurs croissances s'en trouvent gênées. Pour prendre en compte cet effet, Avrami a introduit la notion de **fraction volumique «étendue»** des domaines, notée ϕ_x telle que $\phi_x = \frac{V_e}{V_0}$ (Avrami, 1941). V_e est le volume occupé par les domaines de la nouvelle phase s'ils pouvaient croître sans être gênés par la présence d'autres domaines. Ce « volume étendu » doit être distingué du volume total des phases noté V_0 . Un nouveau paramètre est introduit par conséquent : la **fraction volumique réelle ϕ** . Elle représente la portion de volume transformé et tient donc compte de l'encombrement stérique dû à la présence de plusieurs domaines adjacents. Avrami suppose que lorsqu'on accroît le « volume étendu »

des domaines d'une fraction de volume dV_e , seule la partie non transformée du système (la phase mère) contribue à la variation du volume réel des domaines. La fraction du volume réel transformé ϕ est reliée à la fraction du volume étendu ϕ_x par la relation suivante :

$$\phi = 1 - e^{-\phi_x}$$

Dans cette équation, appelée équation d'Avrami, ϕ et ϕ_x sont des fonctions de temps et de température. Il y a deux situations extrêmes :

$\phi_x \gg 1, \phi \approx 1$: la transition de phase est totale.

$\phi_x \approx 0, \phi \approx 0$: la nucléation et la transition commencent.

Lorsque la croissance d'un nucléus (supposé sphérique) est contrôlée par un transfert de masse constant à l'interface, le rayon $r(t)$ du nucléus croît linéairement avec un taux de croissance G tel que $G = \frac{dr}{dt}$. Si la nucléation a eu lieu au temps τ à partir d'un germe critique r_c on a :

$$r - r_c = G(t - \tau)$$

Pour un rayon $r \gg r_c$ et $\tau = 0$, le volume du domaine sera :

$$V_e = \frac{4\pi}{3} (G t)^3 = K_3 t^3$$

Avec $K_3 = \frac{4\pi}{3} G^3$. Si on suppose que dans le système il existe N_n domaines dont la nucléation s'est produit au même instant $\tau = 0$, la fraction volumique occupée par ces domaines sera :

$$\phi_x = \frac{N_n V_e}{V_0}$$

Si $V_{nuc}(\tau)$ désigne le taux de nucléation, $V_{nuc}d\tau$ nucléus se forment alors pendant $d\tau$, ceux-ci vont croître et leur volume V_e à l'instant t sera $V_e = K_3(t - \tau)^3$ d'où :

$$\phi_x = \frac{1}{V_0} \int_0^t V_e V_{nuc} d\tau = \frac{K_3}{V_0} \int_0^t (t - \tau)^3 V_{nuc}(\tau) d\tau$$

Si on suppose $V_{nuc} = C^{ste}$ et donc indépendante du temps, on obtient par intégration de l'équation précédente $\phi_x = K_3 \frac{V_{nuc} t^4}{4V_0}$ d'où :

$$\phi = 1 - \exp\left(-K_3 \frac{V_{nuc} t^4}{4V_0}\right)$$

Si, en revanche, le taux de nucléation dépend du temps; $V_{nuc} = C^{ste} t^\alpha$

$$\phi \propto 1 - \exp(-K t^n)$$

où K est une constante qui peut dépendre de la température, mais aussi de la géométrie du domaine par l'intermédiaire de G. Cette équation s'appelle aussi « équation d'Avrami » ou « équation de Johnson et Mehl ». (Johnson & Mehl, 1939). Cette équation a été utilisée pour décrire la cinétique de transitions de phase isothermes et athermiques pour un grand nombre de matériaux. L'exposant n s'appelle l'exposant d'Avrami (Avrami, 1941), et est caractéristique du mode de croissance de la phase.

Comme n peut prendre des valeurs différentes, deux grandes catégories de transitions peuvent être traitées par l'équation d'Avrami. La première comporte les transitions de phase contrôlées par la diffusion comme la précipitation d'un composé à l'état solide et la deuxième catégorie des transitions de phase non-diffusives telles que les transitions polymorphiques. On peut trouver expérimentalement l'exposant d'Avrami en mesurant la fraction transformée (ou non transformée) en fonction du temps d'un matériau subissant une transition de phase. Un exemple est donné dans la Figure 1-27.

Nombreux composés à transition de spin présentent des transitions de premier ordre et manifestent donc une séparation de phases. La section suivante est dédiée à présenter le phénomène de transition de spin ainsi que les méthodes utilisées pour caractériser le processus de la nucléation et croissance dans ces matériaux.

1.3 Transition de spin et mécanisme de la nucléation et croissance des domaines

Dans cette section, nous rappelons en premier lieu la définition de la transition de spin à l'échelle d'une molécule, puis nous étalons notre discussion en prenant compte des différentes interactions moléculaires présentes dans l'état solide.

1.3.1 La transition de spin (TS)

La transition de spin a été observée pour la première fois en 1931 par Cambi dans une solution de tridithiocarbonates de fer (III) (Cambi & Gagnasso, 1931) où fut remarqué un comportement magnétique anormal en fonction de la température. Il fallut attendre le milieu des années 1950 pour que la notion d'équilibre de spin soit évoquée (Griffith, 1956) et que cette notion sur des composés tétracoordinés du nickel(III) soit expliquée par un faible écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet (Ballhausen & Liehr, 1959). A la même époque, Orgel (Orgel, 1955) avait soupçonné que ce faible écart était dû à la compétition entre le champ de ligands et l'énergie d'appariement électronique.

En 1963, Madeja et König entreprirent une étude systématique de l'effet de la variation des groupements anioniques X^- dans les systèmes type $[Fe^{II}(phen)_2X_2]$ (Madeja & E. König, 1963) et finirent par mettre en évidence une dépendance atypique du comportement magnétique en fonction de la température (König & Madeja, 1966). Parallèlement, Baker et Bobonich montrèrent en 1964 que le composé $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ subissait une transition de spin à l'état solide (Baker & Bobonich, 1964). Cette même année, dans le cadre de la théorie du champ de ligands (Ewald, A; Martin, R; Ros, I; White, A, 1964), le terme de « spin crossover » a été introduit pour traduire le changement d'état de spin de ces matériaux constitués d'un ion métallique central entouré de divers ligands. Depuis, des recherches actives ont conduit à la découverte de nombreux complexes à transition de spin, notamment de Fe(II) ($3d^6$) qui restent les plus étudiés (Gütlich P. , 1981), (Gütlich, Hauser, & Spiering, 1994), mais également de Fe(III) ($3d^5$) (Koningsbruggen, Maeda, & Oshio, 2004) de Co(II) ($3d^7$) (Goodwin, 2004) et plus rarement de Co(III) ($3d^6$), de Mn(II) ($3d^5$), de Mn(III) ($3d^4$) et de Cr(II) ($3d^4$) (Garcia & Gütlich, Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds, 2004). Ces composés à transition de spin sont donc des édifices constitués d'un cation central métallique ($3d^4$ - $3d^7$) de transition qui est complexé par des ligands dans une symétrie octaédrique.

1.3.1.1 Aspect moléculaire : Théorie du champ de ligands

Une théorie qui permet d'expliquer l'existence de la transition de spin est la théorie du champ de ligands, basée sur les recouvrements entre les orbitales atomiques du cation métallique central et les orbitales moléculaires des ligands complexants. Parmi l'ensemble des composés existants, nous allons utiliser les complexes à base de Fe(II) pour expliquer le phénomène de transition de spin. L'ion libre Fe(II) adopte la structure électronique $[\text{Ar}]3d^64s^0$. Pour un ion libre, les énergies des cinq orbitales atomiques d sont dégénérées (Figure 1-8 gauche).

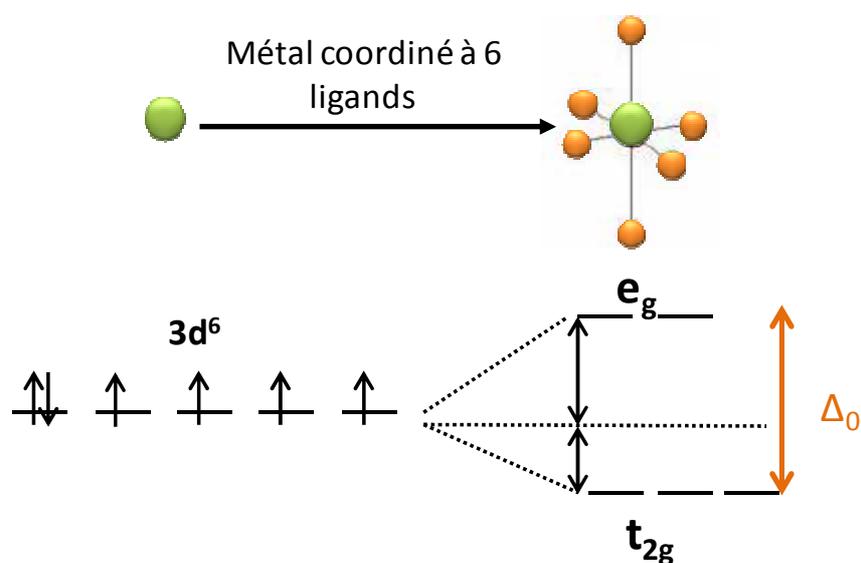


Figure 1-8 : Schéma des cinq orbitales atomiques d du Fe(II) dans le cas de l'ion isolé (gauche) et dans le cas de l'ion complexé (droite). Le complexe est de symétrie octaédrique (O_h).

En première approximation, une fois coordonné par six ligands, le cation Fe(II) se stabilise dans une symétrie octaédrique (notée O_h). La dégénérescence de ses cinq orbitales atomiques d est ensuite levée sous l'action du champ de ligands cubique (champ provoqué par les forces de cohésion des ligands) pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (orbitales moléculaires non-liantes de symétrie t_{2g}), qui est triplement dégénéré, et celui de plus haute énergie (orbitales moléculaires anti-liantes de symétrie e_g) doublement dégénéré (Figure 1-8). L'écart énergétique Δ_0 entre ces orbitales moléculaires correspond à l'éclatement du champ cristallin et dépend donc de la nature des ligands impliqués. Les six électrons d du métal peuvent se répartir de deux façons différentes.

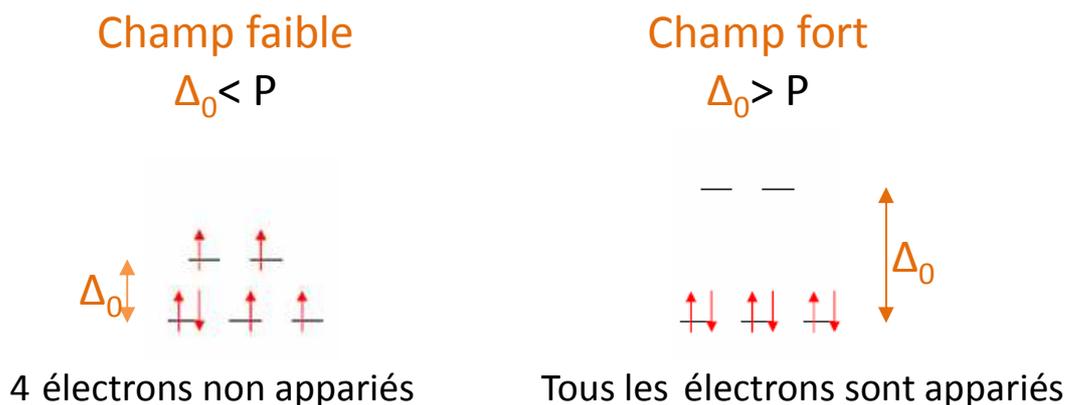


Figure 1-9 : Répartitions possibles des six électrons du métal (ion Fe^{2+}) suivant la force du champ de ligands.

Dans une configuration *de champ de ligands faible*, c'est à dire dans le cas où les ligands exercent une faible influence sur les orbitales atomiques du métal, l'énergie d'appariement des électrons, appelée énergie **P**, est supérieure à l'énergie du champ de ligands Δ_0 . Les six électrons subissent principalement l'énergie **P** et occupent alors les orbitales d du complexe en suivant la règle de Hund (Figure 1-9 à **gauche**). Ils se répartissent en remplissant le maximum d'orbitales moléculaires possibles, maximisant ainsi le nombre d'électrons non appariés. Dans ce cas, pour le complexe de Fe(II), nous dénombrons quatre électrons célibataires. Le spin total résultant est donc $S = 2$, état « paramagnétique ». C'est l'état Haut Spin (HS), noté d'un point de vue spectroscopique ${}^5T_{2g}$.

A l'inverse, dans une configuration *de champ fort de ligands*, c'est à dire lorsque les ligands influencent grandement les orbitales atomiques du métal, l'énergie Δ_0 est supérieure à l'énergie d'appariement électronique **P** et les six électrons s'apparient sans respecter la règle de Hund. Ils occupent ainsi le niveau de plus basse énergie (orbitales t_{2g}) et minimisent de ce fait le nombre d'électrons célibataires (Figure 1-9 à **droite**). La résultante du spin électronique est alors nulle ($S = 0$), état « diamagnétique ». C'est le cas de l'état Bas Spin (BS) de terme spectroscopique ${}^1A_{1g}$.

Lorsque l'énergie du champ de ligands Δ_0 est proche de l'énergie d'appariement des électrons **P**, le système peut basculer d'un état de spin à l'autre sous l'effet

d'une contrainte extérieure (température, pression, lumière, champ magnétique intense, etc.). Ces effets seront développés plus en détail dans la suite. Le peuplement différent des électrons sur les orbitales e_g et t_{2g} en fonction de l'état de spin a des répercussions importantes sur les distances de coordination et donc sur le volume de la molécule (Meissner, Köppen, Spiering, & Gütlich, 1983). En effet, la molécule dans l'état HS possède des distances métal-ligand, qui sont en moyenne plus importantes que dans l'état BS. Ceci est dû à un peuplement partiel des orbitales anti-liantes e_g . Il en résulte aussi un caractère plus covalent de la liaison Fe-N dans l'état BS. A titre quantitatif, cette longueur varie d'environ 10 % entre les deux états passant d'environ 2 Å dans l'état BS à environ 2,2 Å dans l'état HS dans les complexes Fe(II) coordinés à des ligands azotés. Ces changements structuraux importants peuvent être étudiés par spectroscopies vibrationnelles ou par les techniques de cristallographie et représentent des signatures fortes de la transition de spin.

Pour une configuration électronique d^6 dans une symétrie octaédrique la Figure 1-10 montre l'évolution des niveaux énergétiques en fonction de la force du champ de ligands (diagramme de Tanabe-Sugano). Sur l'axe des ordonnées sont représentés les états d'ions libres pour une valeur de champ de ligands égale à zéro. Suivant la règle de Hund, l'état fondamental de l'ion libre est 5D . Si un champ de ligands est appliqué, la dégénérescence de cet état est levée en deux états $^5T_{2g} (t_{2g}^4 e_g^2)$ et $^5E_g (t_{2g}^3 e_g^3)$. L'état $^5T_{2g} (t_{2g}^4 e_g^2)$ est l'état fondamental correspondant à l'état haut spin du complexe. L'état $^5T_{2g}$ reste l'état fondamental jusqu'à une valeur critique de champ de ligand Δ_{crit} qui est égale à l'énergie d'appariement de spins. Pour une valeur de champ de ligands supérieure à Δ_{crit} (indiquée par une flèche sur la Figure 1-10), l'état $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ originaire de l'état 1I de l'ion libre devient plus stable par rapport à l'état haut spin $^5T_{2g}$. L'état $^1A_{1g}$ devient alors l'état électronique fondamental. Par mesure d'absorption optique, il est possible d'observer la transition $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$ caractéristique de l'état haut spin. A titre d'exemple, pour le composé à champ faible $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, c'est la seule bande d'absorption de type d-d, et elle est située à $10\,000\text{ cm}^{-1}$ (à 295 K) et donne directement la valeur du champ de ligands Δ . Il est aussi possible d'assigner les transitions d-d caractéristiques de l'état bas spin. Pour le composé à champ fort $[Fe(CN)_6]^{4-}$, on note à 295 K la présence de 2 bandes : une dans

l'UV à $30\,000\text{ cm}^{-1}$ assignée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ et une deuxième à plus haute énergie correspondant à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. Il est plus délicat d'extraire directement la force du champ de ligands à partir des deux bandes d'absorption, mais ces deux bandes permettent la détermination des deux paramètres Δ et B qui sont pour ce complexe d'hexacyanure $\Delta = 33000\text{ cm}^{-1}$ et $B = 490\text{ cm}^{-1}$. (Jorgensen, 1962)

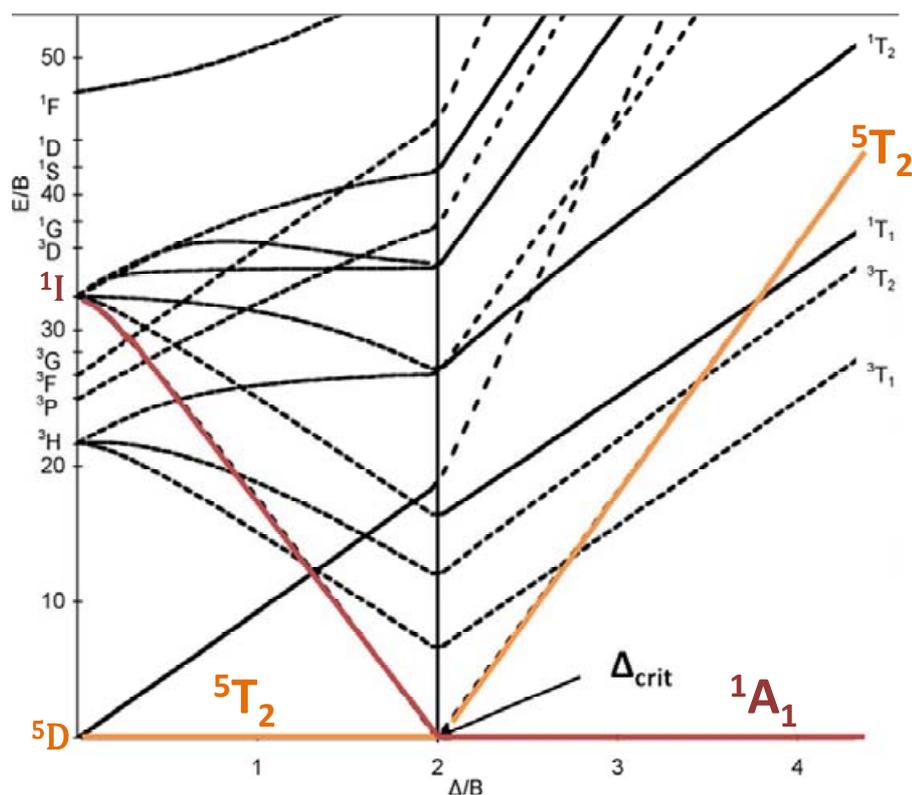


Figure 1-10 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^6 (Sugano, Tanabe, & Kamimura, 1970). Les niveaux d'énergie de l'état d^n sont représentés en ordonnées en fonction de la force du champ de ligands Δ en unité de paramètre de la répulsion électron-électron B , appelé paramètre de Racah.

La présence de deux configurations nucléaires différentes pour l'état haut spin ${}^5T_{2g}$ et l'état bas spin ${}^1A_{1g}$ implique une différence importante dans les vibrations intramoléculaires. Dans une approche classique de l'approximation d'un mode de vibration harmonique unique, nous pouvons représenter les deux états moléculaires par deux puits de potentiel dans un diagramme configurationnel (Gütlich P. , 1981) comme montre la Figure 1-11. Le puits de potentiel de l'état haut spin est placé à une plus grande distance métal-ligand R_{HS} . Les fréquences

de vibrations intramoléculaires (la constante de force) de l'état haut spin et de l'état bas spin sont différentes. Par conséquent, les deux puits de potentiel ont des concavités différentes. Les fréquences de vibration caractéristiques de chaque état sont telles que $\nu_{HS}^D < \nu_{BS}^D$ où ν_{HS}^D est la fréquence d'élongation métal-ligand totalement symétrique (« mode de respiration ») de l'état HS et ν_{BS}^D est celle de l'état BS. Les différences de force du champ de ligands et (dans une moindre contribution d'ordre vibrationnel) les différences des fréquences intramoléculaires entre les deux états conduisent à l'existence d'un gap d'énergie notée ΔE_{HB}^0 séparant les deux puits de potentiel. Un déplacement vertical en plus du déplacement horizontal entre les deux niveaux énergétiques fondamentaux est alors obtenu (Figure 1-11). En se basant sur ce diagramme des deux puits de potentiel, les conditions pour obtenir une transition de spin induite par la température sont facilement mises en évidence. En effet, pour avoir une occupation de l'état haut spin induite par la température, la valeur du gap énergétique entre les deux états $\Delta E_{HB}^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0$ doit être de l'ordre de $k_B T$. On rappelle que la force du champ de ligands varie suivant une loi en R^{-n} (où R est la distance métal-ligand et $n=5-6$) et que la différence de la liaison métal-ligand entre l'état haut spin et l'état bas spin est de l'ordre de $R_{HS} - R_{BS} = \Delta R_{HB} \approx 0,2 \text{ \AA}$ (pour un complexe de Fe^{II}N_6).

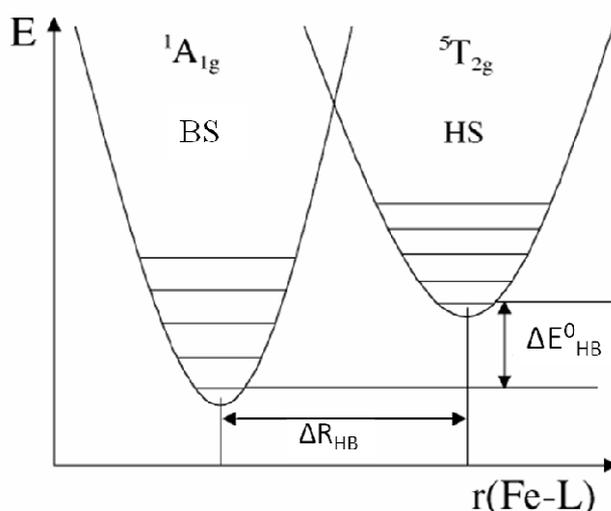


Figure 1-11 : Représentation schématisée du diagramme configurationnel des deux états moléculaires HS et BS. Les deux états sont séparés par un gap d'énergie ΔE_{HB}^0 .

1.3.1.2 Aspects thermodynamiques de la transition de spin

La transition de spin peut être décrite par une approche thermodynamique comme étant un équilibre entre deux phases HS et BS. Au premier abord, on considère un système constitué d'un ensemble de molécules isolées supposées sans interaction. Cet équilibre est régi par la variation d'enthalpie libre de Gibbs ΔG telle que :

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

La variation d'enthalpie ΔH est très dépendante de l'échantillon et se décompose en deux contributions : une contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$ et une autre vibrationnelle ΔH_{vib} .

$$\Delta H = H_{HS} - H_{BS} = \Delta H_{\text{él}} + \Delta H_{\text{vib}}$$

$\Delta H_{\text{él}}$ est estimée à 1000 cm^{-1} (12000 J.mol^{-1}) alors que la contribution vibrationnelle ΔH_{vib} est estimée proche de 100 cm^{-1} (1200 J.mol^{-1}) (Gütlich P. , 1981). En première approximation, ΔH peut être donc directement reliée à la contribution électronique et $\Delta H > 0$. Cependant, on note que la contribution vibrationnelle devient déterminante lorsque ΔE_{HB}^0 est proche de zéro (Bousseksou, Constant-Machado, & Varret, 1995). L'entropie du système ΔS se décompose aussi en deux contributions : une contribution électronique $\Delta S_{\text{él}}$ et une autre vibrationnelle ΔS_{vib} (Les autres contributions à ΔS_{tot} sont négligeables dans la plupart des solides, tels que les contributions rotationnelles, conformationnelles et translationnelles). L'entropie électronique $\Delta S_{\text{él}}$ est une résultante des changements du moment de spin total S et du moment orbitalaire angulaire L lors de la transition de spin.

$$\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} + \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$$

Les variations entropiques électroniques lors d'un passage BS→HS peuvent s'écrire en fonction du rapport des multiplicités de spin et orbitalaires des deux états moléculaires :

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R \ln \left(\frac{2S_{\text{HS}}+1}{2S_{\text{BS}}+1} \right) \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}} = R \ln \left(\frac{2L_{\text{HS}}+1}{2L_{\text{BS}}+1} \right)$$

R étant la constante des gaz parfaits. Pour une transition d'un état singulet $^1A_{1g}$ à un état quintuplet $^5T_{2g}$ (dans le cas de l'ion Fe(II)), les deux contributions électroniques se calculent ainsi :

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R \ln \left(\frac{5}{1} \right) = R \ln 5 = 13.38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}} = R \ln \left(\frac{3}{1} \right) = R \ln 3 = 9.13 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Si le champ de ligands possède une symétrie octaédrique parfaite, on doit tenir compte des deux contributions électroniques. Cependant, dans la plupart des cas, la cage entourant le cation métallique est de symétrie plus basse que O_h , conduisant à une levée de dégénérescence orbitale. On peut alors négliger $\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$ et on obtient dans ce cas :

$$\Delta S_{\text{él}} \approx \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = 13.38 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Des mesures calorimétriques effectuées sur des complexes d'ions Fe(II) ont montré que la variation entropique ΔS totale lors d'une transition de spin était comprise en générale entre $40 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $90 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ces valeurs sont très supérieures à $13,38 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, valeur attendue pour un simple changement de spin (Sorai & Seki, 1974). Cette différence a été attribuée à la contribution de l'entropie vibrationnelle ΔS_{vib} et principalement aux modes d'élongation de la liaison Fe-N et de distorsion de l'octaèdre FeN_6 . La contribution de l'entropie vibrationnelle dans la transition de spin a été initialement mise en évidence par Sorai et Seki (Sorai & Seki, 1974) et observée par spectroscopie Raman en 2000 par Bousseksou et al. (Bousseksou, et al., 2000). Par contre, pour l'état solide, il faut bien sûr tenir compte également des vibrations intermoléculaires, dont nous allons détailler les effets dans la partie qui suit. En tenant compte de la dégénérescence d'origine vibrationnelle qui est supérieure dans l'état HS par rapport à l'état BS, l'entropie ΔS est alors positive pour une conversion BS→HS. L'enthalpie $\Delta H_{\text{él}}$ et l'entropie ΔS étant donc positives dans l'équation (*), on peut conclure qu'à haute température, le terme entropique $T\Delta S$ domine et favorise

l'état le plus dégénéré, l'état HS. En conséquence, il existe une température d'équilibre notée T_{eq} où ΔG s'annule, c'est-à-dire que les enthalpies libres des formes BS et HS sont en équilibre de phase, $G_{HS} = G_{BS}$. A cette température de transition, appelée aussi température d'équilibre T_{eq} , les quantités de molécules dans l'état HS et BS sont égales ($n_{HS}=n_{BS}$). Cette température est donnée par :

$$T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad ; (\Delta G=0)$$

En conclusion, les transitions de spin induites par la température sont gouvernées par des phénomènes entropiques d'origine essentiellement vibrationnelle.

1.3.1.3 Aspects thermodynamiques: De la molécule à l'état solide

1.3.1.3.1 Système sans interactions entre les molécules

En solution (systèmes dilués), les centres métalliques sont éloignés les uns des autres et nous considérons qu'ils évoluent d'une manière quasi-indépendante et sans interaction. Considérons un premier modèle thermodynamique où les molécules sont isolées les unes des autres, l'enthalpie libre du système peut être exprimée par l'équation :

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - TS_{mix}$$

Avec n_{HS} le nombre moyen de molécules dans l'état haut spin et l'entropie de mélange S_{mix} , est définie par :

$$S_{mix} = -R[n_{HS}\ln(n_{HS}) + (1 - n_{HS})\ln(1 - n_{HS})]$$

En prenant l'origine des énergies l'état bas spin G_{BS} ($G_{BS}=0$), ΔG devient $\Delta G=G_{HS}=\Delta H-T\Delta S$ et on obtient :

$$G = n_{HS}\Delta H - RT[(1 - n_{HS})\ln(1 - n_{HS}) + n_{HS}\ln(n_{HS}) + n_{HS}\Delta S/R]$$

La condition d'équilibre du système, $(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}})_{T,P} = 0$, permet de déterminer la fraction molaire des molécules HS, n_{HS} , en fonction de la température (Slichter & Drickamer, 1972) :

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R} - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}}\right)\right]} \quad (*)$$

1.3.1.3.2 Système avec interactions intermoléculaires

Lorsque les molécules se trouvent à l'état solide, les interactions intermoléculaires jouent un rôle important dans les caractéristiques de la transition de spin. L'une des approches thermodynamiques les plus connues tenant compte des interactions intermoléculaires est le modèle thermodynamique de Slichter et Drickamer (Slichter & Drickamer, 1972) où l'enthalpie libre du système est décrite par l'équation suivante :

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{BS} - TS_{mix} + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS})$$

Où Γ représente de manière phénoménologique les interactions intermoléculaires.

En considérant G_{BS} comme étant l'origine des énergies comme préalablement décrit, on obtient :

$$G = n_{HS}\Delta H + \Gamma n_{HS}(1 - n_{HS}) - RT[(1 - n_{HS})\ln(1 - n_{HS}) + n_{HS}\ln(n_{HS}) + n_{HS}\Delta S/R]$$

La condition d'équilibre du système, $\left(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}}\right)_{T,P} = 0$, permet de déterminer la fraction molaire des molécules HS, n_{HS} , en fonction de la température :

$$T(n_{HS}) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2n_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (**)$$

Nous obtenons pour $n_{HS} = 0,5$ (le nombre de molécules à l'état haut spin est égal au celui de l'état bas spin) l'expression $T_{eq} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ (voir Figure 1-12).

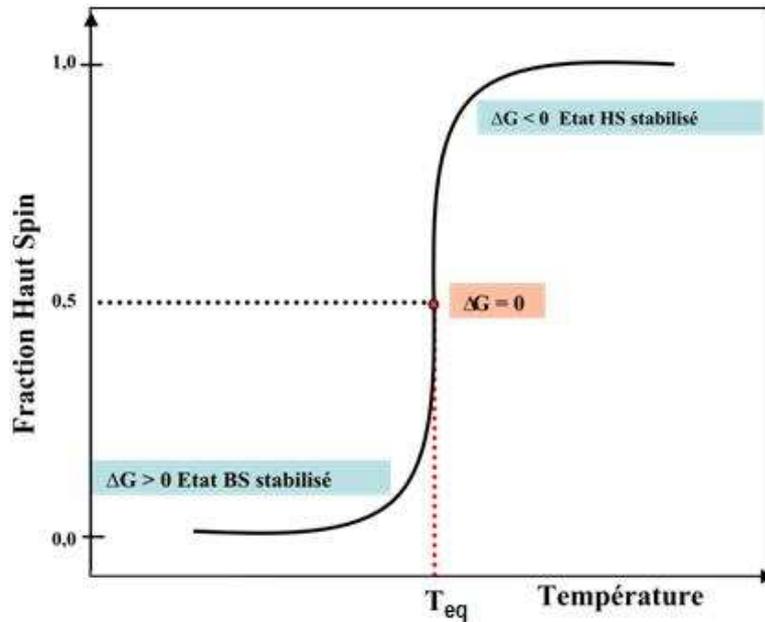


Figure 1-12 : Peuplement thermique des états de spin. En dessous de T_{eq} , ($\Delta G > 0$), ΔH est supérieur à $T\Delta S$, le facteur enthalpique domine et la forme BS est stable. Par contre, au dessus de T_{eq} , ($\Delta G < 0$), ΔH est inférieur à $T\Delta S$, le facteur entropique domine et la forme HS est stable

Dans le cas de l'absence d'interaction intermoléculaire $\Gamma = 0$, on retombe sur la même expression (*) :

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{\Delta H}{R} - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{eq}} \right) \right]}$$

Dans ce cas, le peuplement thermique des états de spin se fait selon une loi de type Boltzmann, caractéristique d'une transition de spin graduelle.

Pour $\Gamma \neq 0$, l'équation (**) permet d'obtenir l'évolution de la fraction haut spin n_{HS} en fonction de la température. Plusieurs types de transition peuvent être envisagés suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire Γ (Figure 1-13). Les transitions de spin peuvent être :

- graduelles, pour des valeurs de $\Gamma < 2RT_{eq}$, caractéristiques d'interactions intermoléculaires faibles. La dérivée $\frac{dT}{dn_{HS}}$ est positive pour $0 < n_{HS} < 1$ et la transition est alors continue sans hystérésis. Les composés correspondants sont dits faiblement coopératifs.

- abruptes, pour $\Gamma \approx 2RT_{eq}$, caractéristiques d'interactions intermoléculaires fortes. La dérivée $\frac{dT}{dn_{HS}}$ est positive, mais vaut zéro pour $n_{HS} = 0,5$. La transition est alors discontinue, mais sans hystérésis. Les composés correspondants sont dits coopératifs.
- abruptes avec hystérésis pour des valeurs de $\Gamma > 2RT_{eq}$, caractéristiques d'interactions intermoléculaires très fortes. La courbe $T = f(n_{HS})$ présente deux extrema, ce qui se traduit par l'apparition d'une hystérèse thermique (courbe verte dans la Figure 1-13). Les composés correspondants sont dits fortement coopératifs.

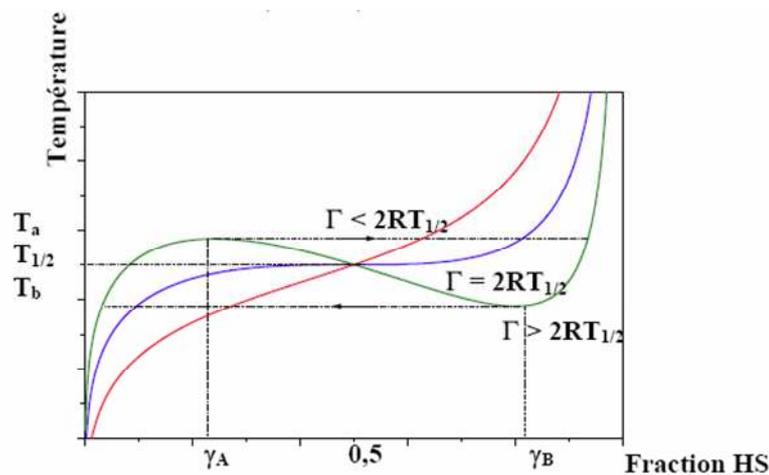


Figure 1-13 : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de Γ . $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($< 2RT_{eq}$), $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($= 2RT_{eq}$) et $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{eq}$) (Kahn, Molecular Magnetism, 1993).

Si nous examinons le cas particulier de $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($> 2RT_{eq}$), nous pouvons tracer la variation de l'énergie libre du système en fonction de la fraction HS à plusieurs températures (Figure 1-14). Nous pouvons ainsi constater la présence de la bistabilité entre les deux états HS et BS pour une gamme de températures, ce qui explique l'apparition d'une hystérésis thermique (Figure 1-15) pour certains matériaux à transition de spin.

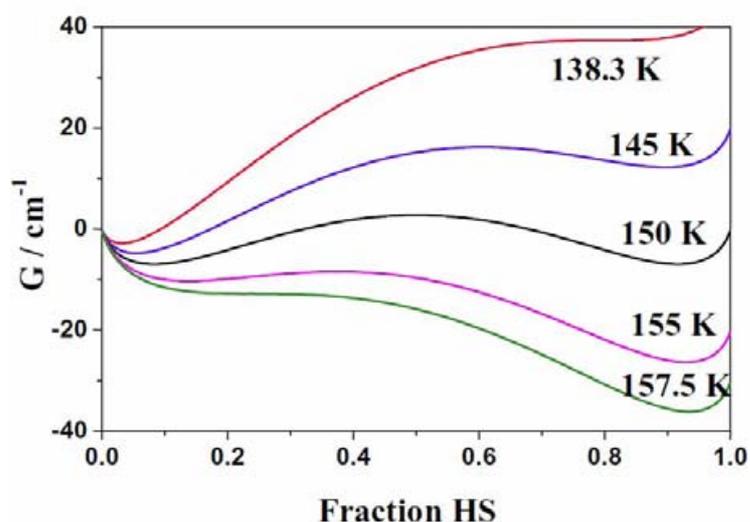


Figure 1-14 : Variation de l'énergie libre en fonction de la fraction molaire haut spin à différentes températures pour $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($>2RT_{\text{eq}}$) (Kahn, Molecular Magnetism, 1993).

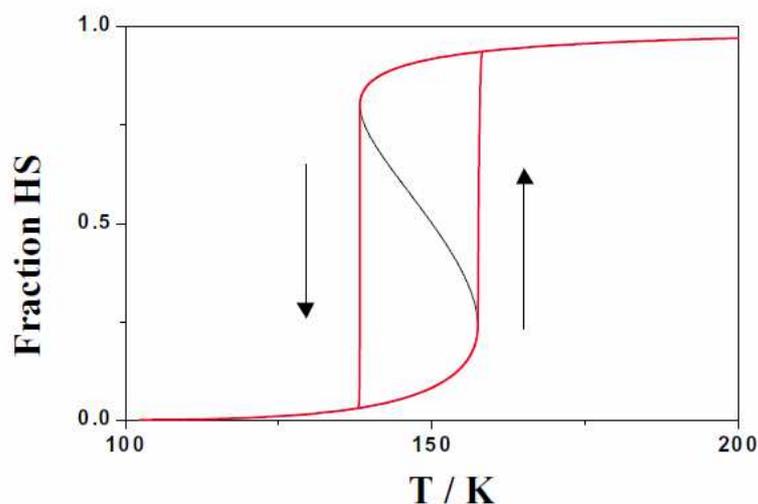


Figure 1-15 : Fraction molaire haut spin en fonction de la température pour un composé à fortes interactions intermoléculaires $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($>2RT_{\text{eq}}$) (Kahn, Molecular Magnetism, 1993).

La majorité des transitions de spin thermo-induites sont effectuées en une seule étape. Toutefois le nombre de matériaux dont la transition de spin s'effectue en deux étapes ne cesse d'augmenter. Cette transition à deux étapes est rapportée pour des matériaux polymériques (Garcia, Kahn, Rabardel, Chansou, Salmon, & Tuchagues, 1999) (Grunert, et al., 2004), polynucléaires (Nakano, et al., 2004) et mononucléaires (Yamada, et al., 2006) (Li, Wei, Tao, Huang, Zheng, & Zheng, 2010) (Buron-Le Cointe, et al., 2010) (Matouzenko, et al., 2006) (Pillet, Lecomte, Sheu, Lin, Hsu, & Wang, 2005). Cette transition résulte dans la plupart des cas de la présence de deux sites Fe(II) cristallographiquement indépendants. Les

légères différences de l'environnement de coordination résultent à deux températures de transition différentes qui sont souvent séparées par un plateau qui peut s'étendre jusqu'à plusieurs dizaines de Kelvins et peut être accompagné d'un ou deux cycles d'hystérésis.

D'autre part, une combinaison des interactions de longues et de courtes portées peuvent stabiliser une remarquable organisation des centres de fer à l'état HS et LS. Une phase intermédiaire est alors créée qui peut être stable sur une fenêtre de températures plus au moins étendue. Le suivi par DRX en fonction de la température de la structure de la phase intermédiaire donne une signature directe du développement de l'ordre de longue portée. La combinaison des interactions de courte et de longue portées est très subtile, car une légère modification de solvant (Chernyshov, VangdalB., Tornroos, & Burgi, 2009) (Li, Wei, Tao, Huang, Zheng, & Zheng, 2010) ou du contre-ion (Yamada, et al., 2006) (Yamada, et al., 2003) peut affecter sévèrement la transition à deux étapes et même dans certains cas la supprimer (Yamada, et al., 2006) (Chernyshov, VangdalB., Tornroos, & Burgi, 2009). Différentes approches théoriques ont réussi à reproduire la transition à deux étapes, citons par exemple ceux basées sur le modèle d'Ising (Bousseksou, Nasser, Linares, Boukheddaden, & Varret, 1992) et concluent que l'apparition de la transition à deux étapes est la résultante d'une congruence entre le système moléculaire à transition de spin et les degrés de liberté structuraux (les distorsions moléculaires, les contraintes du réseau, etc.).

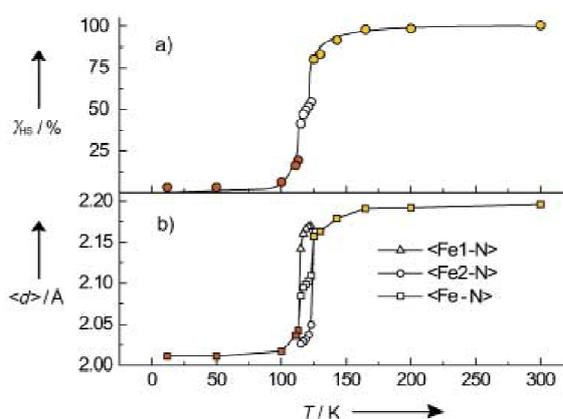


Figure 1-16 : Exemple d'une transition à deux étapes du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (pic=picolylamine). (a) Suivi de la fraction de spin n_{HS} en fonction de la température par mesures magnétiques (ligne) et par DRX (cercles). (b) La phase intermédiaire présente deux sites de fer (Hs et BS) structurellement non identiques Les distances moyennes Fe1-N et Fe2-N ainsi que leur moyenne $\langle \text{Fe-N} \rangle$. (Chernyshov, Höstettler, Tornroos, & Bürgi, 2003)

Des transitions de spin incomplètes ont également été mises en évidence. A basse température (Hélium liquide), la cinétique de la transition HS→BS devient très lente et une partie des molécules reste piégée dans l'état HS entraînant la présence d'une fraction n_{HS} résiduelle. Ce phénomène peut être obtenu par une trempe thermique (Jeftic, Hinek, Cappelli, & Hauser, 1997) où certaines molécules sont piégées dans un minimum local d'énergie. La probabilité de franchir la barrière énergétique est faible au vue de la faible agitation thermique à très basse température. Un exemple est donné par la transition de spin du composé $[Fe(3-EtO,5-NO_2-sal-N(1,4,7,10))]\cdot THF$ dont 5% uniquement des centres fer transite de l'état HS à l'état BS (Figure 1-17). Une autre possibilité pour l'existence d'une transition de spin incomplète est la présence de deux centres métalliques non équivalents. Dans ce cas, il est possible qu'un seul centre métallique subisse le phénomène de transition. Il est dans certains cas possible d'induire une transition complète en appliquant une pression (Hauser A., 1992).

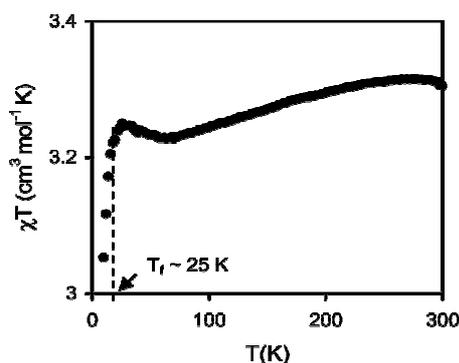


Figure 1-17 : Exemple d'une transition de spin incomplète : la variation de $\chi_M T$ montre une transition de spin de seulement ~5% pour le composé $[Fe(3-EtO,5-NO_2-sal-N(1,4,7,10))]\cdot THF$. (A $T < 30$ K, on observe aussi dans ce composé une rentabilisation de l'état HS et puis un effet de «zero-field splitting») (Salmon, Bousseksou, Donnadieu, & Tuchagues, 2005).

Le modèle thermodynamique de Slichter & Drickamer (Slichter & Drickamer, 1972) permet de décrire d'une manière simple les différents types des transitions de spin ainsi que l'apparition d'une hystérèse thermique en fonction du paramètre Γ , représentant la force des interactions intermoléculaires. Dans cette approche ces interactions intermoléculaires sont considérées comme des interactions à longue portée. Néanmoins, il a été démontré expérimentalement que la présence d'une hystérésis pouvait être aussi reliée à la formation de « domaines de spin » dans le composé, manifestant l'existence d'interactions à courte portée. Un

domaine de spin représente des molécules voisines ayant le même état de spin. Différents modèles théoriques ont été publiés, tenant compte des domaines de spin comme par exemple le modèle de Sorai et Seki (Sorai & Seki, 1974).

1.3.2 Effet de la pression et du champ magnétique sur la transition de spin

La variation de température est historiquement le premier et le plus utilisé des moyens employés pour induire une transition de spin. L'effet de la température est souvent utilisé comme un paramètre de référence. Cependant, il existe différents moyens d'induire la transition de spin. Dans ce paragraphe, nous discuterons brièvement de l'effet de la pression et du champ magnétique sur la transition de spin.

Depuis les années 1970, de nombreuses études s'intéressaient à l'effet de la pression sur la transition de spin. Un des pionniers est Ewald dont les travaux remontent à 1969 (Ewald, Martin, Sinn, & White, 1969). Il a été logiquement admis que l'application de la pression avait pour première conséquence la stabilisation de l'état du plus petit volume, l'état BS. Ceci entraîne un déplacement de la température de transition vers les hautes températures (Spiering, Meissner, Köppen, Müller, & Gütlich, 1982). La dépendance de la température de transition vis-à-vis de la pression obéit en général à la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{\partial T_{\text{eq}}}{\partial P} = \frac{\Delta V_{HB}}{\Delta S_{HB}}$$

Cette relation reflète l'influence du changement de volume de la maille cristalline sur la dépendance en pression de la température T_{eq} .

A l'équilibre thermodynamique du système, la condition $(\partial G / \partial n_{HS})_{T,P} = 0$ permet de décrire l'influence de la pression sur la transition de spin via l'équation d'état:

$$T = \frac{\Delta H_{HB} + P\Delta V - 2\Gamma n_{HS}}{k_B \ln\left(\frac{1 - n_{HS}}{n_{HS}}\right) + \Delta S_{HB}}$$

Toutefois, certains composés présentent des comportements atypiques, notamment une diminution de T_{eq} quand la pression appliquée augmente. Ce comportement est souvent expliqué par l'existence d'une transition structurale

induite par la pression (Gütlich, Ksenofontov, & Gaspar, 2005). Plus récemment, des modèles élastiques (Nishino, Miyashita, & Boukheddaden, 2003) ont montré que l'application d'une pression favorisait l'état phononique HS et dans certains cas, cette contribution des phonons devient plus importante que la contribution électronique. Il en résulte une diminution de la température de transition pour un certain intervalle de pression.

Un champ magnétique statique ou pulsé peut également perturber le processus de transition de spin. De façon générale, l'application d'un champ magnétique stabilise l'état paramagnétique HS en raison de l'effet Zeeman et il en résulte une diminution de la température de transition. Les premières études ont été effectuées avec un champ statique. Par exemple, Gütlich et al. ont montré que sous un champ de 5,5 T, la transition du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ était déplacée de 0,12 K vers les basses températures (Qi, Müller, Spiering, & Gütlich, 1983). Pour obtenir des effets plus importants, des mesures ont été effectuées avec un champ magnétique pulsé, cette technique permettant d'atteindre les 60 T (Bousseksou, et al., 2000). En conclusion, une modulation de l'état de spin d'un complexe par l'application d'un champ magnétique est donc possible, mais elle nécessite l'application de champs très élevés. L'application de champs magnétiques pulsés demeure néanmoins une perspective intéressante pour induire la transition de spin.

1.3.3 Influence de la lumière sur la transition de spin

La possibilité d'induire la transition de spin via la lumière est un domaine suscitant un grand intérêt en raison des applications potentielles (stockage d'information, commutation moléculaire, etc.). Trois phénomènes ont été identifiés permettant d'induire la transition en utilisant la lumière : les effets LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) et LIESST (Light- Induced Excited Spin State Trapping). Le troisième phénomène qui concerne la transition de spin induite par une impulsion laser dans le cycle d'hystérésis est présenté dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

1.3.3.1 Effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change)

Cet effet a été mis en évidence par Zarembowitch en 1992 (Zarembowitch & Roux, 1992). Cette technique consiste à modifier par irradiation lumineuse le

champ de ligands et par conséquent l'état de spin du centre métallique avec lequel les ligands sont coordonnés. Les premières expériences sur le LD-LISC ont été réalisées sur le composé $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ (stpy = 4-styrylpyridine). L'irradiation lumineuse provoque une isomérisation cis-trans du ligand (Roux, Zarembowitch, Gallois, Granier, & Claude, 1994). Le composé $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ présente une transition de spin autour de 108 K alors que le composé $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$ reste dans l'état haut spin sur toute la gamme de température (10 - 300 K). Cette différence de comportement magnétique a été attribuée à la force du champ de ligands du cas *trans* par rapport au cas *cis*. Par la suite, plusieurs travaux ont été menés pour augmenter la température de photo-commutation et le premier effet LD-LISC à température ambiante a été rapporté en 1999 par Boillot et al (Boillot, Chantraine, Zarembowitch, Lallemand, & Prunet, 1999).

1.3.3.2 Effet LIESST

La deuxième stratégie pour induire une photo-inscription dans un matériau Fe(II) est basée sur l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) (Decurtins, Güthlich, Köhler, Spiering, & Hauser, 1984) (Hauser A. , 1991). Le phénomène de commutation photoinduite a été observé tout d'abord en phase liquide (McGarvey & Lawthers, 1982) et la première étude en phase solide remonte aux travaux de Decurtins en 1984. Le mécanisme proposé par Hauser (Hauser A. , 1991) fait intervenir deux passages inter-systèmes successifs (Figure 1-18). L'irradiation dans la bande d'absorption de l'état BS peuple les niveaux excités 1T_1 ou 1T_2 . Le système relaxe alors de manière non radiative vers un état intermédiaire triplet, 3T_2 ou 3T_1 , puis vers l'état métastable HS, 5T_2 . La commutation BS \rightarrow HS induite par une irradiation à 980 nm via la transition $^1A \rightarrow ^3T_1$ (Hauser A. , 1991) donne une preuve de l'existence de l'état triplet intermédiaire. Le retour à l'état fondamental peut s'effectuer soit par relaxation non radiative 5T_2 vers 1A_1 , soit par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) à 820 nm, suivie par la relaxation $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$. Ce dernier phénomène est connu sous le nom de reverse-LIESST (Hauser, Güthlich, & Spiering, 1986).

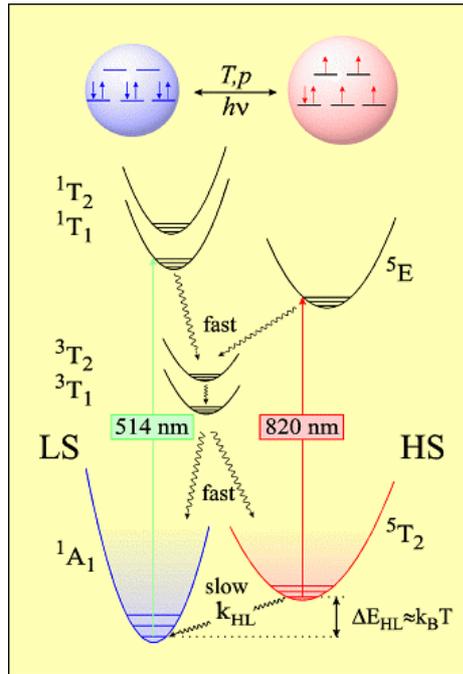


Figure 1-18 : Illustration schématique de l'effet LIESST (514 nm) et reverse- LIESST (820 nm) (Hauser A. , 1995).

1.3.3.2.1 Efficacité quantique d'une photo-conversion

La détermination quantitative de l'efficacité quantique de la photo-conversion nécessite de soigneusement prendre en compte divers paramètres tels que l'absorption de l'état haut spin qui doit être minimale à la longueur d'onde d'irradiation. De plus, la section d'absorption efficace de l'état bas spin à la longueur d'onde doit être parfaitement connue et l'épaisseur du cristal doit être choisie telle que la densité optique à la longueur d'onde d'irradiation soit inférieure à 0,1. Dans ce cas et pendant l'irradiation, le gradient d'intensité à l'intérieur du cristal peut être négligé. Enfin, pour remonter directement à la fraction haut spin, une normalisation permettant d'éliminer le bruit de fond est nécessaire car lors de l'excitation, il peut y avoir des fluctuations de la lumière diffusée par le cristal. Il serait insuffisant de suivre la lumière transmise par le cristal à une seule longueur d'onde fixée en fonction du temps d'irradiation. Une correction du bruit de fond peut être effectuée en faisant un rapport de deux régions du spectre d'absorption (par exemple : une région indépendante de l'état de spin et une seconde région qui dépend de l'état de spin). En supposant les conditions précédentes réalisées, le taux de conversion de l'état bas spin est donné par l'équation différentielle du premier ordre :

$$\frac{dn_{BS}}{dt} = -k_{exc} \eta n_{BS} = -k_{obs} n_{BS} (***)$$

Avec k_{obs} la constante observée expérimentalement et sachant que $k_{obs} = \eta k_{exc}$ tel que η est l'efficacité quantique, k_{exc} la constante du taux d'excitation proportionnelle à la section efficace d'absorption de l'état BS appelé σ_{BS} [cm^2], le flux des photons incidents $\phi = \frac{I}{h \nu_{exc}}$ [$\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] avec I [W cm^{-2}] l'intensité de l'irradiation. Nous pouvons aussi écrire $k_{exc} = \text{const } \xi_{BS} I$ où ξ_{BS} est le coefficient d'extinction. L'intégration de l'équation (*) donne :

$$n_{BS} = n_{BS}^0 e^{-t \eta k_{exc}} = n_{BS}^0 e^{-t \sigma_{BS} \phi \eta} = n_{BS}^0 e^{-t \text{const } \eta \xi_{BS} I}$$

où n_{BS}^0 est la fraction bas spin avant irradiation.

La Figure 1-19 montre la courbe de conversion de l'état BS en HS sous irradiation lumineuse continue à 514,5 nm de deux cristaux d'épaisseurs différentes à 10 K et $I = 0.35 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$. Pour un cristal de faible épaisseur (d'absorption optique $\sim 0,1$), la forme exponentielle expérimentale de la cinétique de l'effet LIESST est parfaitement en accord avec la courbe prédite théoriquement avec l'équation (*). Le coefficient d'extinction $\xi_{BS} = 19 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $k_{obs} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ montrent que l'efficacité quantique du LIESST à ces conditions est de $\eta \sim 0,8$. Pour le cristal très épais, il faut prendre en considération l'absorption du cristal qui résulte d'un gradient de concentration de l'espèce photo-convertie tel que $\frac{dI(x,t)}{dx} = -\xi_{BS} C_0 n_{BS} I(x,t)$ où C_0 est la concentration molaire du complexe à transition de spin.

A 10 K, si l'irradiation du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ est stoppée, l'état HS relaxe au bout de 10 jours (10^6 s). Par contre, pour d'autres composés comme le $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (où pic = picolylamine), le temps de vie de l'état HS est plus court. Ainsi, il faut prendre en considération le phénomène de la relaxation lors de la photo-conversion. La dépendance de la relaxation HS \rightarrow BS avec la température a été largement étudiée en mesurant la constante de vitesse de relaxation k_{HB} en fonction de la température pour divers composés. Il a été noté une forte déviation de la loi classique d'Arrhenius à basse température.

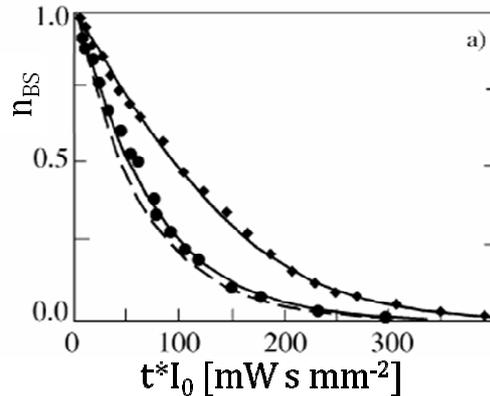


Figure 1-19 : Irradiation de l'état bas spin dans deux cristaux de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ à 10K à 514,5 nm. Effet LIESST dans un cristal mince de densité optique $\sim 0,1$ (cercles remplis). Effet LIESST dans un cristal épais (diamants remplis). Le trait discontinu représente un fit avec une simple exponentielle. (Hauser A. , 2004)

1.3.3.2.2 Relaxation des états métastables photo-induits

En 1980, Bukhs et al. (Buhks, Bixon, & Jortner, 1980) ont distingué l'existence de deux régions dans la relaxation de l'état HS photoinduit: une région à basse température (< 50 K) où la dynamique de la relaxation est dominée par l'effet tunnel et indépendante de la température, et une deuxième région où la relaxation est activée thermiquement (> 50 K). Les travaux de Bukhs utilisent une théorie « multiphonons » basée sur le couplage vibrationnel fort entre les états de spin différents. En effet, l'énergie électronique de l'état initial est transformée en énergie vibrationnelle lors d'un passage non-radiatif et non-adiabatique vers l'état final. La Figure 1-20 représente les états de spin par des puits de potentiel harmoniques en fonction de la coordonnée de vibration $\Delta Q_{\text{HB}} = 6^{1/2} \Delta R_{\text{HB}}$. Pour les composés de Fe(II) avec ligands azotés, on a $\Delta R_{\text{HB}} \approx 0,2 \text{ \AA}$ et $\Delta Q_{\text{HB}} \approx 0,5 \text{ \AA}$.

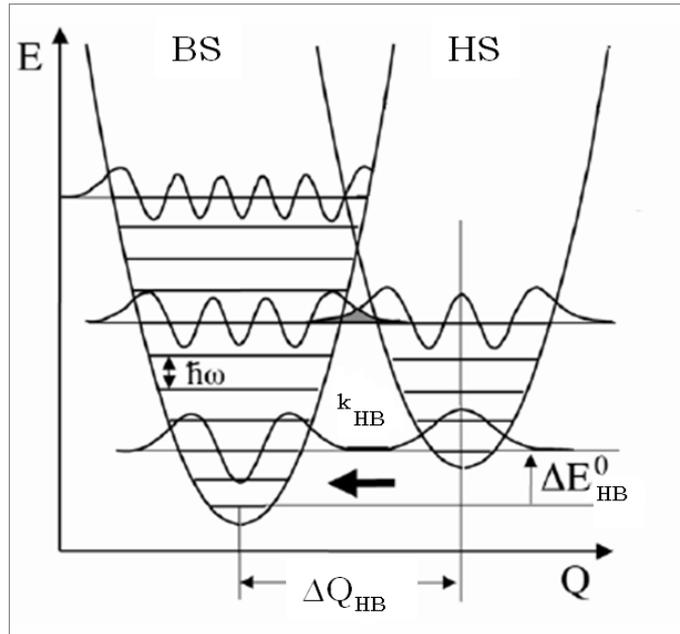


Figure 1-20 : Puits de potentiel de l'état BS et HS en fonction de la coordonnée de vibration. (Pour simplifier la discussion, les fréquences de vibration de deux états sont supposées égales.) A basses températures, l'effet tunnel se fait à travers l'état vibrationnel le plus bas de l'état haut spin (indiqués par une flèche sur la figure). A plus haute température, le passage se fait à travers les états vibrationnels peuplés thermiquement.

En appliquant la mécanique quantique, la vitesse de la relaxation est donnée par l'équation suivante (Buhks, Bixon, & Jortner, 1980) :

$$k_{HB}(T) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \omega} \beta_{HB}^2 F_n(T) , \text{ tel que : } \beta_{HB} = \langle \Phi_{HS} | H_{so} | \Phi_{BS} \rangle$$

β_{HB} est l'élément de la matrice de couplage électronique spin-orbite et $F_n(T)$ est le facteur de Franck-Condon du recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des deux états HS et BS. Le décalage vertical des deux puits de potentiel donné par la barrière d'énergie ΔE^0_{HB} peut être modifié par différents facteurs chimiques et physiques comme la dilution, la pression, la rigidité des ligands, etc. Le décalage horizontal dépend de la nature de la sphère de coordination, le plus grand décalage étant obtenu pour les complexes $Fe^{II}N_6$ $\Delta Q_{HB} = 0,5 \text{ \AA}$. Les comportements observés pour la relaxation de l'état HS vers l'état BS dépendent aussi de la coopérativité des systèmes étudiés:

Dans les systèmes faiblement coopératifs, on met en évidence des relaxations de la fraction HS en forme exponentielle qui peuvent être décrites par les équations suivantes :

$$n_{HS} = n_{HS}(t = 0) e^{-t k_{HB}(T)}$$

$$k_{HB}(T) = k_{HB}(T \rightarrow 0) + A_{HB} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

Le terme E_a est l'énergie d'activation et k_B la constante de Boltzmann. La Figure 5-5 montre des exemples de relaxation de systèmes à transition de spin faiblement coopératifs. Ces courbes de relaxation révèlent deux réponses à basse température ($T < \sim 50$ K, « Tunneling ») et à haute température ($T > \sim 50$ K, activation thermique).

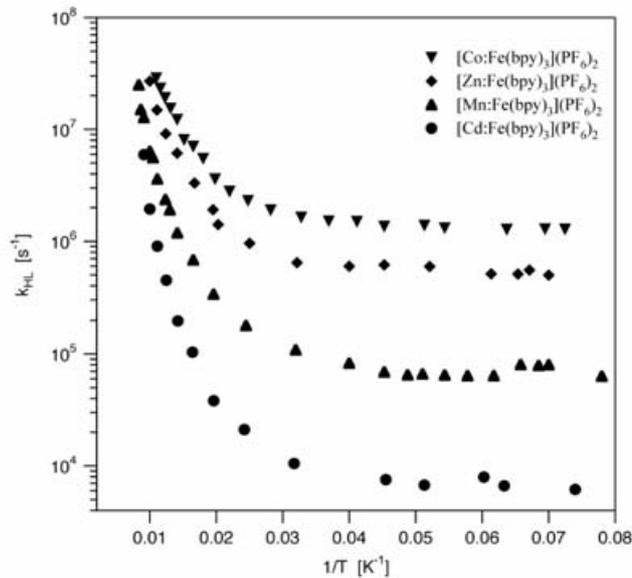


Figure 1-21 : Exemple de relaxations monoexponentielles pour des systèmes fortement dilués de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en des matrices isostructurales de $[\text{M}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$, tel que $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$. (Hauser A. , 2004).

Dans les systèmes fortement coopératifs, les courbes de relaxation ont plutôt une allure sigmoïdale. En effet, les cinétiques observées sont très lentes au début, puis ont tendance à s'accélérer et un phénomène d'auto-accélération est observé. Phénoménologiquement, Hauser a décrit la variation de la fraction HS pour ces systèmes par les équations :

$$\frac{dn_{HS}}{dt} = -k_{HB}(T, n_{HS})n_{HS}$$

$$k_{HB}(T, n_{BS}) = k_{HB}(T, n_{BS=0})e^{\alpha(T)n_{BS}}$$

Hauser a relié le facteur d'accélération $\alpha(T)$ à la constante d'interaction Γ . Par exemple, dans la région où la relaxation est thermiquement activée, la relation

peut s'écrire $\alpha(T) = \frac{\Gamma}{k_B T}$. Des études menées par Hauser sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ont permis de relier ce phénomène d'auto-accélération à des variations de pressions internes au sein du cristal qui conduisent à une modification de la barrière d'énergie entre les états BS et HS.

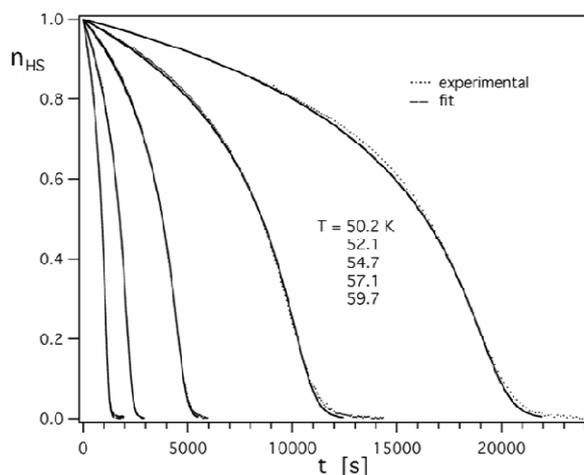


Figure 1-22 : Relaxations HS→BS pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ obtenues par spectroscopie UV-visible et modélisation à partir de l'équation phénoménologique (en pointillé).

Les recherches autour de la dynamique de la transition de spin ont été beaucoup stimulées par la découverte des états photo-excités métastables, l'effet LIESST, par Decurtins et Hauser (Decurtins, Gülich, Köhler, Spiering, & Hauser, 1984). A titres d'exemple, des travaux dans l'équipe de Hauser (Krivokapic, Enachescu, Bronisz, & Hauser, 2008) (Krivokapic, Enachescu, Bronisz, & Hauser, 2008) se sont intéressés à la dynamique de la transition de spin thermoinduite et à la relaxation de l'état HS photoinduit dans des monocristaux de $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3(\text{ClO}_4)_2]$ grâce à des mesures d'absorbance optique. En s'approchant de la température de transition ($T = 100 \text{ K}$), une élévation de la ligne de base des spectres d'absorbance a été mesurée. Ce phénomène, indépendant de la longueur d'onde, est associé à la diffusion de la lumière ce qui indique le début de la nucléation de la nouvelle phase. Selon les auteurs, la température de transition mesurée semble dépendre de l'historique de la température du départ. A titre explicatif, pour une même vitesse de refroidissement ($0,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), un décalage de la température de transition $T_{dw} = 97 \text{ K}$ est mesuré pour un refroidissement débutant à $T = 120 \text{ K}$ par rapport à la valeur de la température de transition $T_{dw} =$

100 K rapportée pour un refroidissement commençant à la température ambiante. Les auteurs rapportent un effet de « mémorisation » de la structure des domaines depuis le premier refroidissement du cristal. D'autre part, des courbes de relaxation de l'état HS photoinduit vers l'état BS du même composé $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (Krivokapic, Chakraborty, Bronisz, Enachescu, & Hauser, 2010) montrent que le temps de relaxation est plus long lorsque la température est plus proche de la température de transition. En effet, en l'absence d'interactions dans le système, la probabilité que le complexe passe de l'état HS à l'état BS augmente en augmentant la température. Les auteurs associent donc cet effet à la présence des interactions à courte portée qui favorisent la formation des germes BS et induisent un mécanisme de nucléation et croissance des domaines bas spin. De plus, les courbes de relaxation à différentes températures présentent des paliers (avec un effet de mémoire) et le nombre d'étapes peut donc donner une indication sur le nombre de domaines existants lors de la relaxation. Une autre étude sur des monocristaux de $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2\cdot\text{EtOH}]$ (Ogawa, Koshihara, Koshino, Ogawa, Urano, & Tagaki, 2000) a montré, suite à une photoexcitation, l'apparition de zones de couleurs différentes oranges et jaunes, ainsi que l'existence d'un temps d'incubation pour la photocommutation (sous irradiation constante). Une intensité seuil de photoexcitation ainsi qu'un rendement quantique très élevé ont pu être calculés. Ces diverses expériences montrent que la photoexcitation est une méthode intéressante pour détecter la présence des domaines de spin. Néanmoins, cette technique reste limitée par le fait que l'échantillon ne soit pas photoexcité (dans la plus part des cas) de façon homogène.

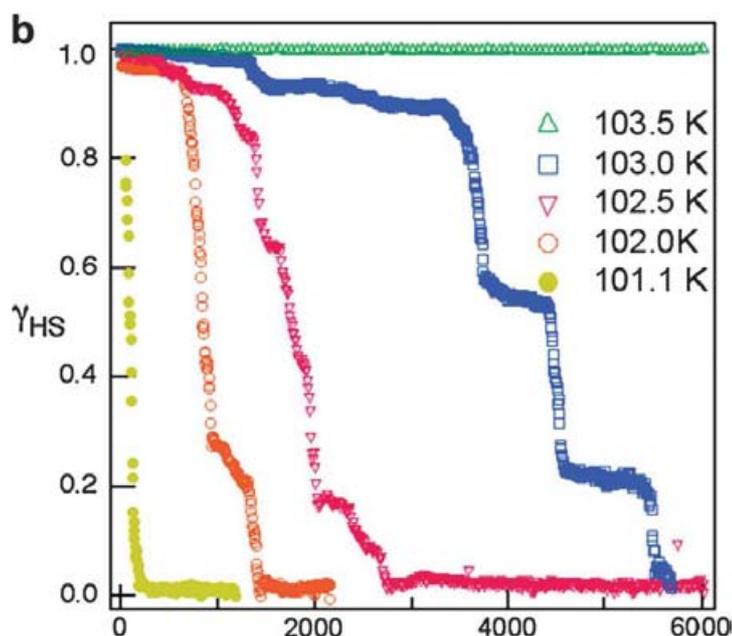


Figure 1-23 : Courbes de relaxation de l'état HS vers l'état BS à plusieurs étapes d'un monocrystal de $[\text{Fe}(\text{bbtr})_3(\text{ClO}_4)_2]$ (Krivokapic, Enachescu, Bronisz, & Hauser, 2008)

1.3.4 Méthodes de caractérisation du phénomène de nucléation et croissance dans les transitions de spin

Différentes méthodes théoriques et expérimentales ont été utilisées pour étudier la transition de spin, mais la dynamique spatio-temporelle des transitions a été relativement peu suivie. Dans cette section, nous présentons l'état de l'art des études et des techniques expérimentales et théoriques qui s'intéressent aux mécanismes de la transition de spin et en particulier à la contribution des effets coopératifs favorisant les phénomènes de séparation de phases et donc de formation des domaines de spin.

1.3.4.1 Méthodes expérimentales de mise en évidence du phénomène de la séparation de phases

La modulation des propriétés physiques des matériaux à transition de spin est principalement caractérisée par des "techniques habituelles" telles que la spectroscopie Mössbauer, la mesure de la susceptibilité magnétique ou de la densité optique, etc. Ces techniques expérimentales sont très intéressantes car elles sont capables de détecter sensiblement le changement d'état moléculaire et

elles permettent de déterminer directement la fraction de molécules à un état de spin donné. Nous présentons ainsi, les techniques permettant la détection, directe ou indirecte, de l'évolution à la fois temporelle et spatiale de la transition de spin.

1.3.4.1.1 Diffraction des rayons X ou de neutrons

Durant la transition de spin, le changement d'une phase cristalline à une autre peut être suivi par mesures de diffraction des rayons X ou neutrons. En effet, la différence de paramètres de maille est importante et permet de conclure que les phases HS et BS sont deux phases structurales distinctes. Les premières études systématique ont été effectuées par König sur des échantillons en poudre (König, Ritter, Kulshreshta, Waigel, & H.A.Goodwin, 1984) par la suite ses conclusions ont été confirmées par plusieurs études sur des monocristaux. Contrairement aux techniques mesurant des quantités macroscopiques directement reliées à n_{HS} , les expériences de diffraction sont sensibles aux phases ordonnées à longue portée qui sont structurellement cohérentes. On peut associer au faisceau incident une "longueur" de cohérence spatiale correspondant à la résolution expérimentale. Le faisceau ne peut pas être diffracté de manière cohérente par l'ensemble de l'échantillon, mais uniquement par un volume relié à cette largeur de cohérence. Au final, l'intensité diffractée totale correspond à une somme sur l'ensemble des intensités moyennes spatiale et temporelle calculées sur les différents volumes vus par le faisceau incident.

Dans le cas d'une transformation homogène observée dans les matériaux faiblement coopératifs, la transformation est homogène dans tout l'échantillon. Durant la conversion de spin (à chaque température), le système reste dans la même structure avec des paramètres de maille moyens dont les valeurs sont comprises entre celles des paramètres de maille BS et HS. Les paramètres et le volume de la maille élémentaire se transforment alors uniformément et ceci se manifeste par un déplacement continu du pic des Bragg dans l'espace réciproque. Dans ce cas, la diffraction est indépendante du volume éclairé par le faisceau. La présence d'un même nombre de pics de Bragg à toute température signifie que soit l'échantillon se compose d'une unique phase cristallographique à toute température, soit les domaines sont plus petits que la « longueur de

cohérence » et donc ne présentent pas un ordre à longue portée détectable par la DRX.

Dans le cas des composés fortement coopératifs, le développement spatio-temporel de la transition est complètement différent de la transformation homogène. En effet, la nucléation de la « nouvelle » phase va tout d'abord se faire sur des germes qui croissent pour former des domaines, c'est le phénomène de séparation de phases. Lorsque les domaines structuraux de la nouvelle phase atteignent l'ordre de grandeur de « la longueur de cohérence spatiale », ils diffractent d'une manière cohérente. On aura alors la coexistence des pics de Bragg des deux phases dans l'espace réciproque. Ce dédoublement de pics de Bragg a été observé sur les composés hautement coopératifs comme par exemple $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ (Figure 1-24) (Pillet, Hubsch, & Lecomte, 2004) (Huby, et al., 2004) (Pillet, Legrand, Souhassou, & Lecomte, 2006).

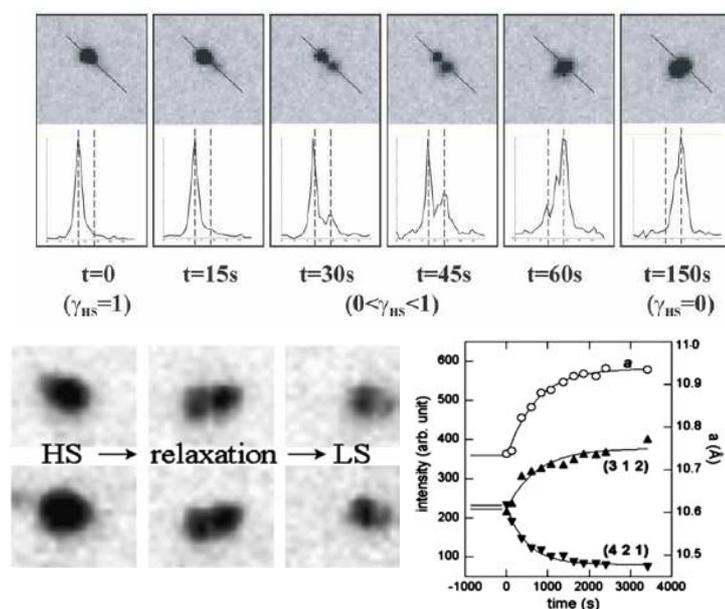


Figure 1-24 : En haut : Dynamique de la transition de spin thermo induite d'un monocristal de $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ où $T_{1/2} = 117,2$ K. Profil 2D de diffraction à différents temps et profil d'intensité montrant la coexistence de deux domaines HS et BS. (Pillet, Hubsch, & Lecomte, 2004). En bas, à gauche : zoom dans le cliché de diffraction autour des pics de Bragg montrant la coexistence de deux domaines structuraux durant la relaxation HS→BS après une irradiation laser d'un monocristal du complexe $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$. A droite, dépendance en fonction du temps du paramètre de maille a et de l'intensité de deux pics de Bragg au cours de l'irradiation par un laser (Huby, et al., 2004).

Les mesures de diffraction ont été également utilisées pour l'étude de la transition de spin hors équilibre, comme par exemple pour suivre les cinétiques de relaxation de l'état HS vers l'état BS après une trempe thermique, mais aussi après le peuplement de l'état HS métastable par une photoexcitation. D'autre part, la dynamique de la transition de spin du composé $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ (où ptz = 1-propyltetrazole) a été caractérisée par diffraction de neutrons Laue (Goujon, et al., 2006) (Jeftic, Hinek, Cappelli, & Hauser, 1997).

1.3.4.1.2 Imagerie optique

Une autre technique capable de fournir des détails microscopiques de la dynamique de la transition de spin avec des résolutions spatiales et temporelles intéressantes est la microscopie optique. L'imagerie optique des monocristaux à transition de spin a été initiée par Jeftic il y a une vingtaine d'années (Jeftic, Varret, Hauser, Roubeau, Matsarski, & Riviera, 1999) sur le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2]$ durant une photoexcitation à très basse température. Les auteurs ont signalé un problème majeur aux mesures optiques induit par les contraintes locales fortes et non homogènes provoquant l'auto-clivage des cristaux. Un an après, d'autres images optiques du composé $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$ (où pic = 2-picolylamine) après la photoexcitation par un laser ont été rapportées par Ogawa (Ogawa, Koshihara, Koshino, Ogawa, Urano, & Tagaki, 2000). Dans les deux travaux, il a été mis en évidence l'existence non homogène de motifs de couleurs différentes, attribués à une organisation de domaines de spin pas mal définie. La reconnaissance de la microscopie optique en tant que technique intéressante pour l'étude des matériaux à transition de spin a réellement été réalisée lors de la démonstration de l'apport quantitatif de cette technique à travers des mesures colorimétriques (Goujon, et al., 2008).

Des études de l'équipe de Versailles ont montré que l'utilisation habile de différentes techniques de l'imagerie optique (polariseurs croisés, etc.) permet l'accès à différentes informations de l'échantillon (fraction de spin, structure cristallographique) localisées dans l'espace et dans le temps. Ces auteurs ont réussi à mettre en évidence des zones de nucléation de la nouvelle phase, souvent sur des défauts macroscopiques (les bords des cristaux sont aussi considérés comme des défauts). Ce phénomène est suivi d'une propagation d'un front plus au moins défini dans différents composés coopératifs :

[Fe(bbtr)₃(ClO₄)₂] et [Fe(btr)₂(NCS)₂]·H₂O] où bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl) et btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole (Figure 1-25) (Chong, et al., 2010) (Varret F. , et al., 2011) (Chong, et al., 2011) (Slimani, et al., 2011).

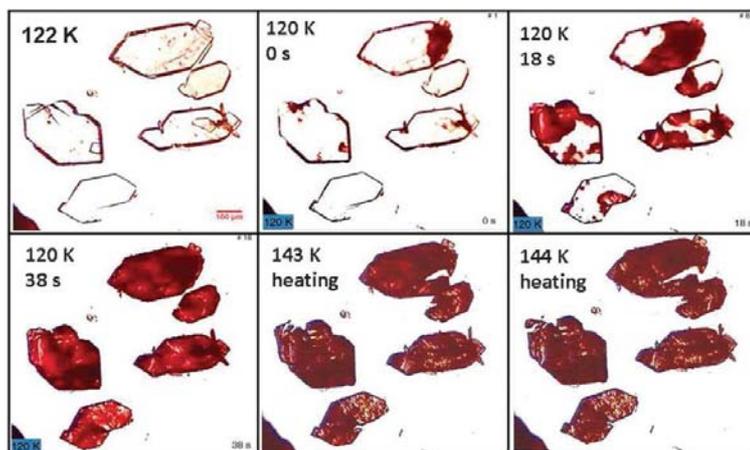


Figure 1-25 : Images de microscopie optique en champ clair de cinq cristaux de [Fe(btr)₂(NCS)₂]·H₂O]. En haut : Refroidissement avec 0,1 K.min⁻¹ en s'arrêtant à 120 K. En bas : Images de la transition BS→HS lors du chauffage avec une vitesse de 0,5 K.min⁻¹.

Pour les composés [Fe(bbtr)₃(ClO₄)₂] et [Fe(btr)₂(NCS)₂]·H₂O] des vitesses de propagation de l'ordre de 1-10 μm.s⁻¹ ont été reportées pour des fronts quasi-linéaires se propageant suivant des directions bien définies. La magnitude de la vitesse mesurée de quelques micromètres par seconde est très inférieure à la vitesse du son. Cette vitesse est directement liée aux transformations incluant des déformations élastiques et est estimée pour des matériaux moléculaires de l'ordre de 2000 m.s⁻¹ (pour des valeurs typiques de 2000 kg.m⁻³ en masse spécifique et pour un module d'élasticité isostatique (ou module de « bulk ») de 10¹⁰ Pa). En effet, les auteurs suggèrent un mécanisme multi-échelles de la transformation de phase induit par les contraintes (Varret F. , et al., 2011) (Slimani, et al., 2011). Ils proposent que la propagation de la transition thermique est camouflée dans des échelles méso- et macroscopiques à cause des contraintes et de défauts structuraux. Ceci provoque une dissipation d'énergie et résulte en une réponse viscoplastique du matériau. Ce mécanisme de transformation pourrait être dépendant de la taille et de la forme des cristaux étudiés.

La microscopie optique est une technique non invasive (dans la plupart des cas) qui fournit des informations spatio-temporelles quantitatives sur la transition de

spin. De plus, les résolutions temporelle et spatiale (aux limites de la diffraction optique) qu'elle offre demeurent très intéressantes pour l'étude de la dynamique de la transition. Cependant, plusieurs limitations ont été identifiées comme par exemple les problèmes techniques de thermalisation des échantillons ou d'étanchéité des « petits » cryostats utilisés et qui peuvent aussi fausser ou rendre difficile l'imagerie des matériaux sensibles à l'air ou à l'humidité. D'autres problèmes dus cette fois-ci à la nature même du matériau peuvent être rencontrés. A titre d'exemple, au cours du refroidissement du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, une déshydratation a été mise en évidence (Pillet, Hubsch, & Lecomte, 2004), ce qui engendre des contraintes mécaniques importantes pouvant entraîner des clivages de ces cristaux, voir même leurs destructions. Ce phénomène (auto-clivage) et en général la non-reproductibilité des cycles thermiques compliquent évidemment l'interprétation des résultats reportés sur la transition de spin dans ce matériau. Ainsi, l'utilisation évidemment d'une huile minérale dans des études ultérieures a permis de limiter ces effets mécaniques et de faciliter la thermalisation des cristaux. Néanmoins, il a été impossible de réaliser plusieurs cycles thermiques sans endommager l'échantillon.

1.3.4.1.3 Imageries spectrales : Raman et InfraRouge (IR)

Les premières études spectroscopiques qui se sont intéressées à la coexistence des deux états HS et BS à la température de transition dans des échantillons à l'état solide datent de 1965 (Baker & Bobonich, 1964). Des spectres d'absorption IR ont été enregistrés pour des composés à transition de spin au voisinage des températures de transition et montrent la coexistence des marqueurs des deux états HS et BS. L'exemple du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ illustre ceci : il présente de forts marqueurs d'états de spin *via* les modes $\nu(\text{C-N})$ (Sorai & Seki, 1974). A la température de 297 K (~120 K supérieure à la température de transition), on note la présence d'un doublet intense à 2074 et 2062 cm^{-1} qui représente la signature de l'état ${}^5\text{T}_2$. En diminuant la température, l'intensité de ce doublet diminue et un nouveau doublet du $\nu(\text{C-N})$, marqueur de l'état ${}^1\text{A}_1$, apparaît à 2114 et 2107 cm^{-1} (Figure 1-26). A la température de transition, 179,5 K, les deux doublets coexistent et sont de même intensité. Les fréquences $\nu(\text{C-N})$ de chaque état de spin ne dépendent pratiquement pas de la température alors que le décalage entre elles est de 40 ~ 45 cm^{-1} .

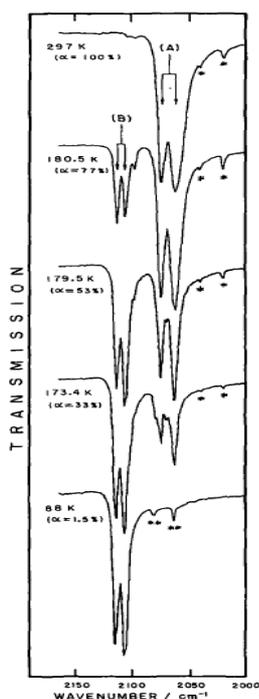


Figure 1-26 : Variation en fonction de la température des spectres infrarouge de $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{-(NCS)}_2]$ dans la région de fréquences d'élongation de la liaison C-N. (Sorai & Seki, 1974)

Le couplage de ces deux techniques de spectroscopie vibrationnelles (Raman et FTIR) à un microscope optique permet de réaliser une imagerie spectrale avec une résolution spatiale très intéressante. La première tentative d'investigation par imagerie Raman des mécanismes de nucléation et croissance dans les composés à transition de spin a été effectuée dans notre équipe sur des cristaux de $[\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Molnár, Bousseksou, Zwick, & McGarvey, 2003). La transition de spin induite par la température a été suivie quantitativement grâce aux intensités des marqueurs Raman des états HS et LS, notés A_{HS} et A_{LS} telles que $n_{HS} = \frac{A_{HS}}{A_{HS}+A_{LS}}$. L'imagerie point par point a été possible grâce à une platine de déplacement micrométrique motorisée sur laquelle un cryostat a été posé. La transition de spin du cristal étudié possède un cycle d'hystérésis « aplati » puisque ces deux branches s'étendent sur une dizaine de degrés de température. Cette étude se conclut par l'impossibilité de détecter des domaines de spin de tailles supérieures à la taille du spot laser ($\sim 2 \mu\text{m}$) au cours de la transition de ces cristaux.

La spectroscopie Raman est une méthode expérimentale d'investigation intéressante pour les mécanismes de nucléation et croissance en raison de sa

résolution spatiale proche du micromètre, qui permet de cartographier l'état de spin, mais aussi les changements de la structure cristalline et les propriétés élastiques de l'échantillon. Cependant, des limitations expérimentales comme par exemple les effets du chauffage ou la photo-excitation dus au faisceau laser doivent être soigneusement prises en considération. Ces problèmes peuvent être évités en microscopie infrarouge, mais au détriment d'une résolution spatiale moins intéressante (~10 μ m).

Il reste à noter que les progrès techniques actuels dans le domaine de l'imagerie spectroscopique vibrationnelle est remarquable. A titre d'exemple en focalisant le faisceau laser avec une lentille cylindrique, il est possible de sonder une ligne complète de taille micrométrique de l'échantillon. La cartographie Raman d'une ligne micrométrique au même temps est alors possible. En combinant cela avec des techniques d'acquisition plus poussées, il est possible d'enregistrer des spectres avec une vitesse 100x plus rapide que la technique point par point. D'autre part, en imagerie IR l'apparition des détecteurs matriciels permet également d'atteindre des vitesses très élevées.

1.3.4.1.4 Microscopies à hautes résolution

La microscopie à force atomique (AFM) a été très peu exploitée pour caractériser les matériaux à transition de spin. Cette technique a été surtout utilisée pour mesurer les dimensions des objets nanométriques et micrométriques et caractériser l'état de surface et la hauteur des couches minces à transition de spin (Molnár, et al., 2007) (Cavallini, et al., 2008). A ce jour, la seule tentative d'étude des domaines de spin dans des monocristaux a été réalisée à température ambiante sur deux composés et rapportée par l'équipe de Versailles (Chong, et al., 2010). Le premier composé est mononucléaire, $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, et le second est tri-nucléaire, $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ avec $\text{hyetrz}=4\text{-}(2'\text{-hydroxyethyl})\text{-}1,2,4\text{-triazole}$ et présente une conversion de spin graduelle centrée à température ambiante. Il a été montré que la surface du cristal du composé $[\text{Fe}_3(\text{hyetrz})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$ présente des zones formées par des terrasses et des vallées d'une hauteur pratiquement constante de 1 nm. Grâce à leurs différences de phases, ces zones sont attribuées à deux différents matériaux : le composé à transition de spin et une couche de revêtement due à l'humidité de l'atmosphère ambiante. Ces zones sont agencées dans des motifs

de 10 à 20 nm, semblables aux motifs de la « peau de léopard ». Les auteurs ont reporté sur le même composé une réduction drastique de 30 % du module d'élasticité isostatique quand le cristal est en contact avec l'atmosphère ambiante. L'interaction entre la surface du cristal et la pointe de l'AFM ainsi que la présence d'une couche fluide de revêtement due à l'humidité atmosphérique ont rendu l'interprétation des mesures AFM très difficile.

La microscopie à force atomique peut présenter des limitations techniques pour la caractérisation des matériaux à transition de spin comme par exemple les gammes de température et d'atmosphère parfois très réduites. Pour certains modes de caractérisation (mode contact), l'AFM devient une technique invasive et l'interaction avec la pointe demeure très critique pour les matériaux à transition de spin. Néanmoins, la microscopie à force atomique et plus généralement les techniques de sondes locales (SNOM,..) restent des techniques très intéressantes pour l'étude des matériaux à transition de spin grâce à la résolution nanométrique qu'elles offrent. Notons ici, que les premières études STM sont très encourageantes mais restent controversées à cause de la difficulté de l'interprétation des images (Alam, et al., 2010). A part les sondes locales, les techniques de microscopies électroniques (MEB, TEM,..) sont aussi intéressantes pour l'étude de la transition de spin. Cependant, des mesures fines ne sont pas évidentes à cause de l'effet de chauffage du au faisceau d'électrons focalisé.

1.3.4.2 Etudes théoriques du phénomène de la séparation de phases

1.3.4.2.1 Le modèle d'Avrami appliqué à la TS

En 2011, l'équipe de Boukhddaden a montré la dépendance temporelle locale de la densité optique lors d'une transition HS→BS, dans une zone du cristal du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ où btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole (Slimani, et al., 2011). Les auteurs ont trouvé, après un ajustement d'Avrami, un coefficient $n = 0,55 \pm 0,25$ et $K \sim 1,5 \text{ s}^{-1}$. A partir de cette valeur de $n \sim 0,6$, ils ont attribué localement un caractère diffusif planaire à la transition de spin HS → BS de ce composé (Figure 1-27). Dans d'autres régions du cristal, les auteurs ont mesuré des valeurs supérieures de n . Ils ont par conséquent observé une cinétique différente et ont rapporté un processus récurant d'accélération et de décélération.

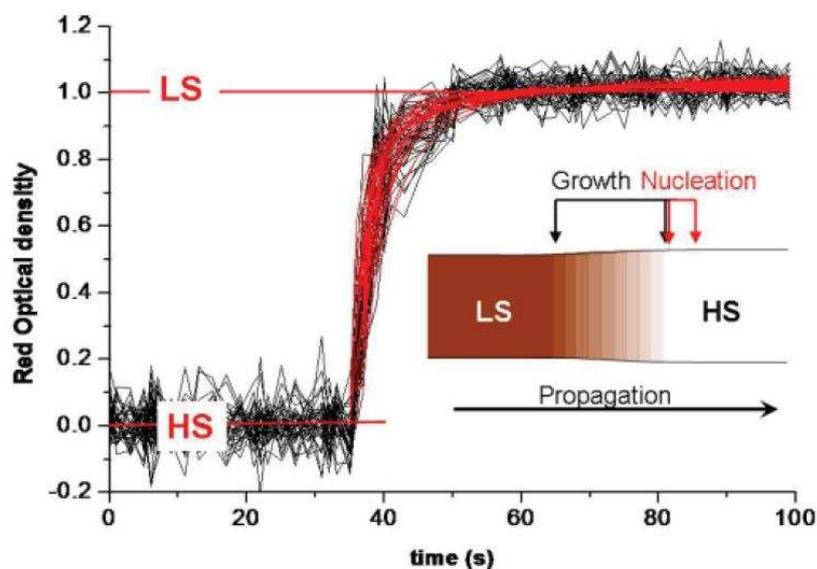


Figure 1-27 : Variation de la densité optique (DO) montrant la cinétique locale de la transition de phases HS → BS dans un cristal du composé $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les courbes noires expérimentales montrent la variation de la DO extraites depuis différents pixels de la caméra, suivant un segment du cristal. Les courbes rouges présentent l'ajustement théorique avec l'équation d'Avrami. L'insert schématise le processus de la nucléation-croissance de la phase bas spin (BS) dominé par les contraintes résultant du changement de volume (Slimani, et al., 2011).

Une investigation antérieure avec la DRX sur les mêmes cristaux a rapporté des coefficients d'Avrami nettement supérieurs; $n = 2.2$ (1) et $K \sim 0.0069$ (1) s^{-1} associés à une valeur moyennée de la transition dans tout le cristal (Pillet, Legrand, Souhassou, & Lecomte, 2006). Les auteurs ont suggéré alors un caractère multi-échelles (micro-macro) de la transition de spin qui pourrait expliquer ces divergences de valeurs locales et globales rapportées sur le même composé. Ainsi, le modèle d'Avrami appliqué aux transitions de spin permet de comparer les cinétiques de différentes transitions. En revanche, la détermination du mécanisme décrivant exactement ces transitions à travers ces paramètres n'est pas encore évidente.

1.3.4.2.2 Le modèle de Sorai et Seki

Sorai et Seki ont été parmi les premiers à suggérer que les transitions de spin de premier ordre sont accompagnées d'une séparation des deux phases HS et BS (Sorai & Seki, 1974). Pour des transitions de premier ordre et proches de la température de transition, ils prévoient que la phase initiale contient de germes de la nouvelle phase et que ces germes atteignent une même taille critique. Ils

considèrent que ces domaines sont sans interaction. En considérant un système constitué de N domaines ayant des températures de transition centrées autour de T_c et chaque domaine comportant n molécules (avec $N.n = 1$ mole), l'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1 - n_{HS})G_{LS} + NkT\{n_{HS}\ln(n_{HS}) + (1 - n_{HS})\ln(1 - n_{HS})\}$$

Et l'entropie de mélange du système s'écrit :

$$S_{mix} = -\frac{R}{n} [n_{HS}\ln(n_{HS}) + (1 - n_{HS})\ln(1 - n_{HS})]$$

Pour $(\frac{\partial G}{\partial n_{HS}})_{T,P} = 0$ on obtient directement la fraction des molécules à l'état HS :

$$n_{HS} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{n\Delta H}{R} - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right]}$$

Dans ce modèle, aucune constante d'interaction n'est introduite explicitement dans l'expression de l'énergie libre. Cependant, l'hypothèse de l'existence des domaines sous-entend l'existence des interactions intermoléculaires à l'intérieur des domaines favorisant le regroupement des molécules de même état de spin. Ce modèle prédit que, plus la taille des domaines augmente plus, la transition devient abrupte.

1.3.4.2.3 Les modèles de type Ising

L'idée des modèles de type Ising est de donner une représentation microscopique simplifiée, des états moléculaires et des interactions intermoléculaires. Le premier modèle a été proposé par Wajnflasz (Wajnflasz & Pick, 1971) et adapté comme un modèle à deux niveaux dégénérés ; chaque niveau correspondant à une configuration électronique donnée. L'hamiltonien d'Ising d'un système à deux états HS et BS s'exprime en fonction de l'écart énergétique Δ , et un paramètre phénoménologique d'interaction moléculaire J_{ij} entre deux sites i et j . Il s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum_i \frac{\Delta}{2} \sigma_i + \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

σ_i et σ_j sont des opérateurs fictifs avec des valeurs propres ± 1 associées aux états HS et BS. Pour résoudre ce système, l'approximation du champ moyen est généralement utilisée, c'est-à-dire toutes les interactions subies par une molécule dans le solide sont remplacées par un champ unique appelé champ moléculaire. La thermodynamique statistique permet alors de calculer la fonction de partition du système qui tient compte du taux d'occupation des niveaux d'énergies et de l'évolution de l'aimantation en fonction de la température. On retrouve alors des équations identiques à celles obtenues dans le modèle thermodynamique de Slichter-Drickamer, notamment l'apparition d'une boucle d'hystérésis pour une constante d'interaction $J_{ij} > k_B T_{1/2}$. Bousseksou a montré que ce modèle pouvait être modifié afin de prendre en compte l'effet des vibrations intramoléculaires (Bousseksou, Constant-Machado, & Varret, 1995) ou pour reproduire une transition à deux étapes avec une double brisure de symétrie (Bousseksou, Nasser, Linares, Boukheddaden, & Varret, 1992). Notons aussi que des versions dynamiques de ce modèle ont été également proposées (Boukheddaden, Linares, Codjovi, Varret, Niel, & Real, 2003). Ce modèle suppose une répartition aléatoire des sites HS et BS dans le solide. Or, on peut imaginer qu'au contraire, dans les composés coopératifs, il y a apparition de domaines de spin. D'autres modèles se basant sur le modèle d'Ising, mais ajoutant des interactions intra- et intermoléculaires ont réussi à modéliser une séparation des phases HS et LS.

A titre d'exemple, **le modèle anharmonique** se base sur la vision d'un modèle de spin à deux niveaux dégénérés, mais a l'originalité de tenir compte de la déformation élastique du réseau (Nicolazzi, Pillet, & Lecomte, 2008) (Nicolazzi, Pillet, & Lecomte, 2009). Le modèle standard microscopique de type Ising, emploie un terme d'interaction J_{ij} qui est constant quelque soit l'état de spin et indépendant de la distance séparant les molécules, « ce qui n'est pas le cas dans la réalité ». Pour tenir compte de la déformation élastique du réseau, un degré de liberté additionnel a été introduit dans le modèle anharmonique pour rendre compte à la fois de l'énergie du réseau et des contraintes locales, provoquées par le changement de l'état de spin de molécules. Ce modèle est un modèle élastique à deux variables qui permet de simuler des séparations de phases cristallographiques thermo- et photo-induites (Figure 1-28).

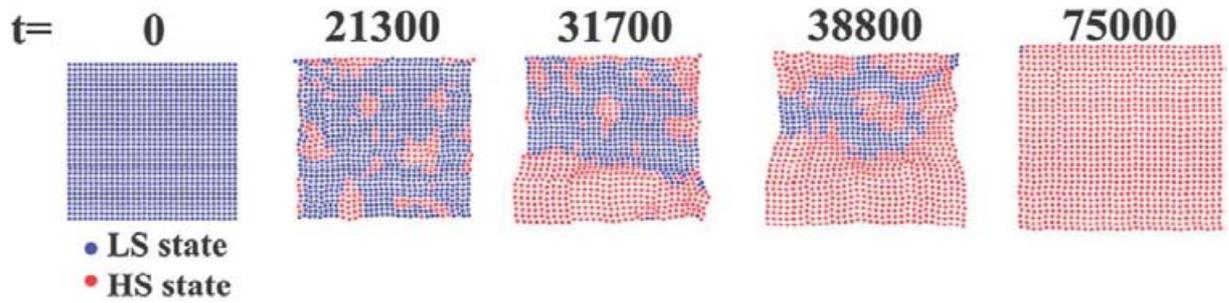


Figure 1-28 : Simulation de l'évolution temporelle de l'état d'un système sous photo-excitation avec le modèle anharmonique. Nucléation et croissance des domaines à l'état HS (en rouge) dans une matrice initialement à l'état BS (en bleu) par l'effet des distorsions élastiques.

1.3.4.2.4 Transition de spin simulée par un modèle élastique aux conditions de bords libres

Nishino et al (Nishino, Enachescu, Miyashita, Boukheddaden, & Varret, 2010) ont aussi étudié le phénomène de la nucléation et croissance des domaines d'une transition de spin HS↔ LS présentant une hystérésis thermo-induite. Ils montrent que les interactions élastiques entre les molécules de différents volumes induisent des interactions à longue portée et que les conditions des bords périodiques jouent un rôle significatif dans la dynamique de la transition de spin. Par conséquent, une structure en domaines est obtenue avec les conditions des bords libres en contraste avec un système aux bords périodiques.

Ils adoptent un modèle où les molécules de transition de spin sont agencées suivant un réseau carré et donnent l'hamiltonien du système à transition de spin suivant, en considérant les deux interactions intra- et intermoléculaires :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m + \sum_{i=1}^N V_i^{intra}(r_i) + \sum_{i=1}^N P_i^2 / 2M + \sum_{\langle i,j \rangle} V_{ij}^{inter}(X_i, X_j, r_i, r_j)$$

où X_i et P_i sont les coordonnées et le moment conjugué du centre de masse de la $i^{\text{ème}}$ molécule. r_i et x_i sont les variables conjugués de la $i^{\text{ème}}$ molécule en mode de symétrie totale. L'énergie de potentiel intramoléculaire est représentée dans la Figure 1-29 (trait continu), avec $x = r - r_{BS}$. Le potentiel intermoléculaire s'écrit en fonction de la force d'interaction intermoléculaire et est pris en considérant uniquement les interactions entre les premiers et les seconds voisins (Nishino, Boukheddaden, Konishi, & Miyashita, 2007).

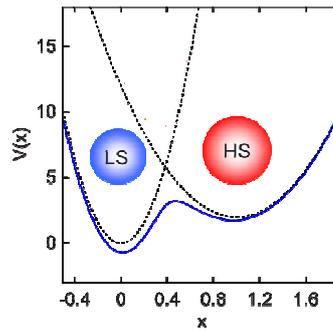


Figure 1-29 : Potentiel intramoléculaire $V(x)$ avec $\omega_{LS} = 2 \omega_{HS}$ (trait continu bleu). Les énergies de potentiels HS et LS sans recouvrement quantique (traits discontinus). (Nishino, Enachescu, Miyashita, Boukheddaden, & Varret, 2010)

Leur modélisation est effectuée en utilisant la dynamique moléculaire d'un réseau carré à transition de spin avec des conditions aux bords libres. Lors du refroidissement du système, ils observent une séparation des phases HS et BS. La nucléation de la phase BS est effectuée aux quatre angles du réseau carré. En diminuant davantage la température, les domaines fusionnent et tout le système est converti à l'état BS (Figure 1-30). Les auteurs ont aussi étudié la différence d'énergie, notée ΔE , entre l'état stationnaire et l'état final BS. Ils montrent une diminution de ΔE et donc une stabilisation du système quand le nombre de molécules convertis à un angle du réseau est grand. La formation des larges domaines BS est donc énergétiquement favorable aux différents angles du système. Aucune nucléation des domaines BS n'est observée au milieu du réseau même en augmentant la taille du système étudiée. Quant à la transition BS→HS, la nucléation des molécules HS s'effectue aussi aux angles du réseau carré. On remarque aussi une zone de nucléation homogène au milieu du système différente à la nucléation des molécules à l'état BS. En effet, à plus hautes températures et lors du chauffage du système, on a une augmentation de l'entropie qui influe aussi le changement de la configuration électronique du système.

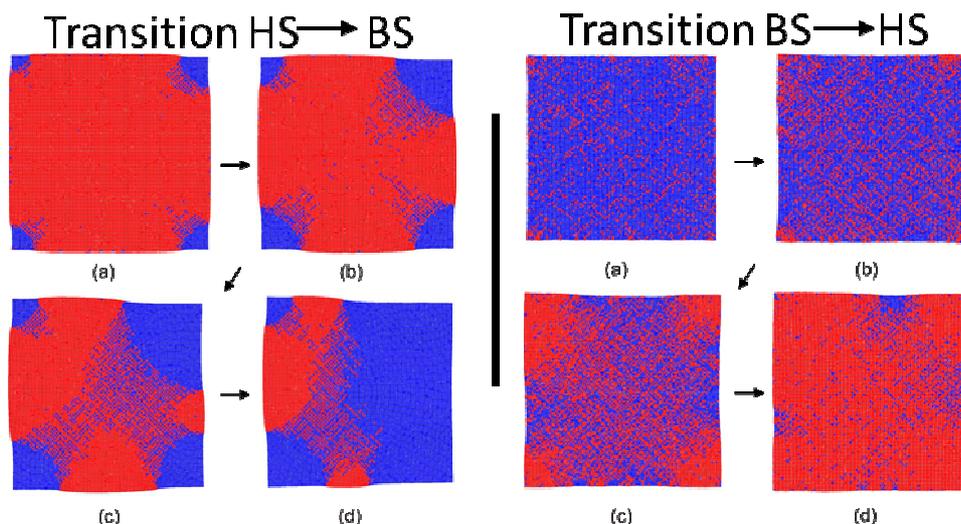


Figure 1-30 : Mécanisme de nucléation et croissance des domaines de spin dans un réseau carré avec des conditions de bords libre en mode refroidissement (à gauche) et en mode chauffage (à droite).

1.3.4.2.5 Transition de spin simulée par un modèle mécano-élastique

Enachescu et al (Enachescu, Stoleriu, Stancu, & Hauser, 2009) ont étudié la relaxation de l'état HS métastable induit à basse température, via un modèle mécano-élastique. Dans des conditions de bords libres, ils considèrent les molécules à transition de spin comme des sphères rigides agencées dans un réseau hexagonal 2D et en interactions élastiques via des ressorts (Figure 1-31).

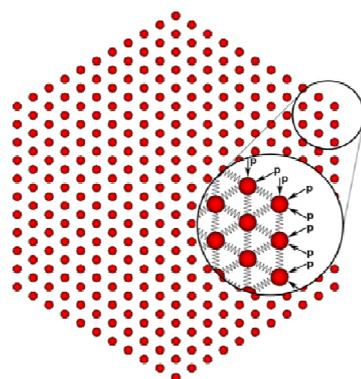


Figure 1-31 : Réseau hexagonal de molécules connectées par des ressorts.

Le modèle considère que les molécules sont initialement à l'état HS métastable et que tous les ressorts sont dans un état d'équilibre. Ensuite, une pression externe est appliquée au réseau à travers ses bords. La pression appliquée est simulée à des forces agissant sur les particules situées aux bords du réseau

dans une direction parallèle aux déplacements des ressorts (Figure 1-31). La probabilité de relaxation est donnée par l'équation classique :

$$P_i = k_0 \exp\left(-\frac{E - \kappa p_i}{T}\right)$$

avec k_0 le facteur pré-exponentiel, E est l'énergie d'activation en absence d'interactions, p_i est la pression agissant sur la $i^{\text{ème}}$ molécule, κ est une constante d'interaction et T est la température. Quand une molécule change d'état HS à BS, la force instantanée agit sur ses premiers voisins et détermine leurs déplacements et puis agit progressivement sur le reste des molécules du réseau. Pour trouver la position d'équilibre de chaque molécule du système, les auteurs considèrent que chaque molécule a un mouvement d'oscillation harmonique. Dans ce modèle, une même constante élastique est définie pour toutes les molécules dans l'état HS et BS. Comme attendu dans le cas de faibles interactions, chaque molécule relaxe de l'état HS à l'état BS indépendamment des autres (Figure 1-32a). Par contre, quand les interactions sont fortes, des domaines de spin sont formés aux bords et aux coins du système étudié (Figure 1-32b). Ces molécules converties et agrégées peuvent à leur tour déclencher la transition des molécules voisines et un phénomène d'avalanche est alors observé. Ce phénomène se manifeste par des sauts discontinus dans la courbe de transition (Sethna, 1993).

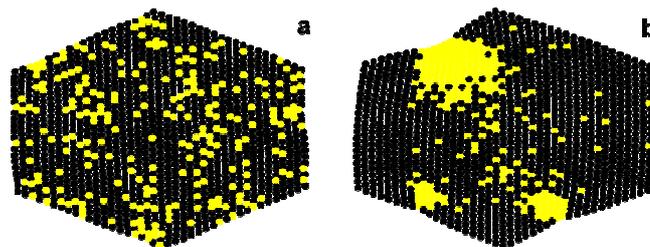


Figure 1-32 : Distribution spatiale des molécules dans l'état HS et BS pour deux constantes d'interactions. (a) Faibles interactions $\kappa=1000$ K/N et (b) Fortes interactions $\kappa=3000$ K/N. Dans les deux cas, 10% des molécules sont à l'état LS (Enachescu, Stoleriu, Stancu, & Hauser, 2009).

1.3.4.2.6 Le modèle d'Everett

Le modèle d'Everett décrit l'existence d'une boucle hystérétiques en général, comme une manifestation de la présence d'un ensemble de domaines à variables indépendantes (Everett, 1954) (Everett, 1955). Les auteurs ont relié la forme des courbes d'hystérésis à la fonction de distribution des domaines. Ils

proposent l'existence de trajectoires à l'intérieur du cycle d'hystérésis (cycles « mineurs »). En se basant sur la convergence/la divergence des courbes descendantes des cycles d'hystérésis majeur et mineur, ainsi que les valeurs de leurs pentes, les auteurs attribuent une distribution caractéristique des propriétés des domaines qui peut être large ou étroite (Evrettn & SMITH, 1953).

Historiquement, les premières études se basant sur les hypothèses du théorème d'Everett appliquées aux matériaux à transitions de spin ont été élaborées par Müller et al (Müller, Spiering, & Gütlich, 1983). Les auteurs ont étudié par susceptibilité magnétique le cycle d'hystérésis thermoinduit des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ (où bt=2,2'-bi-2-thiazolin). Pour déterminer l'effet du traitement mécanique et des défauts sur la transition de spin et sur la formation des domaines, les auteurs ont utilisé des cristaux fraîchement recristallisés et des cristaux mécaniquement traités (broyage) du même composé. Le cycle d'hystérésis induit par un balayage complet en température (ou en pression) peut être aussi appelé « cycle majeur » en comparaison avec « les cycles mineurs » qui peuvent être induits à l'intérieur du cycle majeur ; entre deux températures appartenant à la branche ascendante et descendante du cycle majeur. Afin d'appliquer le théorème d'Everett, les auteurs ont réalisés une mesure magnétique de deux cycles mineurs des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$. Les auteurs ont principalement observé que la forme et la surface des deux cycles mineurs sont identiques et que la pente aux points de renversement est égale à zéro, donc d'après les théorèmes d'Everett les domaines sont indépendants. Ils ont déduit alors que la transition de spin dans les cristaux fraîchement cristallisés de $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ se fait par la transition de domaines de spin indépendants. Des études identiques ont été effectuées sur le même composé mécaniquement traité, et ont montrées que les deux cycles mineurs ne sont plus identiques et donc les domaines ne sont plus indépendants. Les auteurs ont rapporté que la transition de spin dans ce composé résulte en conséquence de la transition de domaines de spin voisins en interaction. Le changement de volume accompagnant la transition de spin engendre des contraintes locales et peut donc bloquer la propagation des domaines. Selon les auteurs, chaque nucléus forme alors un domaine dont la taille est déterminée par l'auto-blocage engendré par les contraintes.

1.3.4.2.7 Modèle de Preisach et la méthode du diagramme FORC : First-Order-Reversal Curve

Le modèle de Preisach classique a été proposé dans le but de caractériser les propriétés hystérétiques des systèmes de nanoparticules ferromagnétiques. Brièvement ce modèle considère que le système est composé de mono-domaines indépendants et chaque mono-domaine est caractérisé par un cycle d'hystérésis rectangulaire appelé **hystéron**. Pour les transitions thermo-induites, chaque hystéron est caractérisé par deux températures critiques de commutation T_a et T_b tel que $T_a < T_b$. Le cycle d'hystérésis associé au système étudié sera la somme de ces cycles élémentaires. Le modèle classique de Preisach a été appliqué dans l'étude des composés à transition de spin, pour la première fois, par Machado (Constant-Machado H. , Stancu, Linares, & Varret, 1986). Les auteurs ont réussi à reproduire des cycles d'hystérésis majeurs et mineurs dans les deux composés $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]$. Ce résultat suggère la présence des domaines indépendants et un phénomène de séparation de phase dans ces deux composés. Le modèle a été aussi adapté pour des études des hystérésis piézo-induites (Constant-Machado H. , Stancu, Linarès, & Varret, 1998) (Enachescu, et al., 2001) (Rotaru, et al., 2011).

La méthode des courbes de renversement de premier ordre « FORC » a été créée pour l'analyse de la distribution des domaines magnétiques. Des informations importantes sur les propriétés hystérétiques et les domaines de spin peuvent être obtenues à partir de l'analyse de la surface des cycles mineurs dans les systèmes bistables à transition de spin (Tanasa, et al., 2005). Dans le cas d'une transition thermique, on réalise une courbe FORC en suivant les étapes suivantes: tout d'abord, on conduit le système à une température extrême pour que la structure en domaines soit saturée (BS ou HS), ensuite descendre (ou monter) jusqu'à une certaine température (variable), appelée température de renversement, (Figure 1-33). La courbe FORC est la courbe obtenue en variant la température pour revenir au point de départ. Cette opération est répétée afin de « balayer » toute la surface du cycle majeur d'hystérésis. Dans le cas des domaines indépendants, elle coïncide avec la distribution de Preisach classique. Deux avantages de cette technique sont rapportés ; sa simplicité de mise en

œuvre et son caractère indépendant de tout modèle. Par contre la mesure de la taille des domaines n'est pas accessible par cette méthode.

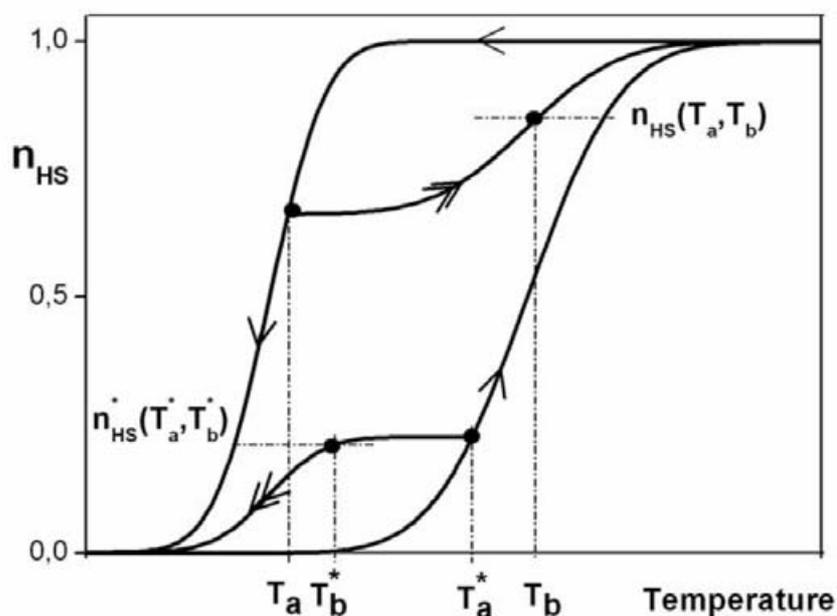


Figure 1-33 : Définition d'une courbe FORC.

1.4 Contexte et objectifs de ces travaux de thèse

Après avoir présenté les études théoriques et expérimentales s'intéressant à la transition de spin, il est intéressant de souligner que le phénomène de séparation de phases HS et BS a été jusqu'à présent, très peu caractérisé. En effet, les modèles théoriques microscopiques et thermodynamiques ont essayé de prédire ou de reproduire les différentes distributions spatiales et temporelles lors d'une transition de spin. Néanmoins des nombreux paramètres sont encore à prendre en considération pour aboutir à une description plus « réaliste » de la dynamique spatiotemporelle de la transition de spin en générale et l'apparition de domaines de spin en particulier. On note par exemple, la considération des inhomogénéités intrinsèquement existantes dans les matériaux qui favorisent la nucléation hétérogène des différentes phases et parfois dominant le mécanisme de la transition. La mise en évidence indirecte des domaines de spin a été rapportée par les clichés de diffraction des rayons X. Les premiers résultats d'imagerie directe du phénomène de la séparation de phase par microscopie

optique ont été très encourageants et une analyse détaillée de la dynamique des parois des domaines de spin semble alors être abordable.

Au vue de ces constatations, les objectifs de ce travail se dégagent plus clairement. Nous nous sommes intéressés à une étude résolue à la fois spatialement et temporellement de la dynamique de la transition de spin et plus précisément à la mise en évidence du phénomène de la séparation des phases HS et BS. Une signature optique, mais aussi spectroscopique de l'existence des domaines lors de la transition de spin des composés coopératifs a été recherchée. La température étant le stimulus de référence de la transition de spin et le plus simple à maître en œuvre, nous avons porté un intérêt particulier à la dynamique de la transition de spin thermo-induite. Par la suite, nous avons exploré une nouvelle facette de la dynamique de la transition de spin induite par une impulsion laser dans la boucle d'hystérésis grâce à une excitation focalisée dans des monocristaux.

Pour réaliser nos expériences, nous avons eu recours à deux techniques expérimentales. La première est l'imagerie optique qui est une méthode "non invasive" et de bonne résolution temporelle. De plus, elle offre une résolution spatiale intéressante (la limite de la diffraction optique) pour suivre localement le mécanisme de la nucléation et croissance. L'utilisation des différentes techniques de contraste optique (champ clair et sombre, lumière en polarisation croisée) nous a permis d'accéder à différentes propriétés telles que la biréfringence, et les inhomogénéités cristallines des échantillons. Nous avons confronté les observations optiques aux mesures de spectroscopie Raman qui est une technique spectroscopique très sensible permettant de cartographier directement l'état de spin. La microscopie optique combinée à la spectroscopie Raman nous ont permis d'effectuer une étude spatiale avec une résolution micrométrique et temporelle de l'ordre de la milliseconde, avec des signatures spectroscopiques et optiques.

2 Le choix des échantillons : famille des composés mononucléaires [Fe(R₂(bapbpy))(NCS)₂]

Inspirés par les études sur le composé [Fe(bpzbp)(NCS)₂] où bpzbp symbolise le ligand 6,6'-bis(N-pyrazolylmethyl)-2,2'-bipyridine (Costa, et al., 2007), Bonnet et al. ont réussi à synthétiser le composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂], qui est un nouveau composé mononucléaire de Fe(II) à transition de spin où le bapbpy est le ligand N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino) pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine (Bonnet, et al., 2008). A partir de ce complexe à transition de spin, des nouveaux isomères ont été aussi obtenus en modifiant le ligand bapbpy (Arcis-Castillo, Zheng, Siegler, & Roubeau, 2011). Cette famille de composés a une nomenclature : [Fe(R₂bapbpy)(NCS)₂] où R₂ est un substituant qui peut être un atome d'hydrogène, un méthyle ou un groupe aromatique, etc.

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons les propriétés structurales, magnétiques et spectroscopiques des échantillons utilisés dans l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin. Le critère principal du choix de nos échantillons est la *préservation des propriétés physiques du matériau lors du changement répétitif* de l'état de spin. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de deux composés qui sont structurellement très proches mais qui présentent des transitions de spin totalement différentes : abrupte et en deux étapes pour le composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂] et graduelle pour le composé [Fe(meta'-Me₂(bapbpy))(NCS)₂]. Des études qui relient la dynamique de la transition du spin et la coopérativité des échantillons, sont présentées dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

2.1 Le composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂] : transition de spin en deux étapes

Le complexe [Fe(bapbpy)(NCS)₂], noté composé **1** dans le reste du manuscrit est un composé mononucléaire où le bapbpy est un ligand tétradente rigide (Figure 2-1). Le ligand bapbpy contient quatre atomes d'azotes coordonnés

au centre métallique Fe(II) au niveau du plan de base de la symétrie octaédrique. Cet échantillon a été synthétisé à l'université de Leiden avec la méthode décrite dans la référence (Bonnet, et al., 2008). Le composé **1** a été caractérisé par différentes techniques expérimentales qui ont permis de mettre en évidence le phénomène de transition de spin thermo-, photo- et piézo-induit (Bonnet, et al., 2009) (Shepherd, Bonnet, Guionneau, Bedoui, Garbarino, & Nicolazzi, 2011) .

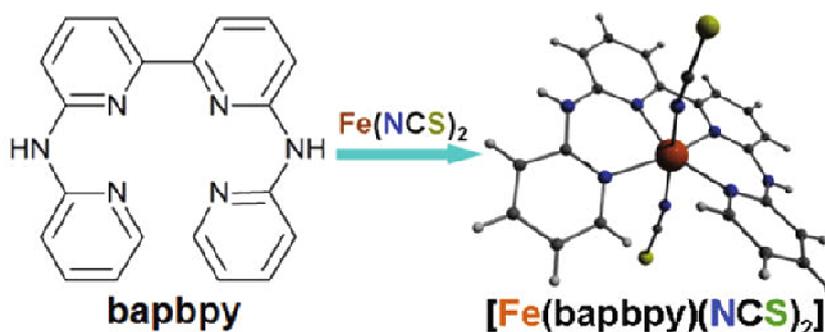


Figure 2-1 : Ligand bapbpy (à gauche) et le complexe à transition de spin $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (à droite)

2.1.1 Mesures calorimétriques

Les mesures de calorimétrie différentielles à balayage (DSC « Differential Scanning Calorimetry») ont été effectuées sur le composé **1** avec une vitesse de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ lors de la montée et de la descente en température. (Bonnet, et al., 2008) Le balayage thermique montre l'existence de deux anomalies dans chaque mode (refroidissement et chauffage) (Figure 2-2). La variation de l'enthalpie de transition ΔH et de l'entropie de transition ΔS pour la première transition sont $\Delta H = 17 (2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = 72 (8) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et pour la seconde $\Delta H = 9,7 (2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = 53 (8) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (ΔH et ΔS sont donnés par mole de fer transformée). Après six mois, ces mesures en DSC refaites sur le même échantillon étaient identiques aux premières mesures, ceci indique la préservation des propriétés physiques de ce complexe sur une « longue » période de temps. Par la suite, différentes mesures ont été réalisées pour confirmer la présence de la transition de spin en deux étapes dans ce composé

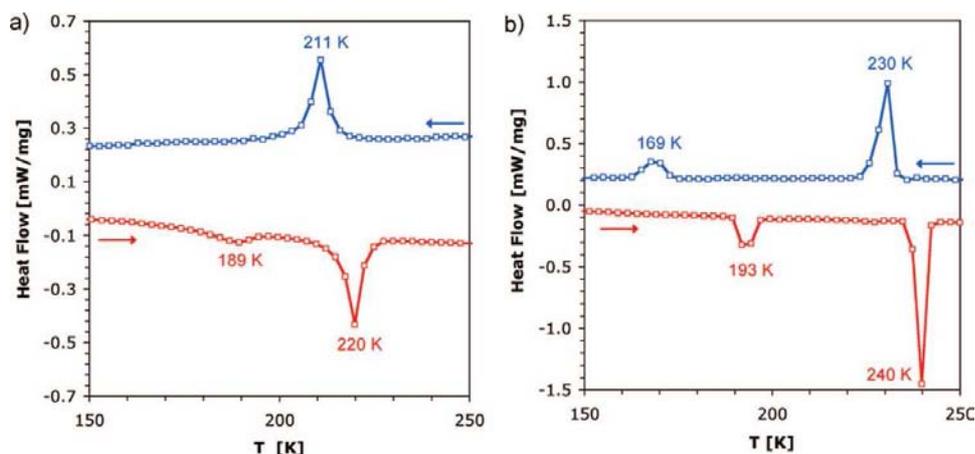


Figure 2-2 : Mesures de DSC en mode refroidissement (en bleu) et en mode chauffage (en rouge) à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ du composé 1 sous forme a) de poudre et b) de monocristaux. (Bonnet, et al., 2009)

2.1.2 Spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe

La spectroscopie Mössbauer est une sonde locale très sensible qui fournit de précieuses informations sur la configuration électronique et la sphère de coordination des atomes de fer. Ainsi, des mesures Mössbauer ont été effectuées sur le composé cristallin massif $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ à différentes températures 295, 200, 180, 155 et 80 K (en mode refroidissement). Le spectre à haute température (295 K) peut être simulé avec un seul doublet avec des paramètres hyperfins caractéristique d'un site de fer (II) haut spin ($S = 2$). Le spectre à 155 K, ainsi que ceux à 200 et 180 K montrent deux types de sites de fer et prouve que environ deux tiers $\sim 70\%$ des sites HS ont transité dans l'état BS. Il est important de noter que le pourcentage des espèces HS et BS restent inchangés sur une grande fenêtre de température ($\sim 50 \text{ K}$). A basse température, à 80 K, le spectre montre un seul doublet caractéristique du site de fer (II) bas spin ($S = 0$).

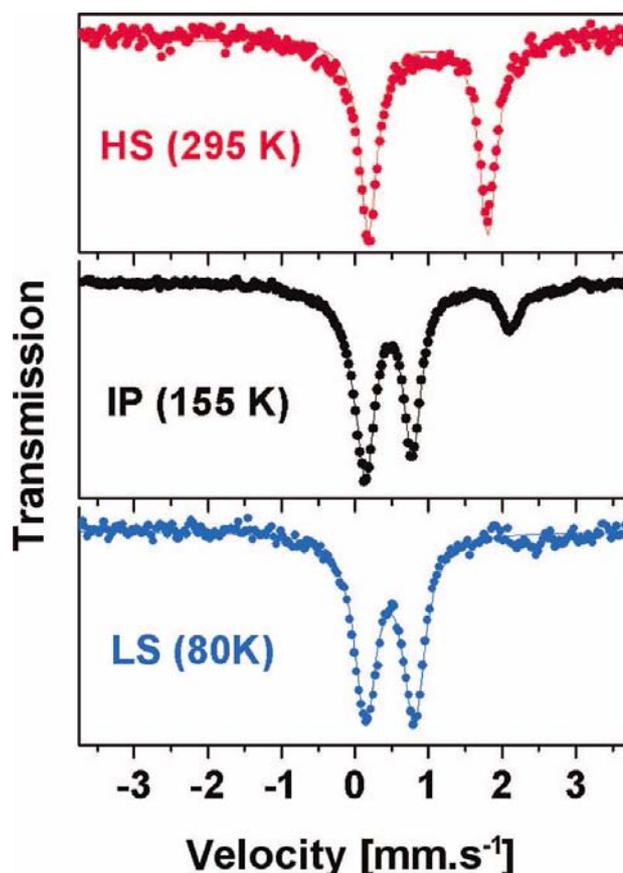


Figure 2-3 : Spectre Mössbauer du composé **1** à différentes températures. (Bonnet, et al., 2009)

2.1.3 Mesures magnétiques

Des mesures magnétiques sur le composé **1** ont été enregistrées de 3 à 300 K en mode refroidissement et chauffage. Le comportement magnétique d'un lot de monocristaux est donné sur la Figure 2-4. La valeur de $\chi_m T$ à température ambiante est de $4,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, valeur supérieure à celle attendue pour l'état paramagnétique 5T_2 ($S = 2$) décrit pour un environnement de coordination octaédrique ($\chi_m T = 3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, $g = 2$). Cette élévation de la valeur de la susceptibilité magnétique $\chi_m T$ a été aussi observée pour le composé $[\text{Fe}(\text{ptz})](\text{BF}_4)_2$ (Decurtins, Gütlich, Köhler, Spiering, & Hauser, 1984). Ce phénomène est expliqué par un effet d'orientation cristallin de l'échantillon qui résulte en une élévation du moment magnétique effectif ne correspondant pas à la moyenne des moments magnétiques réels. En refroidissant le composé **1**, la susceptibilité magnétique $\chi_m T$ reste constante à $4,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ jusqu'à 235 K puis elle chute abruptement pour atteindre une valeur de $1,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 231 K (Figure 2-4). Sur une large phase de température, cette valeur varie faiblement et atteint $1,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 177 K. Cette valeur est égale à environ un tiers de la

valeur initiale de $\chi_m T$ à température ambiante. Une deuxième chute de $\chi_m T$ est tout de suite observée et la valeur devient égale à $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour des températures inférieures à 145 K, en accord avec la formation de l'état diamagnétique ($S = 0$) 1A_1 . Lors de la montée en température, les deux transitions partielles s'effectuent à des températures différentes (Figure 2-4) : $T_{1\uparrow} = 239 \text{ K}$ tandis que $T_{1\downarrow} = 235 \text{ K}$ et $T_{2\uparrow} = 194 \text{ K}$ alors que $T_{2\downarrow} = 172 \text{ K}$. Par conséquent, il apparaît deux boucles d'hystérésis de 4 et 22 K à hautes et basses températures, respectivement. Ces mesures sont reproductibles sur plusieurs cycles thermiques consécutifs dans ce composé. En résumé, les mesures de susceptibilités magnétiques concordent parfaitement avec les mesures Mössbauer et DSC et montrent que les deux étapes de la transition de spin du composé **1** sont très abruptes et du premier ordre et présentent chacune un cycle d'hystérésis. Lors du refroidissement du composé et lors de la première étape, deux tiers des ions fer(II) HS transitent à l'état bas spin (BS). La phase intermédiaire (PI) reste stable sur une grande gamme de température d'au moins 50 K (Bonnet, et al., 2008) (Bonnet, et al., 2009). En revanche, ces mesures ne nous informent pas sur l'agencement cristallographique dans les trois phases du composé **1**. Pour cette raison, des études complémentaires en diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour fournir toutes les données cristallographiques de ce composé.

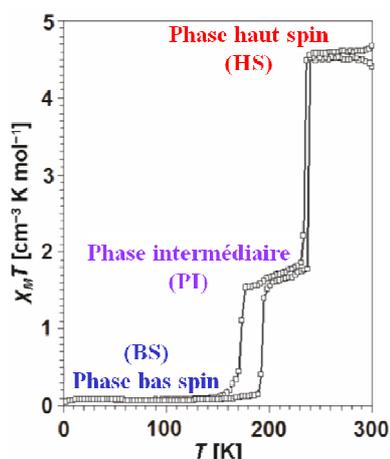


Figure 2-4 : Comportement magnétique en fonction de la température des monocristaux du composé **1**.

2.1.4 Mesures structurales

La structure moléculaire du composé **1** a été déterminée par diffraction des rayons X à 295, 190 et 110 K dans les trois phases (Bonnet, et al., 2008). Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace C2/c (monoclinique) dans la phase HS. Au cours de la première transition de spin, lors de la diminution en température du cristal, le volume de la maille unitaire augmente d'un facteur trois, et l'unité structurale asymétrique est modifiée de ($Z' = \frac{1}{2}$ HS) à ($Z' = \frac{1}{2}$ HS +1 BS). En effet, le nombre de molécules dans l'unité asymétrique change d'une demi-molécule haut spin à une demi-molécule haut spin et une molécule à l'état bas spin. Le groupe d'espace de cette phase intermédiaire (PI) reste C2/c. Au cours de la deuxième étape de la transition de spin, le groupe d'espace change et devient $C\bar{1}$ (une configuration non conventionnée du groupe triclinique centré $P\bar{1}$). La maille asymétrique unitaire contient alors une molécule bas spin ($Z' = 1$ BS). Le volume considéré alors pour la maille cristalline diminue de trois fois, lors du refroidissement. Il est important de noter que la phase BS finale est maclée. Il faut préciser que les mesures de DRX montrent que l'ordre à longue portée est conservé dans la phase intermédiaire car les réflexions de Bragg de la phase intermédiaire ne résultent pas d'une superposition des motifs de diffraction de la phase HS et la phase BS. Par conséquent, la phase intermédiaire n'est pas un mélange des deux phases HS et BS. Elle présente un agencement ordonné du motif moléculaire HS-BS-BS. Lors de la transition à haute température, le changement du volume de la maille unitaire est de 2,5 % et est de 1 % pendant la transition à basse température. Les mesures de la variation des paramètres de maille et en particulier du volume de la maille cristallographique confirment que les deux transitions sont du premier ordre (Figure 2-5). Par ailleurs, aucune perte de cristallinité n'a été reportée après la transition de spin.

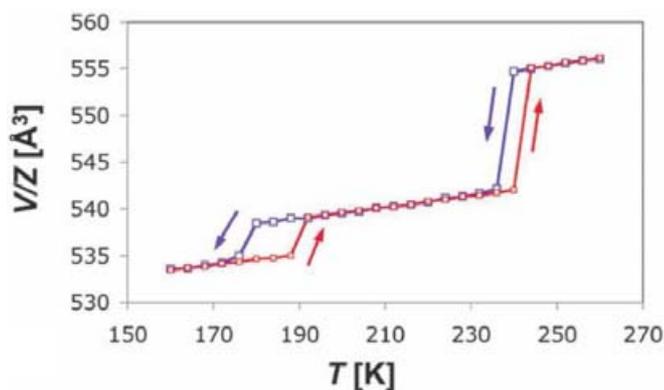


Figure 2-5 : Variation du volume de la maille unitaire V (normalisé par le nombre Z de molécules dans la maille) du composé 1 en fonction de la température mesurée sur un monocristal par DRX. Les discontinuités sont observées à 178 K et 238 K (refroidissement) et à 190 et 242 K (chauffage). La variation linéaire du volume, en dehors des températures de transition de spin, correspond au phénomène de dilatation thermique. (Bonnet, et al., 2009)

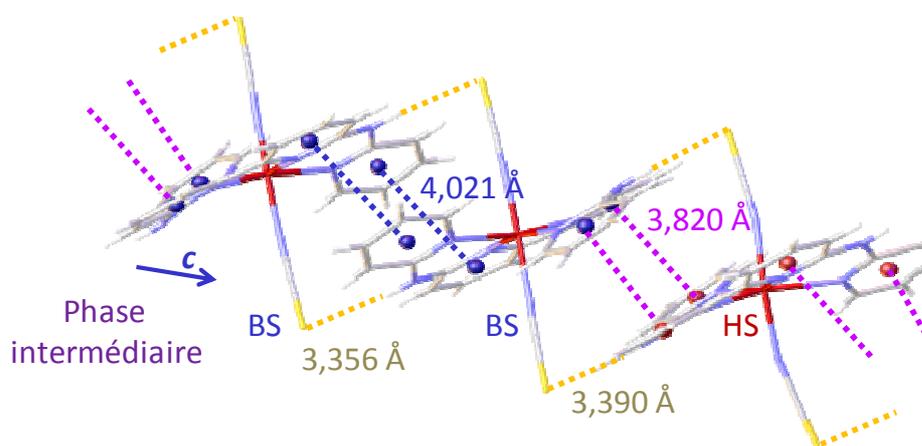


Figure 2-6 : Interactions suivant l'axe c des molécules dans la phase intermédiaire, interactions $N-H \cdots S$ de type liaison hydrogène (en jaune) et empilements intermoléculaires $\pi-\pi$ (bleu et violet).

Les mesures de DRX nous donnent des informations précieuses sur les distances et les angles interatomiques dans la structure cristalline du composé 1. L'arrangement cristallographique de la phase haut spin est représenté sur la Figure 2-6 et montre que chaque molécule interagit avec deux sites de fer adjacents par des interactions $N-H \cdots S$ de type liaison hydrogène (en jaune sur la Figure 2-6) et les empilements $\pi-\pi$ intermoléculaires (en bleu et violet Figure 2-6). Ces interactions contribuent à la construction de la chaîne supramoléculaire monodimensionnelle (1-D) suivant la direction $[001]$ dans ce composé. Ces interactions sont vraisemblablement à l'origine de la forte coopérativité du

composé **1** et aussi de la présence de la transition de spin en deux étapes. L'agencement cristallin reste identique dans les trois phases HS, PI et BS (Figure 2-7).

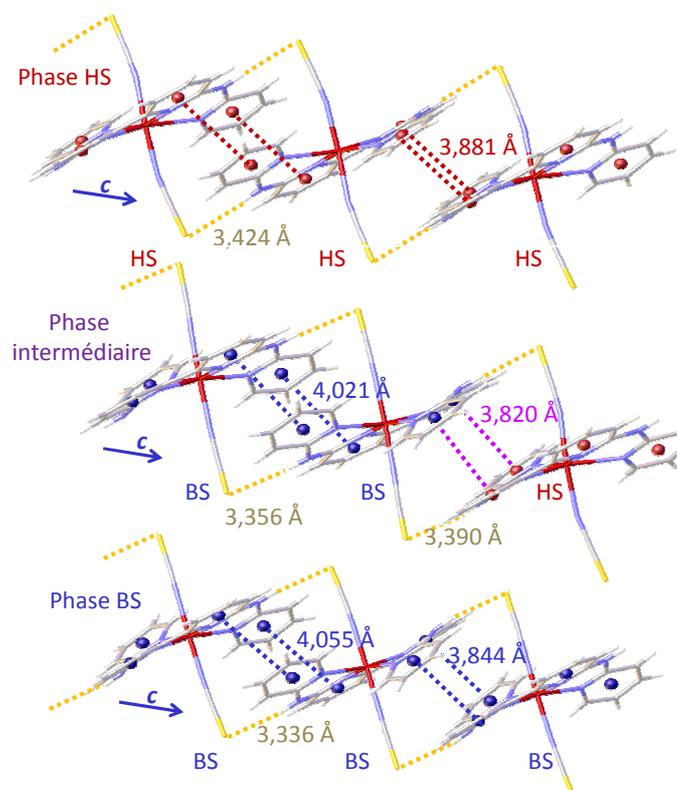


Figure 2-7 : Structures cristallographiques du composé **1** déterminées par DRX dans les trois phases : HS, PI, BS.

2.2 Transition de spin induite par la pression dans le composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$

Dans notre équipe, nous nous sommes intéressées à étudier l'effet de la pression sur le composé **1** et surtout de suivre si la PI persiste en appliquant une pression. La transition de spin du complexe **1** induite par la pression a été caractérisée par trois techniques différentes : mesures magnétiques, spectroscopie Raman et DRX (Shepherd, Bonnet, Guionneau, Bedoui, Garbarino, & Nicolazzi, 2011). Pour les deux dernières techniques, une pression hydrostatique a été appliquée sur un monocristal du composé **1** à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant et la valeur de la pression a été déterminée grâce

à une calibration du décalage du pic de fluorescence du Ruby. Les mesures magnétiques ont été réalisées depuis la pression ambiante jusqu'à 5,2 kbar sur le composé **1** en poudre (micro-cristalline). Les deux boucles d'hystérésis se déplacent vers les hautes températures en raison de 20 K/bar et 15 K/bar et s'élargissent lors de l'augmentation de la pression. La transition de spin en modes chauffage et refroidissement pour différentes pressions appliquées sont représentées sur la figure 2-8. Cet élargissement des boucles d'hystérésis est en opposition à l'attente des modèles théoriques standards (cf chapitre **1**) (Köhler, Jakobi, Meisner, Wiehl, Spiering, & Gütlich, 1990) (Bousseksou, Nasser, Linares, Boukheddaden, & Varret, 1992). Ceci pourrait être expliqué par le fait que les modèles proposés ne tiennent pas compte de l'effet possible de la pression sur les interactions intermoléculaires présentes dans ce composé.

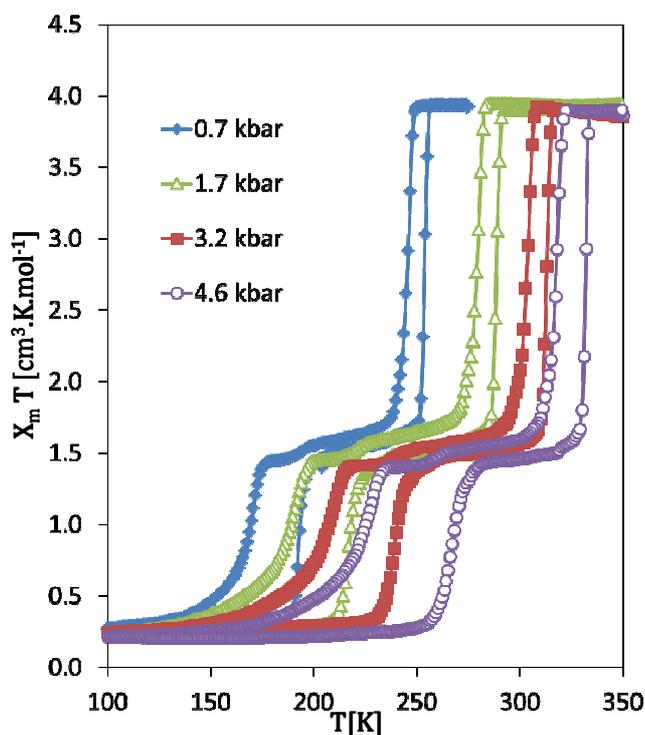


Figure 2-8 : Dépendance en pression de la susceptibilité magnétique des monocristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ à différentes températures en mode chauffage et refroidissement. (Shepherd, Bonnet, Guionneau, Bedoui, Garbarino, & Nicolazzi, 2011)

Les mesures de la susceptibilité magnétique du composé **1** ont été confirmées par spectroscopie Raman et DRX. Ces mesures montrent qu'à température ambiante le composé se trouve dans l'état HS entre une pression atmosphérique

et une pression de 3,4 kbar. En comprimant davantage, le composé transite à la phase intermédiaire. La phase intermédiaire est remarquablement stable sur une grande fenêtre de pression (de 5,1 à 10,4 kbar) et elle est identique à la phase intermédiaire thermoinduite. Pour des pressions supérieures à 12,5 kbar, l'état bas spin devient stable comme attendu. Après une totale décompression, la phase haut spin du composé **1** se rétablit parfaitement. Le diagramme de phases de ce composé en fonction de la pression et de la température (P,T) a été obtenu à la suite d'une mesure Synchrotron (DRX, $\lambda = 0,3 \text{ \AA}$) sur la ligne de haute pression ID27, à L'ESRF de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility). Le diagramme de phases du composé **1** est représenté sur la Figure 2-9 où la phase intermédiaire est représentée par des carrés gris. La phase intermédiaire reste stable sur une large fenêtre de pression appliquée, contrairement à ce qui a été observé pour d'autres composés à transition en deux étapes tels que les composés $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ et $\text{Fe}(\text{3-methylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ où la phase intermédiaire disparaît par l'application de la pression (Molnár, et al., 2006) (Köhler, Jakobi, Meisner, Wiehl, Spiering, & Gütlich, 1990).

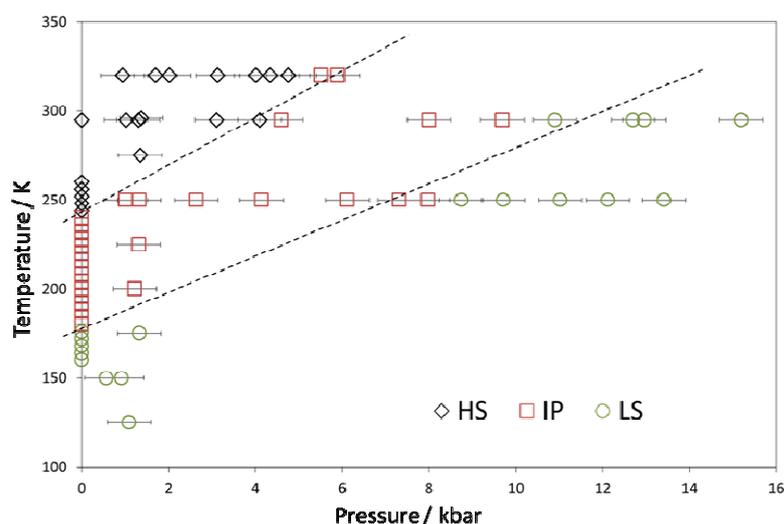


Figure 2-9 : Diagramme de phase (P,T) du composé **1**. La phase intermédiaire, représentée par des carrés dans le diagramme, est stable sur des larges gammes de température et de pression. Les cercles et les diamants vides montrent respectivement la phase bas spin et la phase haut spin. (Shepherd, Bonnet, Guionneau, Bedoui, Garbarino, & Nicolazzi, 2011)

2.3 L'effet LIESST dans le composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂]

Des différentes expériences de photo-excitation ont été effectuées sur le composé **1** et montrent que l'état HS du composé **1** peut être optiquement obtenu en irradiant la phase BS à basse température (Bonnet, et al., 2009). La première expérience est effectuée à 10 K avec un laser Ar⁺ (457-514.5 nm, 10 mW) et l'état de spin a été suivi par des mesures du photo-magnétisme. La seconde a été effectuée à 77 K en photo-excitant le composé **1** avec un laser He-Ne 632.8 nm et la transition de spin a été suivie par spectroscopie Raman. La Figure 2-10 montre une lente relaxation de l'aimantation entre 10 et 56 K avec la présence d'une anomalie vers 40 K. Cette anomalie dans la courbe de relaxation sigmoïdale indique l'existence d'une étape intermédiaire dans le processus de relaxation ce qui a été récemment comparé par des mesures DRX sous éclairage (Pillet, Bendeif, Bonnet, Shepherd, & Guionneau, 2012). La température $T(\text{LIESST})$ de ce composé est de 56 K. La phase HS photo-induite comporte environ 70% de molécules HS, ce qui pourrait correspondre soit à un mélange des phases HS et BS ou à la phase intermédiaire (33% HS et 77% BS). Cette question a été étudiée par spectroscopie Raman qui a relevé la formation de la phase HS sous éclairage. La photo-excitation du composé **1** depuis l'état BS, à 10 K, a été aussi caractérisée par diffraction des rayons X. Le monocristal a été irradié par un laser Ar-Kr (647 nm, 5mW) (Pillet, Bendeif, Bonnet, Shepherd, & Guionneau, 2012). La structure déterminée sous irradiation notée I^{LIESST} se caractérise par des courtes interactions intermoléculaires par rapport à la structure HS conventionnelle à haute température. Bien que le passage de l'état BS vers l'état photo-excité du composé **1**, se passe par un processus direct (dans la limite de la résolution) la relaxation est, quant à elle, manifestée par un mécanisme à deux étapes clairement mis en évidence par DRX. En chauffant le cristal qui est à l'état photo-excité I^{LIESST} entre 10 et 70K, les clichés de diffraction varient très peu jusqu'à 50 K. Par contre, entre 50 et 60 K la structure déterminée correspond à la phase intermédiaire. En continuant le chauffage, le cristal relaxe totalement vers l'état BS thermodynamiquement stable à 70 K. La relaxation a été aussi suivie à température constante (40 K). L'étude en fonction

du temps à 40 K montre aussi un passage vers la phase intermédiaire avant une relaxation totale vers l'état BS à 40 K.

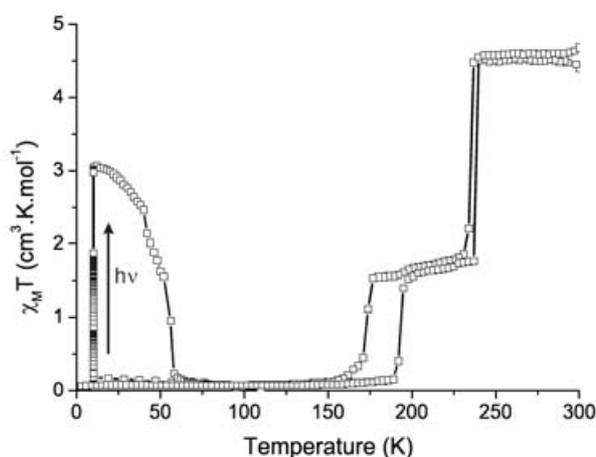


Figure 2-10 : Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montrant la transition de spin thermo-induite du composé 1 et le processus de photoexcitation à 10 K, ainsi que la courbe de relaxation. (Bonnet, et al., 2009)

Par ailleurs, une étude par diffraction des rayons X a été également effectuée afin d'étudier l'effet d'une trempe thermique sur le composé 1. Pour cette étude, un monocristal du composé 1 initialement dans l'état HS a été rapidement refroidi à 10 K. L'étude cristallographique montre que la structure trempée du cristal est similaire à la phase intermédiaire, mais les interactions hydrogènes et l'empilement π - π suivant la chaîne supramoléculaire [001] sont plus courts, elle est alors notée $\text{II}^{\text{Quench}}$. Des expériences de photo-excitation avec le laser Ar-Kr (647 nm, 5mW) ont été aussi réalisées à 10 K à partir de la structure $\text{II}^{\text{Quench}}$ et montrent qu'il est possible de retrouver l'état photo-excité I^{LIESST} , dont les paramètres cristallographiques et les interactions inter- et intramoléculaires sont très proches de la structure HS conventionnelle du composé 1 à hautes températures (300 K).

2.4 Le composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$: transition de spin graduelle

Dans cette section, nous présentons le second échantillon qui a été utilisé pour l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin thermo-induite. Le composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$, noté dans la suite composé **2**, est un dérivé du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$ avec deux groupements méthyles en position alpha par rapport à la liaison NH (Figure 2-11).

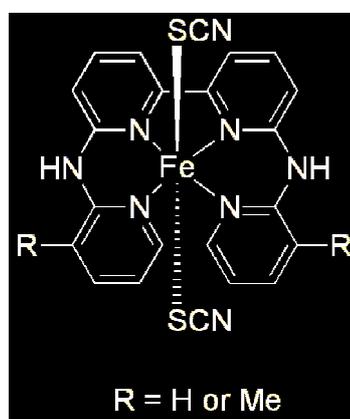


Figure 2-11 : Structure chimique des deux complexes à transition de spin $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (1) et $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$ (2).

La mesure DSC montre une variation non monotone de la chaleur spécifique molaire C_p du composé **2** avec la température. Cette anomalie centrée à 185 K, est étendue sur une large fenêtre de température d'environ 150 K. L'évolution de C_p est identique, lors du refroidissement et du chauffage du composé **2**. L'enthalpie de transition ΔH et l'entropie de transition ΔS de la conversion du composé **2** sont égales à $\Delta H = 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S = 32,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

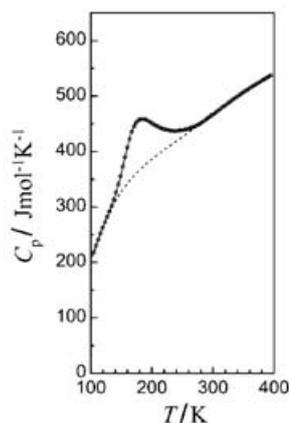


Figure 2-12 : Mesure DSC de la variation de la chaleur spécifique molaire à pression constante du composé **2** en mode chauffage. La courbe en pointillée correspond aux valeurs utilisées pour déterminer ΔC_p associée à la transition de spin. (Arcis-Castillo, Zheng, Siegler, & Roubeau, 2011)

Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température du composé **2** montrent un changement d'état de spin qui s'effectue graduellement sur une fenêtre de température d'environ 150 K (Figure 2-13). En effet, à température ambiante la valeur de $\chi_M T$ est $3,5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Cette valeur reste relativement constante jusqu'à 275 K (Figure 2-13) et révèle que les espèces de Fe^{II} du composé sont toujours à l'état haut spin. Par contre, sur une fenêtre de 275 à 125 K, la valeur de $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à $0,05 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ et reste proche de zéro jusqu'à 5 K. Le composé **2** passe dans l'état bas spin avec une conversion de spin complète et très graduelle. On détermine une température de transition T_{eq} égale à $170 \pm 2 \text{ K}$ (en mode chauffage et aussi en mode refroidissement).

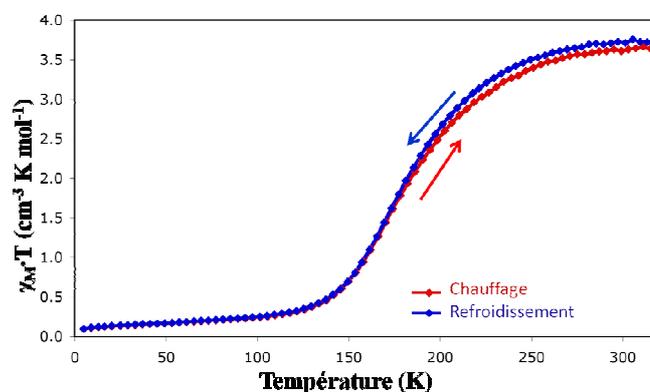


Figure 2-13 : Comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2(\text{bapbpy}))(\text{NCS})_2]$ en mode refroidissement et chauffage.

Les structures de la phase HS et BS du composé [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂] ont été résolues par DRX à 295 (HS) et 110 K (BS). Aucune perte de la cristallinité du composé n'a été signalée après la transition de spin. Le composé **2** cristallise dans le groupe d'espace C2/c dans les deux états (HS) et (BS) et la maille élémentaire contient une demi entité asymétrique ($Z = 1/2$). A 295 K/110 K, la valeur moyenne de la longueur de la liaison Fe–N est de 2.12 Å /1,95 Å, ce qui est caractéristique de la phase HS/BS dans un environnement octaédrique Fe^{II}N₆. L'empilement cristallographique du composé **2** est assuré par deux types de liaisons « supramoléculaires » suivant un seul axe cristallographique qui est l'axe *c* (Figure 2-14). Le premier type de liaisons correspond à des interactions de type hydrogène N–H...S. pour lesquels le pont N–H de chaque ligand tetrapyridyle est un donneur aux groupements thiocyanate des deux molécules voisines (traits discontinus rouges sur la Figure 2-14). A température ambiante, les distances intermoléculaires N–S sont mesurées à 4,160(2) Å, plus longues pour le composé **2** que celles du composé **1** (3,424(2) Å). Ceci suggère que les interactions moléculaires de type N–H...S sont plus faibles dans le composé **2** par rapport au composé **1**. Le second type d'interaction correspond aux empilements Π–Π entre les cycles de pyridine des molécules adjacentes. A température ambiante, la distance entre les deux centres des cycles de pyridine adjacents est de 3,801(9) Å dans le composé **2** et de 3,881(1) Å pour le composé **1**. On peut suggérer d'après la structure cristallographique du composé **2**, que la présence du groupement accepteur méthyle suivant l'axe de l'interaction N–H...S engendre un allongement de la distance d'interaction N–H...S qui pourrait diminuer la coopérativité dans ce composé. Cependant, l'analyse des interactions coopératives en se basant uniquement sur les distances intra- et intermoléculaires dans les composés moléculaires à transitions de spin est très difficile. La réponse de tout le réseau cristallin (force de liaisons, rigidité, encombrement stérique, etc.) face aux stimuli externes influe directement sur les forces d'interactions dans le composé.

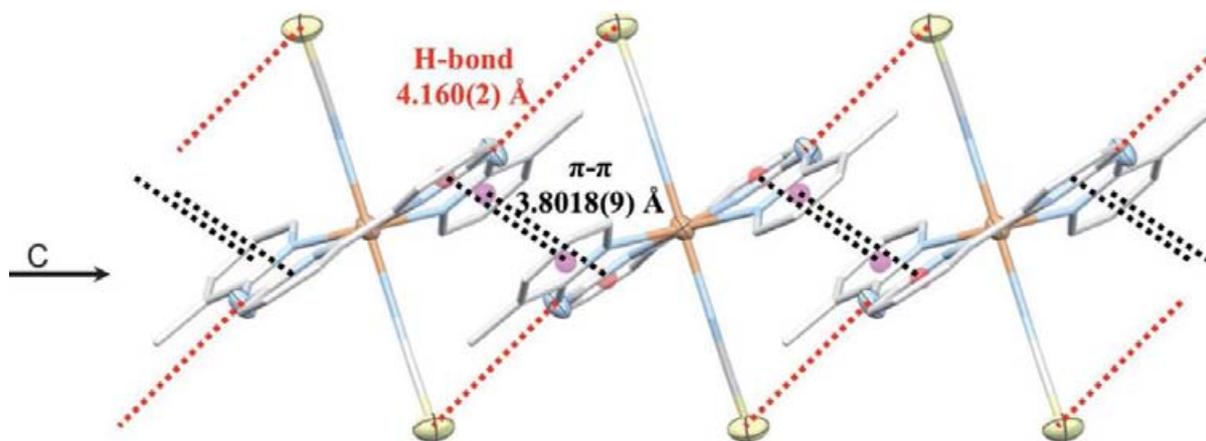


Figure 2-14 : Interactions suivant l'axe *c* des molécules du composé [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂] dans la phase haut spin, les interactions N-H...S de type hydrogène (en rouge) et empilements intermoléculaires π - π (en noir). (Arcis-Castillo, Zheng, Siegler, & Roubeau, 2011)

L'évolution du volume de la maille élémentaire V/Z a été mesurée pour le composé **2** en mode chauffage et refroidissement de 290 à 110 K (Figure 2-15). Aucune signature de la présence d'une boucle d'hystérésis n'a été obtenue, le changement de V/Z est continue en fonction de la température. Ce changement est plus important dans la fenêtre allant de 140 à 240 K (Figure 2-15). Cette évolution confirme que la conversion de spin dans ce composé est continue et que les deux états HS et BS sont parfaitement en équilibre thermodynamique dans ces conditions.

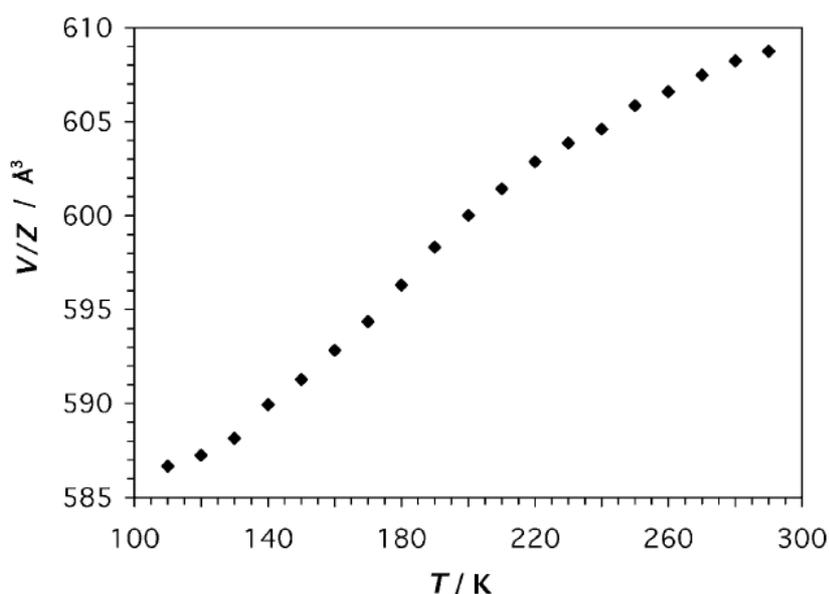


Figure 2-15 : Variation du volume de la maille élémentaire V en mode refroidissement du composé [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂] mesurée par DRX.

2.5 Conclusions

En récapitulatif, le composé **1** possède une transition de spin en deux étapes qui sont du premier ordre et qui s'accompagnent de changements structuraux. L'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin « pure » sans tenir compte des changements structuraux est malheureusement impossible. En revanche, le composé **1** demeure un excellent candidat pour une étude spatio-temporelle pour les raisons suivantes :

- (1) Le changement de densité optique important entre la phase HS et PI.
- (2) La préservation des propriétés physiques et la cristallinité face aux changements répétitifs de l'état moléculaire.
- (3) Son caractère fortement coopératif manifesté par la présence de deux boucles d'hystérésis. Le caractère hystérétique de la transition est indispensable pour les études des états métastables thermo- et photo-induits.

D'autre part, la transition de spin du composé **2** est très différente de celle du composé **1**, malgré le fait que les deux composés soient structuralement très proches. Les propriétés des composés **1** et **2** permettent donc une comparaison intéressante de la dynamique spatiotemporelle de la transition de spin en fonction de la coopérativité.

3 Etude spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température

Les composés à transition de spin présentent un potentiel applicatif considérable grâce à leur bistabilité entre deux états commutables par différents stimuli (température, lumière, champ magnétique, etc.). Fondamentalement, les études des couplages électron-phonon associés aux transitions de phases sont aussi de fort intérêt. Dans le but de contrôler les propriétés de la commutation de l'état de spin, il est certainement nécessaire d'analyser et de comprendre les aspects temporels et spatiaux de la transition de spin. En effet l'étude de la dynamique de la transition de spin et surtout l'observation de la séparation des phases HS et BS, ainsi que la compréhension des détails microscopiques de la formation des domaines de spin sont importantes pour la maîtrise du phénomène et la conception d'éventuels dispositifs intégrant les composés à transitions de spin. L'état de l'art des études s'intéressant à des aspects de la dynamique de la transition de spin, présenté dans le premier chapitre, soulève le contexte de ce travail de thèse. Le mécanisme de la nucléation et croissance dans les composés coopératifs à transitions de spin étant peu caractérisé, différents aspects du mécanisme sont inconnus. Par exemple, où et combien de nucléus sont formés lors de la transition ? A quelle vitesse se propagent-ils ? Comment les contraintes élastiques, la forme (monocristaux, couches minces, micro-, nano-particules, ...) et la structure cristalline de l'échantillon influencent-elles la transition de spin ? Peut-on parler de domaines de spin ou faut-il chercher un terme plus approprié ?

Il est surprenant de constater que les observations *in situ* de la nucléation et de la propagation des nouvelles phases, en utilisant la microscopie optique ont été très peu rapportées, lors de la transition de spin. La microscopie optique est une méthode "non invasive" et relativement facile à mettre en œuvre, qui permet l'imagerie des échantillons, avec une résolution spatiale raisonnable (μm). Grâce au progrès technologique réalisé dans les capteurs matricielle CCD en termes de temps de lecture et de sensibilité, l'étude en temps réel de la dynamique des transitions de spin devient possible. En outre, la microscopie optique couplée à une sonde spectroscopique sensible à l'état de spin, telle que la spectroscopie

Raman, permet une imagerie directe de la structure des domaines de spin. Dans ce chapitre, nous présentons donc les principaux résultats obtenus par imagerie optique et Raman de la transition de spin thermo-induite dans des monocristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (composé **1**).

Nous avons également étudié différents cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{Me}_2\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (composé **2**) présentant une transition de spin faiblement coopératif. Ces mesures nous ont permis d'analyser le rôle de la coopérativité sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin.

3.1 Microscopie optique et spectroscopie Raman du premier cycle d'hystérésis du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$

Dans cette partie, nous rapportons les principales observations faites par différentes techniques microscopiques et par spectroscopie Raman sur le composé **1**, présenté dans le chapitre précédent. Les études faites sur les deux boucles d'hystérésis de ce composé seront présentées séparément afin de mieux comprendre les caractéristiques de chaque transition, ainsi que l'effet des microstructures sur la transition de spin.

3.1.1 Montage expérimental de microscopie optique

Les propriétés physiques des matériaux sont souvent modifiées par la température lors de la descente et la montée en température (changement de la fréquence de vibration des phonons, dilatation, etc.). En particulier, les complexes à transition de spin présentent un changement drastique de leurs propriétés physiques à la température de transition. Les changements d'occupation des orbitales moléculaires ainsi que les distances de coordination autour du centre métallique affectent directement l'indice optique de ces matériaux. D'autre part la variation de la densité optique (et de la couleur) de l'échantillon provient naturellement du changement de l'état électronique. Cette propriété peut être alors un moyen effectif pour détecter la transition de spin dans ces matériaux.

Le suivi de la densité optique nous a permis de réaliser l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin dans des monocristaux du composé **1**. L'imagerie optique des monocristaux fut possible grâce à un microscope optique (Olympus BX51) équipé d'une caméra CCD monochrome de taille « mégapixel » (1024*1024). Cette caméra CCD est refroidie thermo-électriquement à 203 K (Andor Ikon-M dont la taille du pixel est de 13µm x 13µm) et peut atteindre une vitesse de l'ordre de la seconde. Deux autres caméras ont été aussi utilisées : une caméra 640x512 (Moticam) permet l'imagerie en couleur et une caméra CCD monochrome (Andor Technology Clara) de 1392x1040 pixels, dont la taille du pixel est plus petite (6.45 µm*6.45 µm), permet de meilleures résolutions spatiales et temporelles (ms) et un meilleur rapport signal sur bruit. Les échantillons sont illuminés de façon homogène par une lampe halogène (400-700 nm) en transmission ou en réflexion. Afin d'améliorer la détection et le contraste entre les différentes phases du composé **1**, on utilise dans la plupart des expériences d'imagerie optique un filtre passe haut 665 nm. L'image optique est collectée à travers un objectif x50 de longue distance de travail, avec une ouverture numérique (NA) de 0,5. Les objectifs optiques utilisés sont de longue distance de travail permettant l'imagerie optique des échantillons dans les cryostats. Nous utilisons un cryostat à azote liquide Linkam (THMS600) équipé avec des fenêtres en verre et les échantillons sont en permanence dans un gaz d'échange (azote). Ce cryostat peut balayer une très large gamme de température (77 – 873 K) et grâce à sa résolution thermique de 0,01 K, la température de l'échantillon peut être finement contrôlée. Une couche d'huile minérale Alcatel 500 (de formule chimique $(CH_2)_n$ avec $20 < n < 40$) est utilisée pour améliorer le contact thermique entre les cristaux et la tête froide (Figure 3-1).

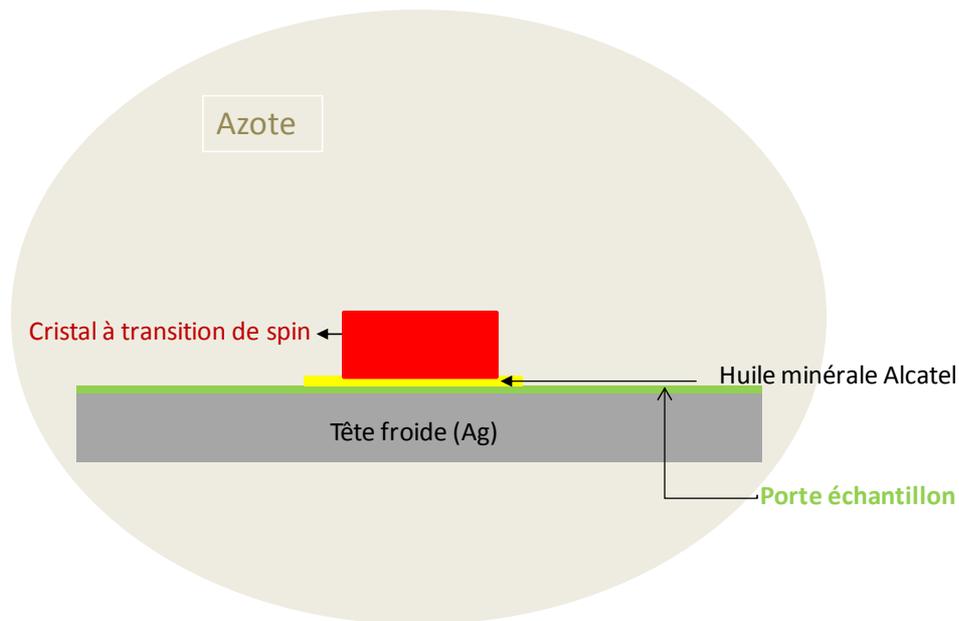


Figure 3-1 : Schéma des conditions expérimentales du cristal dans le cryostat.

Une photographie du montage optique est montrée sur la Figure 3-2. Nous rappelons brièvement qu'il existe deux modes de microscopie optique. **La microscopie optique en transmission** est la plus simple et la plus ancienne des techniques de microscopie. Elle consiste à envoyer la lumière à travers l'échantillon. Des mesures quantitatives peuvent être réalisées puisque la lumière peut sonder toute l'épaisseur de l'échantillon sous certaines conditions d'épaisseur et de densité optique. Evidemment, l'imagerie optique en transmission devient impossible dans le cas des échantillons opaques ou non transparents. Dans ce cas, la lumière doit alors être dirigée vers la surface des échantillons et éventuellement collectée par l'objectif grâce à leurs réflexions spéculaires et réflexions diffuses. On parle alors de la **microscopie optique en réflexion**.

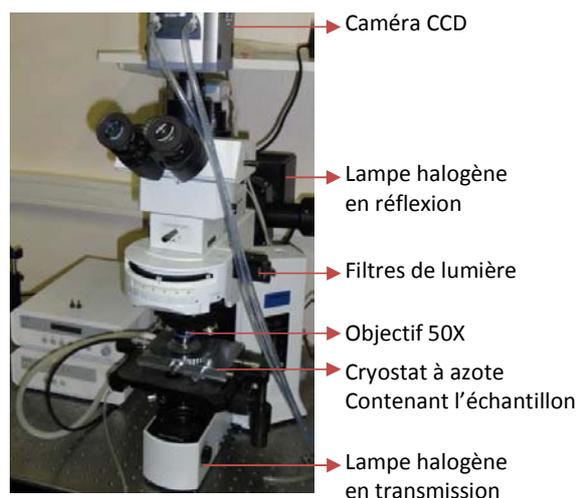


Figure 3-2 : Montage expérimental au laboratoire utilisé pour la microscopie optique à température contrôlée.

Après avoir vu les principales composantes du banc expérimental permettant l'imagerie optique résolue spatialement (μm) et temporellement (ms), la démarche expérimentale suivie pour la plupart des expériences d'imagerie optique est présentée brièvement. Dans le cryostat, les monocristaux sont initialement chauffés à 323 K avec un pompage en flux d'azote afin de déshydrater la chambre du cryostat des traces de vapeur d'eau. Les mesures de thermogravimétrie confirment la conservation de l'intégrité des cristaux jusqu'à 323 K (Figure 3-4). Par ailleurs, nous avons utilisé un piège d'eau dans le cryostat (une poudre d'oxyde de phosphore : P_2O_5) pour une déshydratation plus efficace. Après un dégazage de 30 minutes au minimum, les monocristaux sont refroidis à 238 K ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) et maintenus à cette température pendant 5 minutes. Ensuite, la plupart des cristaux sont refroidis jusqu'à 230 K avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour s'assurer que le composé **1** est transformé totalement en phase intermédiaire, on refroidit davantage le système à 223 K. La première transition en mode refroidissement est totalement achevée à 223 K, comme cela a été démontré par les différentes mesures (colorimétriques, magnétiques, DRX, etc.). Afin de suivre la transition de la phase intermédiaire vers la phase haut spin, on chauffe les monocristaux avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Ensuite le système est conduit à la température ambiante avec une vitesse de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour démarrer un second cycle thermique et réinitialiser le

système (Figure 3-3). Durant ce balayage en température, les cristaux sont continuellement éclairés par la lampe halogène et leur densité optique est suivie par microscopie.

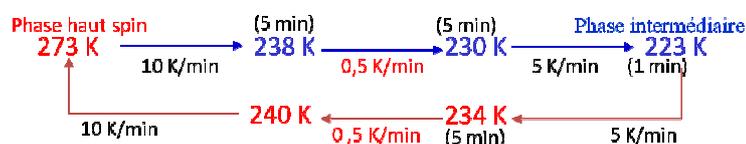


Figure 3-3 : Cycle de température suivi dans l'étude de la première boucle d'hystérésis

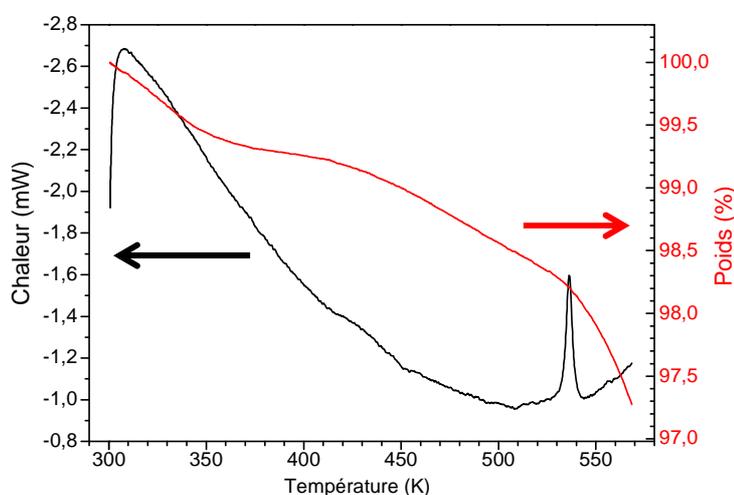


Figure 3-4 : La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle du composé 1 montre une chute du poids importante au dessus de 540 K qui suit un pic de la chaleur latente indiquant la fusion du composé 1.

3.1.2 Microscopie optique du composé $[\text{Fe}(\text{bapby})(\text{NCS})_2]$: cristal n°1

Le choix des cristaux à étudier se fait en les séparant dans une fine couche d'huile minérale (Alcatel 500) et en examinant leurs propriétés optiques et morphologiques sous stéréo-microscope en lumière polarisée. Les cristaux sélectionnés doivent présenter très peu de défauts structuraux (dans la limite de la détection optique). On évite de choisir les cristaux présentant intrinsèquement des macles ou des fractures ou avec une agrégation de plusieurs cristaux. Généralement, plus la taille du cristal augmente plus la probabilité de présence de défauts structuraux est forte. Morphologiquement, le cristal sélectionné doit présenter des arrêtes bien définis et des faces les plus plates possibles. Le porte

échantillon est une plaque en verre transparent de 18 mm diamètre et de 150 μm d'épaisseur et peut donc contenir en même temps plusieurs cristaux. L'imagerie optique de la transition de spin de plusieurs cristaux peut être réalisée dans des conditions expérimentales identiques. Néanmoins, il y a deux limitations pour l'étude simultanée de plusieurs cristaux. La première est purement technique et est reliée à la taille limitée du champ de vision de la caméra CCD, directement dépendant de l'objectif utilisé. La deuxième limitation est dépendante des cristaux sélectionnés, ces derniers doivent être de même épaisseur pour pouvoir résoudre simultanément leurs détails structuraux. Il est nécessaire que leurs surfaces supérieures soient dans un seul plan focal, sachant que la profondeur de champ avec l'objectif 50x est de $\sim 2\mu\text{m}$.

En suivant ces étapes de sélection, un monocristal du composé **1** de taille micrométrique ($60 \times 60 \times 50 \mu\text{m}^3$) est installé dans le cryostat pour caractériser sa transition de spin. Sa qualité morphologique a été testée à l'aide de deux polariseurs croisés. Ce cristal, numéroté n°1, présente des bords bien définis. Initialement, on s'intéresse à l'étude de la première boucle d'hystérésis, située à plus haute température. Des micrographies optiques du cristal n°1, en mode refroidissement (Figure 3-5) et en mode chauffage (Figure 3-6), sont enregistrées en transmission à l'aide de la caméra couleur en mode transmission. La couleur naturelle des cristaux à température ambiante est rouge claire et vire au rouge foncé en passant vers l'état intermédiaire puis à l'état bas spin. Lors du refroidissement du cristal (Figure 3-5), la nucléation de la phase intermédiaire est effectuée sur un seul site, au bord inférieur du cristal n°1, à $231,5 \pm 0,2 \text{ K}$. La phase PI avance dans le cristal de proche en proche au détriment de la phase HS. Les deux phases, HS et PI, sont clairement distinguées sur les micrographies optiques en couleurs rouge claire et foncée, respectivement. On remarque qu'elles sont séparées par une zone étroite qui est la frontière entre la phase HS et PI. Le domaine HS se propage d'une manière anisotrope suivant une seule direction, du bord inférieur vers le bord supérieur du cristal n°1. Le système est ensuite conduit à 223 K pour assurer une conversion totale du cristal vers la phase intermédiaire.

Lorsqu'on chauffe le cristal n°1 de 223 K à 233 K, aucune transition n'est observée et la couleur du cristal reste rouge foncée. En augmentant davantage la

température, on observe la nucléation de la phase haut spin au niveau de l'angle en haut à droite du cristal à 235,5 K (Figure 3-6). Nous détectons ainsi la présence d'une hystérésis thermique de 4 K dans le cristal n°1. La phase HS apparaît et présente une paroi avec deux fronts et se propage initialement suivant deux directions et ensuite du haut vers le bas, de façon non isotrope. La direction de propagation de la phase HS lors du chauffage est inverse à celle de la PI lors du refroidissement.

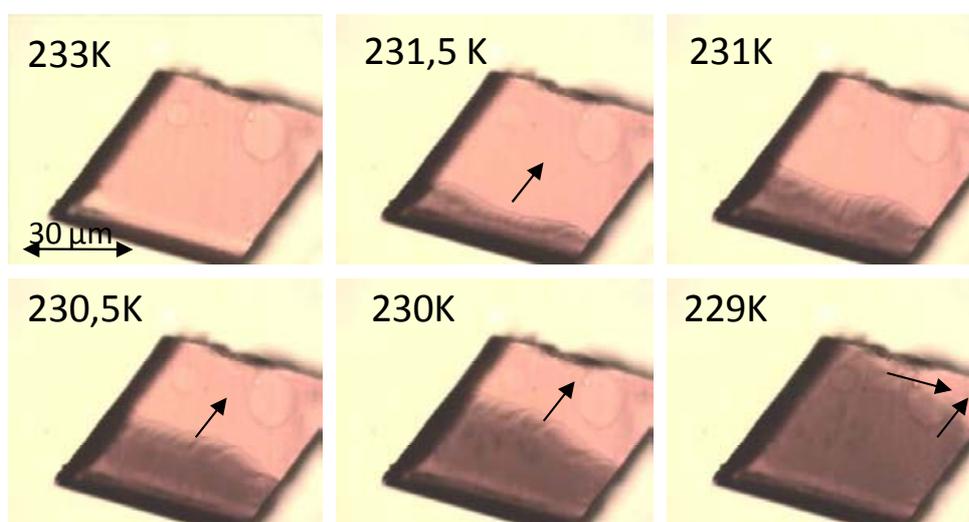


Figure 3-5 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°1 de $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$ en mode refroidissement. La couleur naturelle de la phase HS est le rouge clair et la couleur de la phase intermédiaire est le rouge foncée.

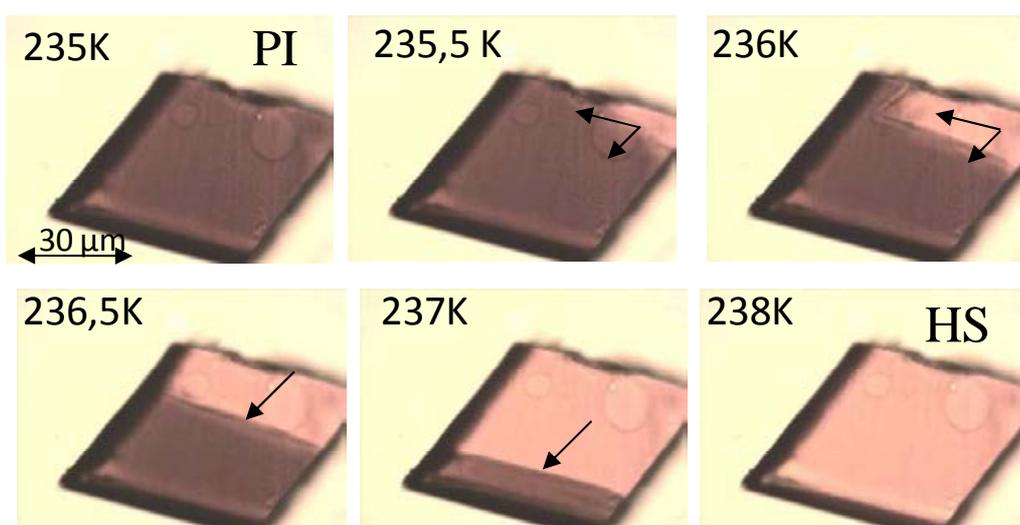


Figure 3-6 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°1 de $\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2$ en mode chauffage. La couleur naturelle de la phase HS est le rouge clair et celle de la phase intermédiaire est le rouge foncée.

Malheureusement, par microscopie optique en champ lointain, la résolution spatiale nanométrique n'est pas accessible techniquement. Néanmoins, la séparation de la phase haut spin et de la phase intermédiaire est clairement mise en évidence dans le composé **1**, grâce à la variation de la transmission optique lors du changement d'état de spin. Différentes observations sont à retenir, à partir de l'imagerie optique, de la dynamique de la transition de spin du monocristal n°1 :

La nucléation s'effectue au niveau d'un seul site, mais ce site est différent pour chacune des phases HS et PI. La nucléation de la phase intermédiaire est favorisée par un bord du cristal. Par contre, la phase HS apparaît au niveau d'un angle, en haut du cristal. Les directions de propagation des deux phases sont exactement opposées. Il est intéressant de noter que la forme initiale des parois des domaines est identique à la « géométrie du site de nucléation ». Les parois des phases HS et PI ont un profil net, mais plus régulier et beaucoup plus abrupte dans le mode chauffage que lors du refroidissement, c'est-à-dire lors de la propagation de la phase HS (Figure 3-7). (Nous n'avons pas une explication évidente à cette dernière observation. Notons néanmoins que les propriétés élastiques des deux phases HS et PI sont assez différents.) Les profils des parois étant bien distingués, il est intéressant de suivre soigneusement leurs dynamiques spatio-temporelles.

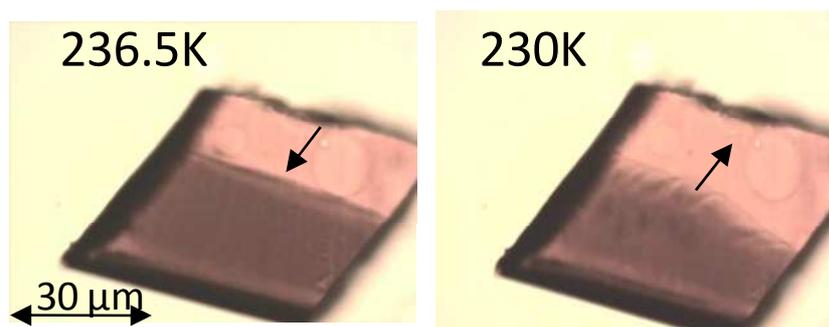


Figure 3-7 : Différence de la forme des parois séparant les phases HS et PI du cristal n°1. A gauche : Propagation avec une paroi abrupte de la phase haut spin lors du chauffage. A droite : Propagation de la phase intermédiaire avec une paroi moins abrupte lors du refroidissement.

3.1.3 Microscopie optique du composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂] : cristal n°2

Un deuxième monocristal du composé **1** de forme rectangulaire, mais de taille plus petite ($20 \times 30 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^3$) a été installé dans le cryostat pour suivre la dynamique spatio-temporelle de sa transition de spin. A 231,8 K, ce cristal numéroté n°2 est initialement dans la phase haut spin. Quand on diminue sa température de 0,15 K, la phase intermédiaire apparaît sur un défaut intrinsèquement présent en haut à gauche dans le cristal (montré par le triangle dans la Figure 3-8). On est alors en présence d'une nucléation qui est favorisée par la présence d'une inhomogénéité dans le cristal. La propagation de la phase intermédiaire est initialement observée suivant « l'axe court » du cristal, puis suivant son « long axe » avec une vitesse moyenne de propagation de l'ordre de $5 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La paroi de la phase HS dans le cristal n°2 a un profil linéaire, mais moins régulier que dans le cas du cristal n°1. Des micrographies optiques du refroidissement du cristal n°2 avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sont montrées sur la Figure 3-8. La température de transition de spin lors du refroidissement, notée $T_{1/2d}$ est égale à $231,95 (\pm 0,2) \text{ K}$. La séparation des phases HS et PI est clairement observée sur une fenêtre d'environ 0,2 K.

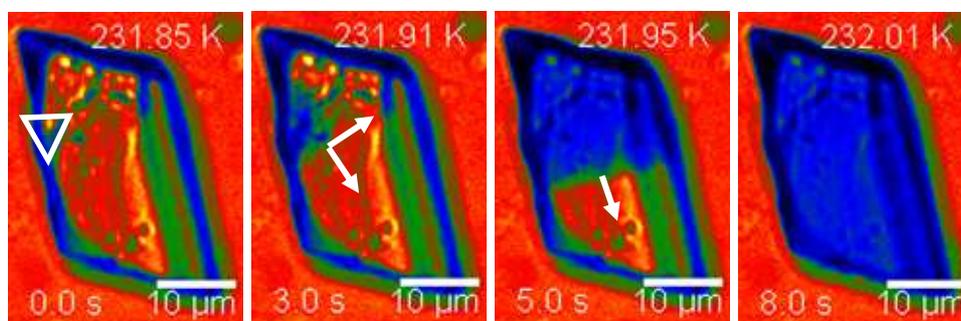


Figure 3-8 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°2 en mode refroidissement ($0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Le triangle indique le site de nucléation de la PI. La palette de couleurs artificiellement ajoutée indique la phase HS (en couleur rouge-orange) et la PI (en bleu). Les flèches en traits continus indiquent le sens de propagation de la PI.

Afin d'étudier la cinétique de déplacement de la paroi de la phase intermédiaire, l'intensité optique transmise par le cristal a été analysée suivant une ligne de $10 \text{ }\mu\text{m}$ montrée par la flèche discontinue en bleue dans l'encart de la Figure 3-9. La valeur de la transmission optique est moyennée sur un ensemble de pixels appartenant à des segments équidistants perpendiculaires à la direction de

propagation (en traits continus blancs dans l'encart de la Figure 3-9). Une sous-routine a été réalisée sur Matlab pour automatiser le traitement de ces données (cf. annexe). La région analysée du cristal demeure dans l'état HS jusqu'à la température 213,92 K. La transmission optique normalisée est alors égale à 1.

En refroidissant davantage le système, la phase intermédiaire commence à se propager et sa paroi avance dans le cristal n°2 du haut vers le bas, au détriment de la phase HS. La variation temporelle de la transmission optique mesurée sur un seul segment de pixels perpendiculaire au sens de propagation de la nouvelle phase est présentée par une courbe sur la Figure 3-9. La figure doit être lue de la gauche vers la droite (en temps croissant), correspondant aux segments de pixels du haut vers le bas, afin de suivre le sens de la propagation de la phase PI. Il est possible d'avoir une première idée sur les vitesses de déplacement de la paroi du domaine à partir des courbes de la Figure 3-9 car les segments de pixels analysés sont équidistants de $0,25 \mu\text{m}$. En effet, les courbes de transition sont pratiquement parallèles et la vitesse moyenne dans la zone analysée est égale à $3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Néanmoins, les courbes de transitions sont plus serrées dans certaines zones. Par exemple, les dernières courbes de transition, à droite de la Figure 3-9, correspondent aux segments les plus proches du bord inférieur du cristal. La vitesse du front du domaine PI est alors accélérée à l'approche du bord inférieur du cristal. La totalité de la zone analysée commute en phase intermédiaire au bout de presque 3 secondes, et sa transmission optique normalisée devient égale à zéro.

La position de la paroi peut être associée avec un pixel du CCD lorsque la valeur de la transmission optique normalisée devient égale à 0,5. Par conséquent, les intersections des courbes de transition locales équidistantes ($0,25 \mu\text{m}$) avec la ligne de transmission optique égale à 0,5 (flèche verte discontinue sur la Figure 3-9) permettent de déterminer la position du front de la phase intermédiaire à chaque instant (Figure 3-10). La pente de la courbe mesure ainsi la vitesse moyenne de propagation de la paroi de la PI. Notons que les origines de temps et d'espace sont prises quand le front de la nouvelle phase atteint le début de la zone analysée. Ce changement de repères est effectué pour faciliter des comparaisons de vitesses d'une zone de même dimension entre différents

cristaux, mais aussi pour simplifier le traitement des données pour un cristal présentant différents sites de nucléation.

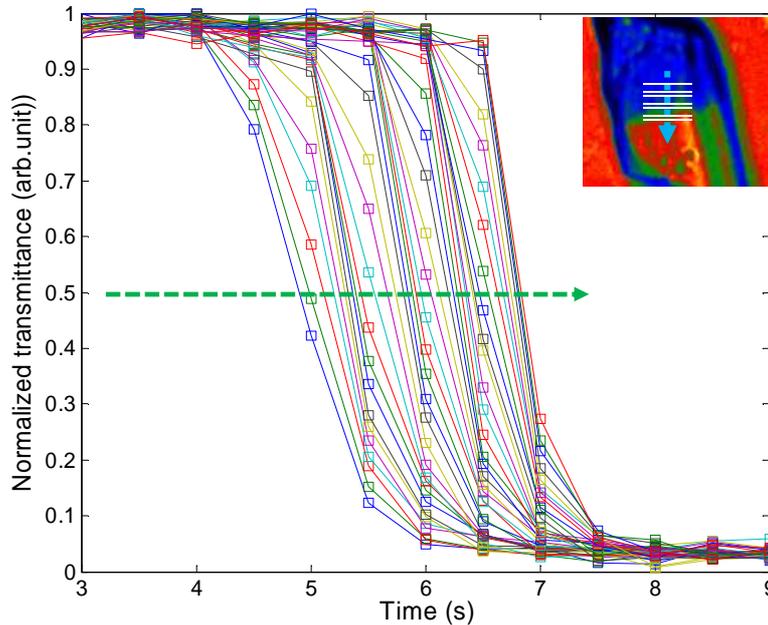


Figure 3-9 : Suivi temporel de la transmission optique du cristal n°2 suivant la direction verticale (montrée en flèche pointillée sur l'encart) durant le refroidissement. Chaque courbe représente l'intensité optique en fonction du temps, mesurée sur un segment de pixels perpendiculaire à la flèche dans l'encart.

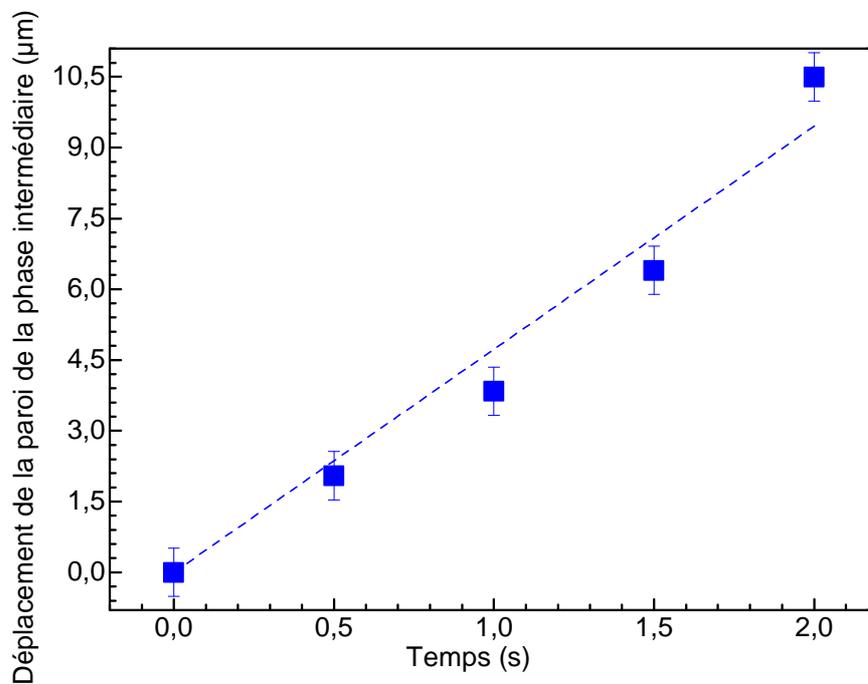


Figure 3-10 : Distance parcourue par la paroi de la phase intermédiaire dans la zone analysée du cristal n°2. La ligne discontinue est un fit linéaire des points expérimentaux, elle indique la vitesse de déplacement moyenne de la paroi de la phase intermédiaire : $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition de spin PI→HS, afin de comparer les deux cinétiques de transitions. Pour l'étude de la branche ascendante de la transition, le système a été d'abord refroidi progressivement jusqu'à la température de 223 K, pour assurer la transition la plus complète possible du cristal en phase intermédiaire. Ensuite, la température du système est augmentée jusqu'à 231 K où le cristal n°2 demeure toujours en phase intermédiaire. A 237,32 K, la transmission optique du cristal commence à varier et la phase HS apparaît au niveau d'un angle (en bas à droite du cristal n°2) (Figure 3-11). En chauffant progressivement le cristal de 237,35 à 237,50 K avec une vitesse de 0,5 K.min⁻¹, on observe la présence d'un deuxième site de nucléation sur un bord en haut du cristal (micrographes 2 et 3 de la Figure 3-11). La phase HS croît du bas vers le haut suivant l'axe long du cristal avec une vitesse moyenne de 3 μm.s⁻¹. Malgré la présence de deux sites de nucléation, le site présentant une température de nucléation inférieure (situé en bas du cristal) impose le sens de la propagation de la nouvelle phase qui se propage rapidement suivant l'"axe court" du cristal puis suivant son "axe long". Au bout de 8 secondes, le cristal est converti dans l'état HS (à 237,4 K).

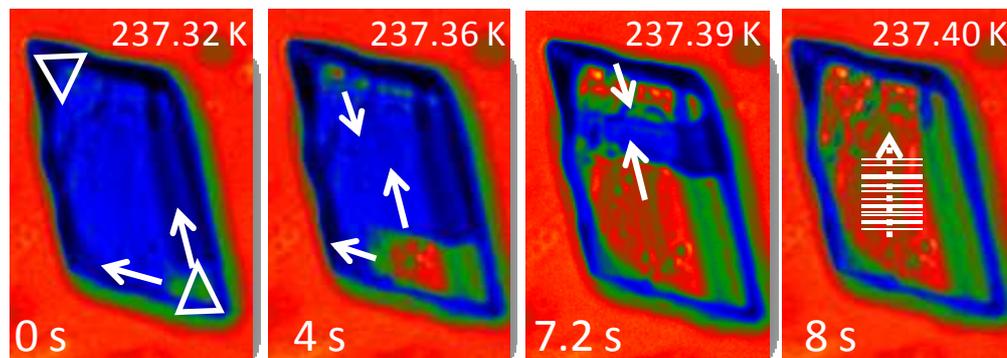


Figure 3-11 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°2 en mode chauffage (0,5 K.min⁻¹). Les triangles indiquent les sites des nucléation de la nouvelle phase (HS). La palette de couleurs artificiellement ajoutée indique dans le cristal la phase HS en couleur rouge-orange et la phase intermédiaire en bleue. Les flèches remplies indiquent le sens de propagation de la phase HS. La flèche en pointillée indique la direction de l'analyse cinétique.

En suivant la même méthode d'analyse cinétique de la transition HS →PI, nous avons étudié la cinétique de déplacement de la paroi de la phase HS du bas vers le haut du cristal. Les courbes de transition de la zone analysée passent d'une

valeur unitaire de transmission optique à une valeur normalisée égale à zéro, avec un décalage temporel plus au moins constant (Figure 3-12). La zone analysée transite entièrement dans l'état HS en une durée de 3 secondes. La position du front de la phase intermédiaire est montrée sur la Figure 3-13. L'avancement de la paroi de la phase HS est globalement linéaire.

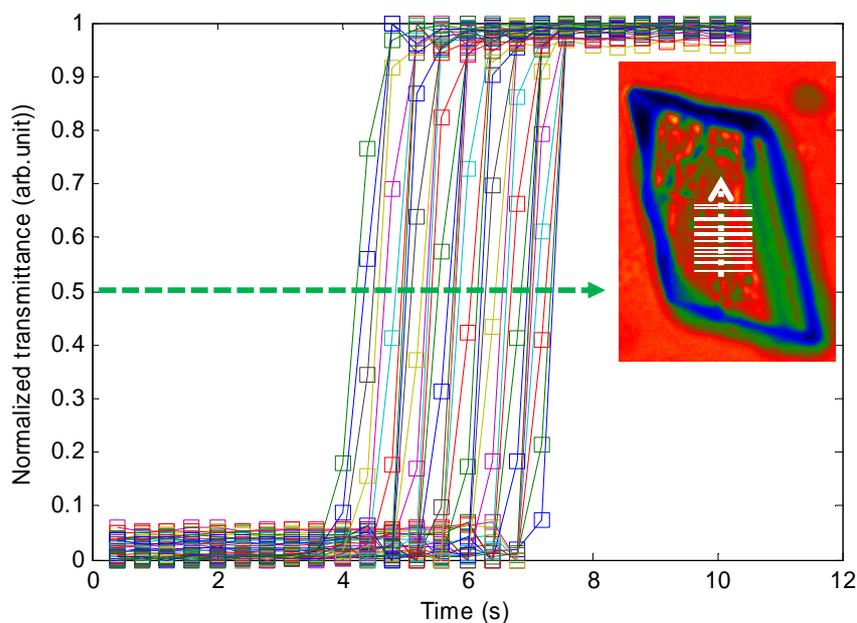


Figure 3-12 : Suivi temporel de la transmission optique du cristal n°2 suivant la direction verticale (en flèche pointillée sur l'encart) durant le chauffage du cristal. Chaque courbe représente l'intensité optique en fonction du temps, mesurée sur un segment de pixels perpendiculaire à la flèche en pointillé montrée sur l'encart.

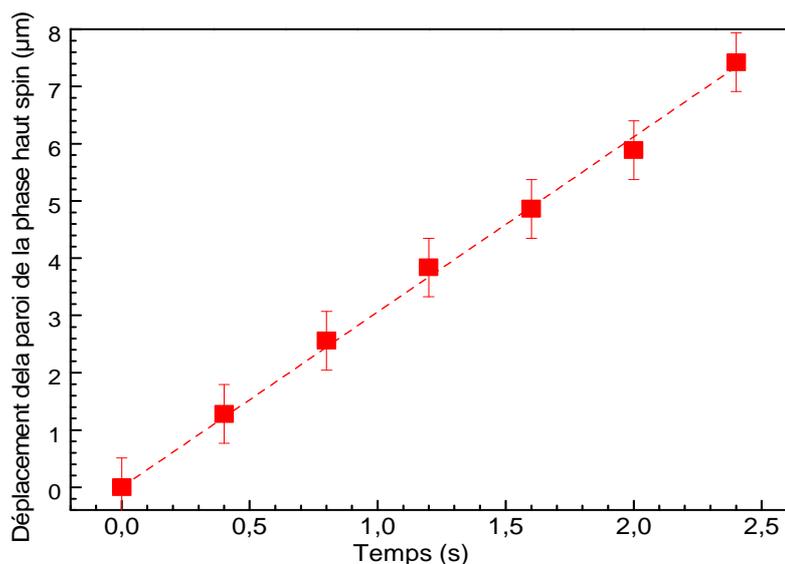


Figure 3-13 : Distance parcourue par le front de la phase HS dans la zone sélectionnée du cristal n°2 lors du chauffage ($0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). La ligne discontinue est un fit linéaire des points expérimentaux, elle indique la vitesse de déplacement moyenne de la paroi de la phase HS : $3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

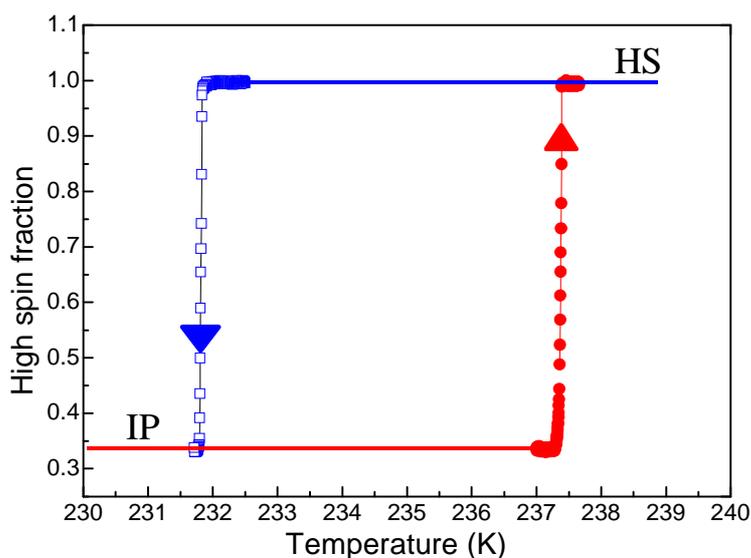


Figure 3-14 : Variation en fonction de la température de la fraction de spin dans le cristal n°2 montrant une hystérèse thermique de 5 K entre l'état HS et la PI dans le cristal. Les symboles vides en noirs et remplis en rouge montrent les modes de refroidissement et de chauffage respectivement, avec une vitesse de $dT/dt = 0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les lignes et les flèches ajoutées sont des guides d'œil.

La moyenne des courbes de transition localisées point par point du cristal (Figure 3-12) nous permet de construire les deux branches ascendante et descendante de la transition de spin du cristal n°2 et donc de déterminer la largeur et la forme de son cycle d'hystérésis. L'analyse optique de l'absorption du cristal peut être directement reliée à la fraction HS du cristal, grâce à une calibration de la transmission optique du cristal aux états HS, PI et BS à 230, 240 et 130 K. La première boucle d'hystérèse du cristal n°2 est donnée par la Figure 3-14 et montre des transitions extrêmement abruptes formant une large hystérèse de 5 K.

Pour résumer les différentes observations sur les cristaux n°1 et n°2, on souligne que la dynamique spatio-temporelle dans des deux cristaux du composé **1**, s'est avéré **très** reproductible sur plusieurs cycles thermiques. Un mécanisme de nucléation et croissance est clairement identifiable, dans le composé **1** à transition de spin. Nos études sur les cristaux n°1 et n°2 montrent une nucléation favorisée sur les bords et sur les défauts microstructuraux du cristal. Les deux phases HS et PI coexistent avec une frontière de forme bien définie (souvent linéaire) qui se propage avec une vitesse de quelques micromètres par seconde.

Il est important de noter que les vitesses moyennes de la paroi de la phase HS et PI, lors du refroidissement et du chauffage sont tous les deux de l'ordre du micromètre par seconde. De plus, les deux transitions HS → PI et PI → HS s'effectuent avec une vitesse assez similaire et globalement assez constante.

Néanmoins, on observe aussi des variations de la vitesse des parois (accélérations et décélérations). Cette observation peut être reliée à une fluctuation de la force motrice de la transition (ΔG_{HB}). Par exemple, il est possible que la température de l'échantillon fluctue localement autour des parois de domaines à cause de la présence de *chaleur latente*. En effet, la transition HS → PI (PI → HS) est exothermique (endothermique) : il y a un dégagement (absorption) de chaleur. Si on considère la transition HS → PI (la même argumentation est valable pour la transition inverse), une élévation de température va déstabiliser localement la phase fille PI et par conséquent la propagation de la PI est freinée. Après la dissipation de cette chaleur, la propagation de la PI recommence – d'autant plus que l'expérience est réalisée en mode refroidissement constant. Néanmoins, nous allons voir plus tard que l'échelle temporelle de la dissipation de la chaleur est très rapide (millisecondes) par rapport à la dynamique de la paroi des domaines (secondes).

Une autre hypothèse, plus plausible, concerne le rôle des *contraintes élastiques*. En effet, la première boucle d'hystérésis de la transition de spin du composé **1** est accompagnée par une variation de volume considérable $\Delta V/V = 2,5\%$: il y a un désaccord de paramètres de mailles entre les phases HS et PI. Lors de la nucléation de la nouvelle phase, il y aura donc inévitablement une accumulation des contraintes élastiques locales. Ces contraintes vont déstabiliser la phase fille et par conséquent sa propagation sera freinée. Des différents mécanismes (mouvement des dislocations, ...) permettent de relaxer ces contraintes dans le cristal. Ces phénomènes de relaxation et le fait que l'expérience est conduite en mode refroidissement (ou chauffage) constant résultent dans la ré-augmentation de la force motrice de la transition (ΔG_{HB}).

3.1.4 Aspects spatio-temporels et qualité cristalline

La plupart des cristaux étudiés du composé **1**, présentant peu de défauts microscopiques, ont une dynamique spatio-temporelle de la transition de spin similaire aux cristaux précédemment discutés. Néanmoins, les aspects spatio-temporels de la transition de spin sont fortement dépendants de la qualité cristalline des cristaux. Un exemple est illustré dans l'étude de la dynamique spatio-temporelle du cristal n°3, qui est de forme hexagonale et présente des inhomogénéités détectables même en microscopie optique en transmission. Les transitions de spin lors du refroidissement et du chauffage du cristal n°3 sont montrées sur la Figure 3-15 et la Figure 3-16. La nucléation de la phase intermédiaire lors du refroidissement du cristal est amorcée sur un bord du cristal, puis en refroidissant davantage le cristal, les six bords sont convertis en phase intermédiaire. La PI se propage des bords vers le centre du cristal. Lors du chauffage, la nucléation de la phase HS s'effectue au centre et aucune direction de propagation n'est favorisée, différemment à ce qui est observé dans les deux premiers cristaux. La phase HS se propage avec une paroi quasi-circulaire d'une manière assez isotrope dans tout le cristal. Cristallographiquement, le cristal n°3 présente deux distinctions par rapport aux deux premiers cristaux : la forme hexagonale en plus de la présence de considérables défauts. Il faut noter ici que la plupart des cristaux de forme hexagonale du composé **1** présentent un taux important de défauts intrinsèques. L'étude en fonction de la géométrie des cristaux sans tenir compte des défauts intrinsèques est très difficile.

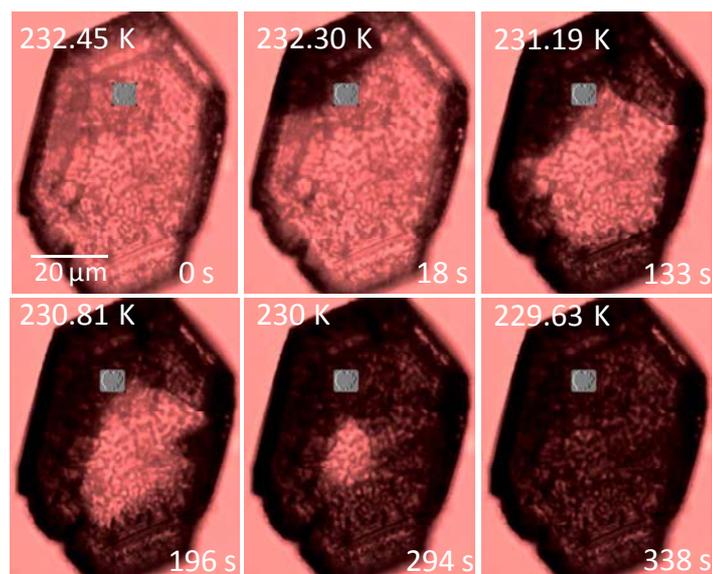


Figure 3-15 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°3 de forme hexagonale en mode refroidissement à $0,5 \text{ K.min}^{-1}$ (avec un filtre passe haut $\lambda > 610 \text{ nm}$). La nucléation de la phase intermédiaire (en couleur rouge foncée) est observée aux bords du cristal.

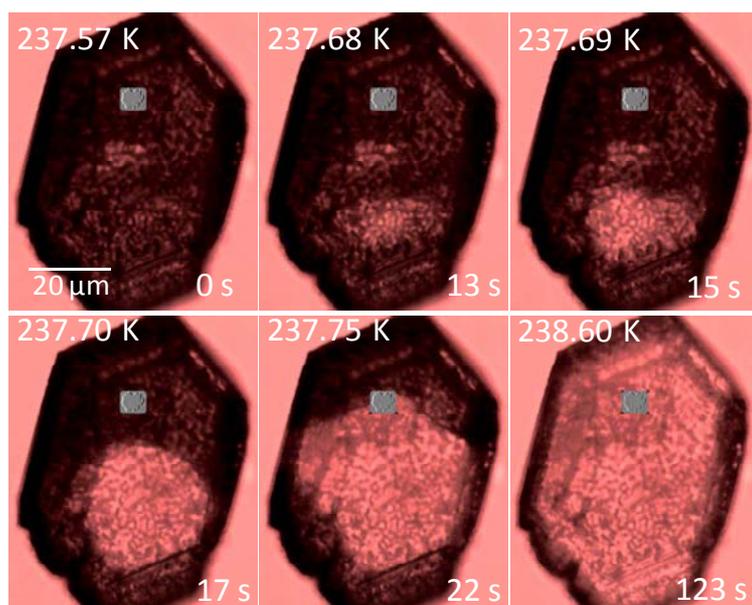


Figure 3-16 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin du cristal n°3 de forme hexagonale en mode chauffage à $0,5 \text{ K.min}^{-1}$ (avec un filtre passe haut 610 nm). La nucléation de la phase HS (en couleur rouge claire) est observée au milieu du cristal.

En effet, le processus de cristallisation de chaque cristal s'accompagne par la création de dislocations (perturbations unidimensionnelles de l'arrangement des atomes) et d'autres défauts. En général, les germes qui se cristallisent plus rapidement, accumulent davantage de défauts. La qualité de cristaux d'un même polymorphe peut être différente à cause d'une légère différence des conditions

locales (température, pression, etc.). De même, les différents cristaux peuvent se raccorder les uns aux autres via des interfaces appelés joints de grains. Pour les cristaux à transition de spin, ces défauts affectent directement la dynamique spatio-temporelle de la transition. En effet, un joint de grain présent au milieu d'un polycristal crée des interfaces et favorise donc la nucléation des nouvelles phases de spin.

Afin de mieux comparer la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin dans différents cristaux du composé **1**, il paraît nécessaire de comparer la cinétique de la transition de spin de plusieurs cristaux en même temps. Ainsi, trois différents monocristaux ont été suivis dans des conditions expérimentales identiques pendant une dizaine de cycles thermiques de 273 K à 223 K avec une vitesse de 1 K.min⁻¹. Les boucles d'hystérésis à haute température des trois cristaux sont représentées sur la Figure 3-17. Les trois cristaux sont :

- Cristal n°4 : forme rectangulaire, Figure 3-17 : courbes vertes
- Cristal n°5 : forme « aiguilles », Figure 3-17 : courbes violettes
- Cristal n°6 : forme « semi-hexagonale », Figure 3-17 : courbes noires

En première analyse de la Figure 3-17, deux importantes observations peuvent être faites :

(1) Une **parfaite reproductibilité de la forme de la boucle d'hystérésis** d'un même cristal (courbes de même couleur sur la Figure 3-17).

Dans le cristal, la séparation des phases HS et PI lors de la transition de spin est très reproductible dans l'espace et dans le temps. La nucléation et la propagation n'est pas aléatoire, et les cycles thermiques répétitifs affectent très peu la dynamique de la TS. Cette propriété des cristaux du composé **1** est cruciale pour notre étude, car la qualité des cristaux de beaucoup de composés à transition de spin se dégrade durant la transition de spin. Des études réalisées sur d'autres composés montrent que les cristaux sont souvent détériorés irréversiblement suite aux cycles thermiques par auto-clivage. La dynamique de la TS est alors non reproductible (Slimani, et al., 2011) (Pillet, Hubsch, & Lecomte, 2004).

(2) La forme **de la boucle d'hystérésis est différente d'un cristal à un autre.**

Chaque cristal du composé **1** présente des températures de transition et un cycle d'hystérésis intrinsèques, ce qui est très certainement dû au fait que chaque cristal a une morphologie et une microstructure (défauts) différentes. La reproductibilité de la forme de l'hystérésis d'un même monocristal témoigne de la préservation de ses propriétés physiques après la transition de spin. Le cristal n°4 (courbes vertes de la Figure 3-17) présente une boucle d'hystérésis de forme carrée, avec une largeur d'environ 4,6 K. Les transitions de spin lors de la descente et la montée en température sont très abruptes (0,1 K) et possèdent des températures de transition de 234,4 K et 239,0 K respectivement. En revanche, les cristaux n°5 (courbes violettes) et n°6 (courbes noires) présentent des transitions de spin étendues sur 2 et 3 degrés respectivement. Les températures de transition du cristal n°5 sont de 234,6 et 238,4 K lors de la descente et montée en température respectivement, ce qui donne lieu à une boucle d'hystérésis de 3,8 K. Le dernier cristal n°6 possède une largeur de boucle d'hystérésis identique au cristal n°5 (3,8 K). Cependant, ces deux températures de transition sont décalées vers les basses températures (0,4 K) par rapport à celles du cristal n°5. Pour ces deux derniers cristaux, la transition de spin manifeste la présence des paliers (un palier étendu sur une large zone de température et d'autres moins étendus) où la transmission optique des cristaux change très peu. Ce type de palier ne doit pas être confondu avec la phase intermédiaire observée lors d'un balayage thermique plus important incluant les deux boucles d'hystérésis et les trois phases HS, PI et BS.

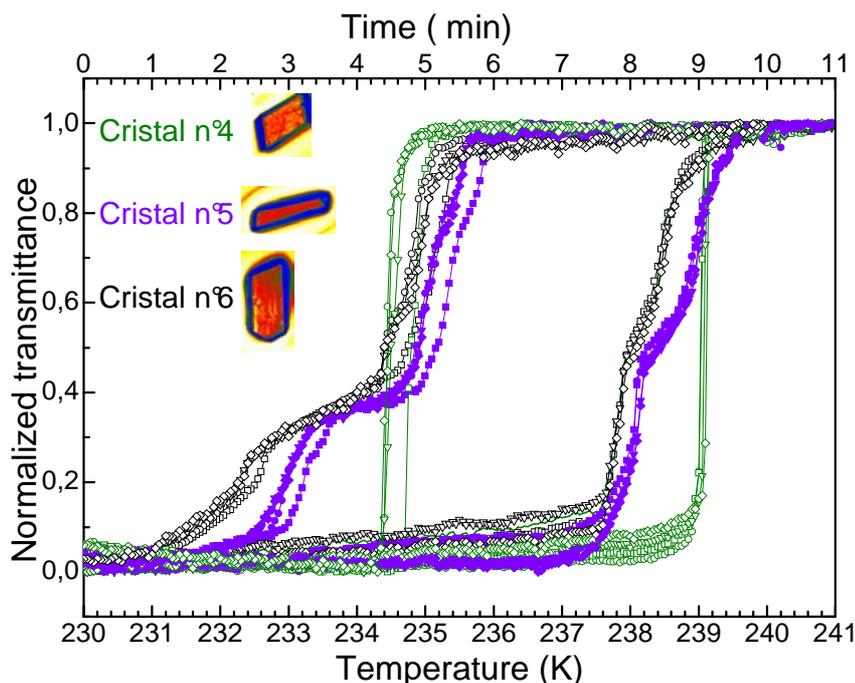


Figure 3-17 : Les premières boucles d'hystérésis de la TS (à haute température) de trois cristaux du même composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ détectée par transmission optique. Etude de reproductibilité en trois cycles thermiques avec $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Afin de comprendre les différentes dynamiques spatio-temporelles de la transition, les résultats d'imagerie optique des cristaux sont montrés sur la Figure 3-18 et la Figure 3-19. La phase HS est représentée en couleur rouge, la PI en couleur bleue. Lors du refroidissement (Figure 3-18), on observe la transition du cristal n°5, puis le cristal n°6 de la phase haut spin à la phase intermédiaire (235,750 K). Les sites de nucléation de la PI sont localisés aux bords des cristaux. La PI remplace progressivement la phase HS. En revanche, le cristal n°4 (de forme carré) change d'état de spin tardivement à 234,50 K, et présente deux sites de nucléation au niveau des deux angles inférieurs. Dans ce cristal, la transition de la phase HS à la PI est très abrupte et est étendue sur seulement 0,15 K (hystérésis abruptes en vert de la Figure 3-17). Dans la même fenêtre de température (234,50 - 234,35 K), la distribution spatiale des deux phases HS et PI évolue légèrement dans les deux cristaux n°5 et n°6. Les transitions de spin des cristaux n°5 et n°6 présentent un temps d'arrêt où la transmission optique varie légèrement. On remarque l'existence d'un contraste vert dans les deux cristaux n°5 et n°6 qui ne correspond à aucun des états HS et PI. Enfin, les deux

cristaux transitent totalement en PI en baissant davantage la température. La dérivée de la transmission optique (Figure 3-20) confirme que la transition de spin du cristal n°6 (n°5) présente un temps d'arrêt qui s'étend sur 1,5 K (0,9 K) lors du refroidissement où la transition est bloquée. Lors du chauffage ce temps d'arrêt s'étend sur une plus petite fenêtre de température, il passe de 90 s à 20 s pour le cristal n°6. De même pour le cristal n°5, le temps d'arrêt est plus court lors du chauffage (Figure 3-20).

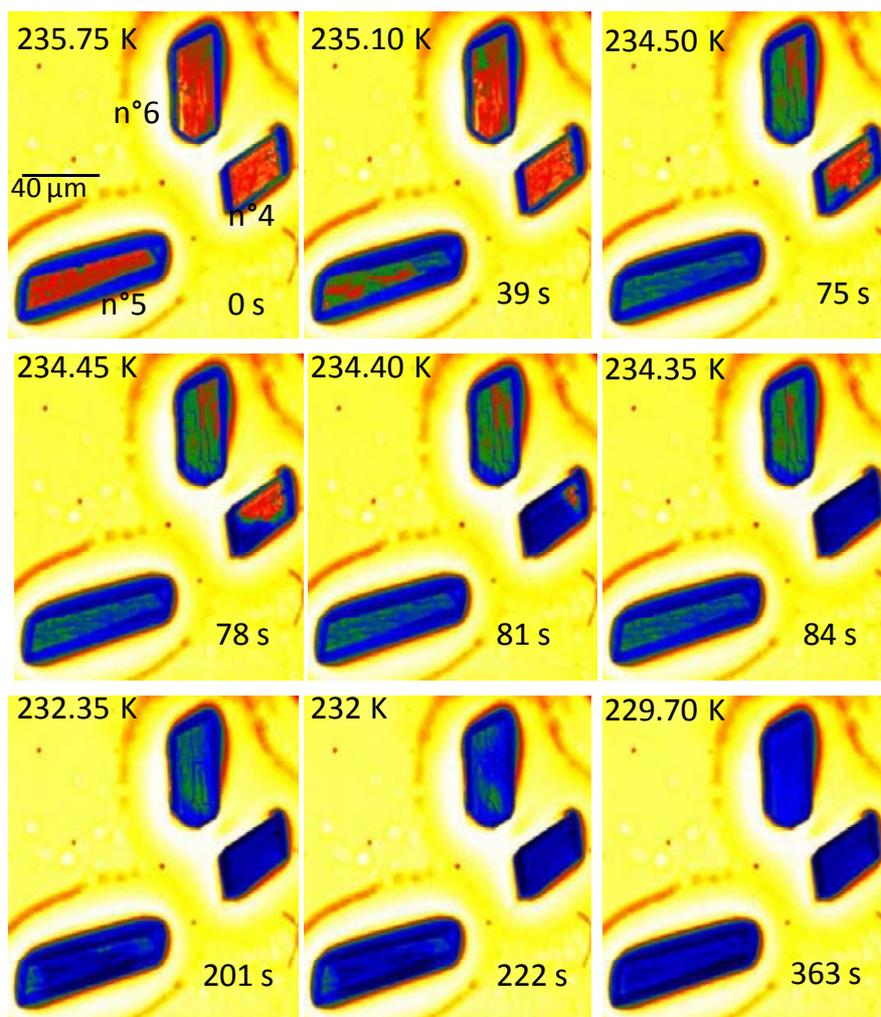


Figure 3-18 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin de trois cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{babpy})(\text{NCS})_2]$ lors du refroidissement avec une vitesse de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Les micrographies du chauffage des trois cristaux sont montrées sur la Figure 3-19. Les deux cristaux n°5 et n°6 commencent à transitionner avant le cristal n°4, comme lors du refroidissement (Figure 3-19). A 237,90 K, la phase haut spin est nettement identifiable au centre du cristal n°6 (en forme semi-hexagonale) là où

la phase HS a tardivement transité en PI lors du refroidissement (à 232 K). La transition du cristal n°6 en phase HS n'est achevée qu'en ~90s à cause de la présence d'un palier où la transmission optique varie légèrement. Le même phénomène est observé dans le cristal n°5. En continuant le chauffage des cristaux, c'est le cristal n°4 qui transite en dernier au bout de ~ 10 sec, de façon très abrupte (~ 0,1 K). Le processus de nucléation et croissance de la transition PI→HS dans le cristal n°6 s'étend sur environ 1,4 K alors qu'il est de 3 K lors du refroidissement. Cette asymétrie de la dynamique des modes chauffage et refroidissement est aussi remarqué dans le cristal n°5, malgré une vitesse de variation de température dT/dt identique lors du refroidissement et lors du chauffage. Cette asymétrie pourrait être liée à plusieurs facteurs :

- (1) La mobilité des parois est thermiquement activée. En effet, la transition PI→HS s'effectue à plus haute température (au voisinage de 237 K) et la mobilité des parois est donc plus élevée par rapport à la transition HS→PI (au voisinage de 232 K).
- (2) Le « sur-chauffage » ($T_{\text{nuc}\uparrow} - T_{\text{eq}}$) et le « sur-refroidissement » ($T_{\text{eq}} - T_{\text{nuc}\downarrow}$) ne sont pas les mêmes et par conséquent les forces motrices diffèrent aussi.

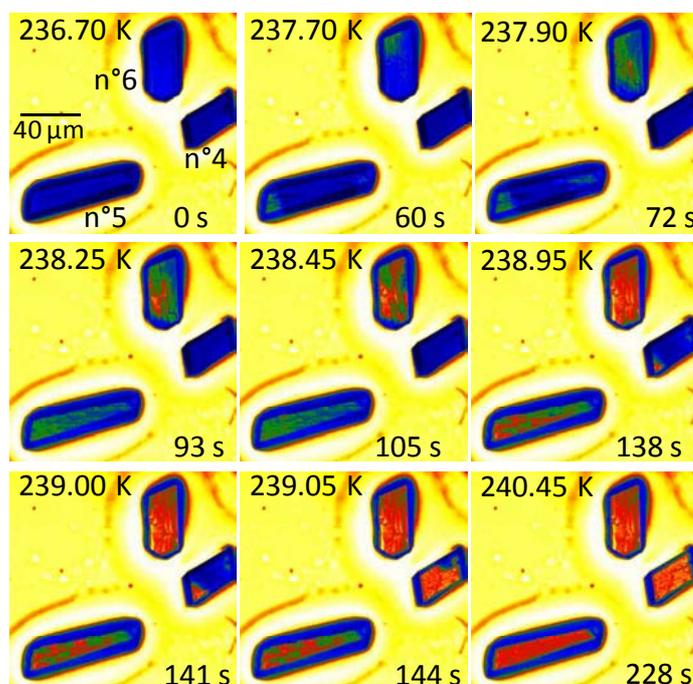


Figure 3-19 : Imagerie optique en transmission de la transition de spin de trois cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{babppy})(\text{NCS})_2]$ lors du chauffage avec une vitesse de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

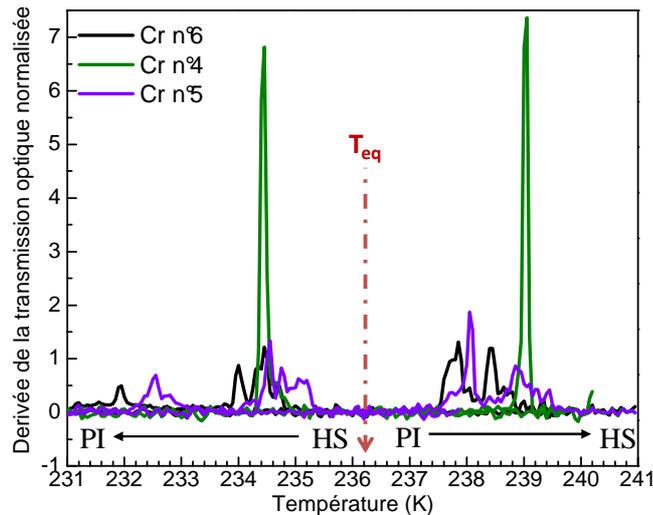


Figure 3-20 : Dérivée de la transmission optique, lors du chauffage et du refroidissement des cristaux n°4, 5 et 6.

Les dynamiques spatio-temporelles de la TS des cristaux n° 3-6 confirment les principales observations révélées par les cristaux n°1-2. La transition du cristal n°4 est même très similaire aux transitions dans les cristaux n°1 et n°2. En revanche, la dynamique spatio-temporelle des cristaux n°3, n°5 et n°6 présente des aspects spécifiques que nous pouvons relier à leur faible qualité cristalline.

Premièrement, la nucléation de la nouvelle phase dans les cristaux n°3, n°5 et n°6 est effectuée dans des multi-sites et donc la paroi ne possède pas un seul front. Un deuxième aspect important concerne la température de nucléation : on constate un important sur-chauffage dans la transition abrupte PI→ HS du cristal n°4 et un sur-refroidissement lors de la transition HS→ PI. En d'autres termes, la nucléation démarre plus tôt dans les cristaux n°5 et n°6 en comparaison avec le cristal n°4. Ces deux observations s'expliquent très certainement par la présence d'un plus grand nombre de défauts dans les cristaux de faible qualité : statistiquement il y a plus de chance de trouver dans ces cristaux des sites de nucléation présentant une faible barrière d'énergie.

Par ailleurs, la mauvaise cristallinité induit des transitions de spin moins abruptes et intermittentes. Les défauts structuraux intrinsèques dans ces cristaux induisent souvent un piégeage des parois des domaines et donc la transition de spin dans ces cristaux est temporellement plus longue que dans les cristaux de bonne

qualité. On note que les différentes couches du cristal n°5 (et n°6) ne transitent pas simultanément. Ainsi, à certaines températures, on détecte la transmission optique à travers des couches du cristal en PI et des couches qui restent à l'état HS. Ceci est mis en évidence par la présence zones du cristal en contraste vert dans les micrographies optiques ou par des paliers dans les courbes de transition de spin. En effet, chaque pixel de la CCD va sonder le cristal suivant toute sa profondeur. Ce phénomène de transition des différentes couches du cristal décalée en température, pourrait être la conséquence d'un gradient de température vertical (suivant l'épaisseur du cristal). Cependant, l'imagerie simultanée des cristaux prouve que l'épaisseur des trois cristaux n°4, n°5 et n°6 est presque identique (~25 µm). Ceci nous conduit à supposer qu'un autre facteur est responsable pour le piégeage observé lors de la transition des différentes couches des cristaux n°5 et n°6. Il est possible que lors de la transition de spin la propagation des nouvelles phases soit bloquée au niveau des défauts immobiles tels que les plans de glissement (formé par l'accumulation de plusieurs dislocations lors de la cristallisation).

En revanche, il est important de rappeler également les aspects spatio-temporels communs à la majorité des cristaux du composé **1**.

1. La nucléation des nouvelles phases est favorisée par des interfaces (les arêtes, les défauts microstructuraux, ...).
2. On observe très peu de sites de nucléation apparents et donc peu de domaines apparents (en particulier dans des cristaux de bons qualité).
3. La nucléation n'est pas aléatoire, mais semble être "programmée" pour chaque cristal : la transition démarre toujours au même endroit et la propagation de la nouvelle phase suit le même chemin (pour une branche donnée de l'hystérésis) au cours des cycles thermiques successifs. La propagation est souvent directionnelle selon le long axe du cristal.
4. En mode chauffage et en mode refroidissement les directions de propagation de la nouvelle phase sont opposées. La paroi séparant les deux phases fait pratiquement un «aller-retour» lors d'un cycle thermique complet.

3.1.5 Mécanisme de la propagation spatialement opposée lors du refroidissement et du chauffage

Nous proposons deux hypothèses pour expliquer la propagation spatialement opposée de la nouvelle phase, lors des transitions HS \rightarrow PI et PI \rightarrow HS, dans les monocristaux du composé **1**.

La première hypothèse est **la présence d'un résidu de molécules non transformées**. En effet, lors du premier refroidissement, la nucléation de la phase PI s'effectue sur une interface où la barrière énergétique de nucléation est plus faible que dans le reste du cristal. Cette nucléation est suivie par une propagation de la phase PI. Il est possible que des molécules sur des sites sub-micrométriques (non résolue en microscopie optique) restent à l'état haut spin et ne se convertissent pas en phase intermédiaire. Ces sites sont localisés là où la propagation de la phase PI s'achève et servent donc de sites favorisant la nucléation de la phase HS lors du chauffage des cristaux. Par conséquent, la phase HS apparaît toujours là où la phase intermédiaire se transforme en dernier.

La seconde hypothèse que nous suggérons, pour expliquer la propagation spatiale en sens opposés est **l'existence d'un gradient de température dans les cristaux**. Tout d'abord, il est important de rappeler que toutes les expériences d'imagerie spatio-temporelle de la transition de spin ont été effectuées sur des monocristaux présents dans un gaz d'échange thermique (azote) dans le cryostat et qu'une couche d'huile minérale a été utilisée pour améliorer le contact thermique des cristaux avec la tête froide. Il est important de distinguer deux types de gradient de température susceptibles d'exister dans les monocristaux.

Le premier gradient de température est vertical (épaisseur du cristal). En effet, pour un cristal de même épaisseur, la partie en contact avec le doigt froid (en bas du cristal) est rapidement thermalisée par rapport aux couches supérieures des cristaux. Ce phénomène dépend de l'épaisseur du cristal : plus le cristal est épais plus l'écart de température entre la surface inférieure et la surface supérieure du cristal est grand. Ce gradient de température est inévitable, il existe dans tous les

monocristaux installés dans notre cryostat. En revanche, son influence sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin est faible dans des cristaux de faibles épaisseurs. Des calculs en éléments finis (COMSOL) ont été entrepris en collaboration avec C. Bergaud (LAAS/CNRS/Toulouse) pour déterminer ΔT_{vert} . Cependant, ce gradient vertical ne peut pas expliquer la propagation opposée des phases HS et IP lors du refroidissement et lors du chauffage des cristaux.

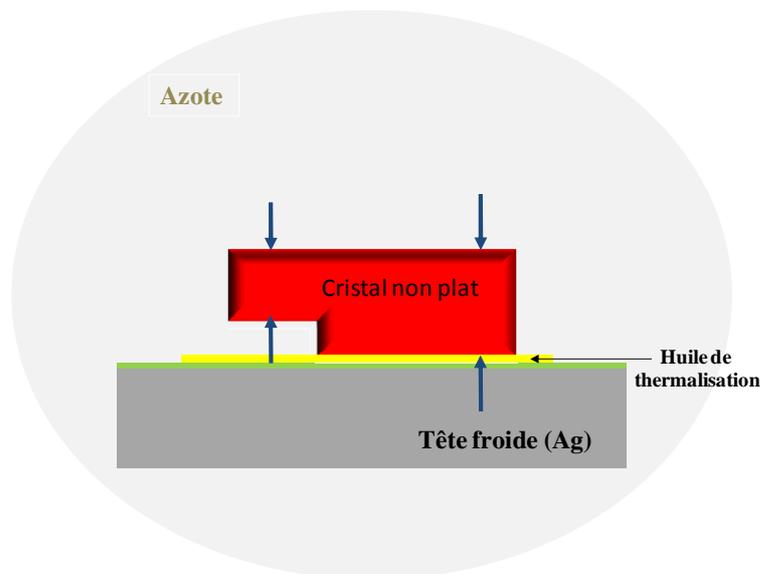


Figure 3-21 : Conditions expérimentales susceptibles d'induire un gradient de température dans le cristal dû à une différence de thermalisation de ses deux bords.

Le second gradient de température suivant la direction latérale du cristal peut être présent dans des cristaux qui ne sont pas plats. Le contact entre ce type de cristaux et la tête froide du cryostat n'est pas uniforme. En effet, lorsqu'on diminue la température du cryostat, la partie du cristal qui est en contact avec la tête froide est refroidie plus rapidement par rapport au reste du cristal. A l'approche de la température de transition, la nucléation de la phase intermédiaire est effectuée dans cette zone du cristal. En revanche, lorsqu'on chauffe le cristal de 223 K vers la température ambiante, la nucléation de la phase HS s'effectue dans la zone du cristal qui n'est pas en contact avec la tête froide car c'est la partie la plus chaude.

Pour mesurer le gradient de température latéral, susceptible d'être l'origine de la propagation en sens opposé des nouvelles phases lors de la transition de spin,

nous avons utilisé une caméra Infrarouge (CEDIP JADE III MW) qui est installée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse. Cette caméra (320x240 pixels) est refroidie à 93 K et elle détecte la lumière infrarouge émise par l'échantillon à 3-5 μm et reconstruit donc son image thermique. La détection infrarouge est basée sur le principe de l'émissivité du corps noir. Les monocristaux du composé **1** sont installés dans le cryostat d'azote dans des conditions similaires aux expériences de microscopies optiques (Figure 3-22). La seule différence est relative au remplacement des fenêtres du cryostat en verre par des fenêtres de BaF_2 permettant la transmission de la lumière infrarouge.

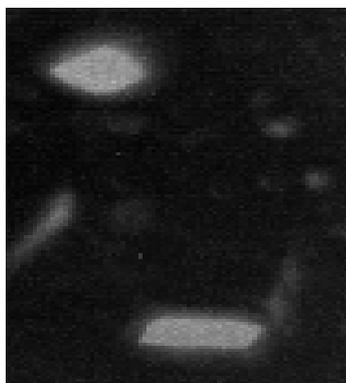


Figure 3-22 : Image infrarouge de deux cristaux du composé **1** à 313 K.

Le but initial de notre expérience était de localiser les zones froides et chaudes du monocristal du composé **1** à 232 K (237 K) proche de sa température de transition en mode refroidissement (chauffage) afin de les comparer avec les expériences de microscopie optique. Malheureusement, notre système de détection infrarouge s'est avéré très peu sensible à basse température (230-240 K), nous avons donc décidé de travailler à des températures élevées. Le but de l'expérience est devenu alors une mesure de l'homogénéité de la température du cristal suite à une augmentation de température. Nous avons donc chauffé les cristaux de 293 K à 343 K et les images IR du cristal ont été prises par pas de 5 K avec un temps de thermalisation de 5 min à chaque température. Une image thermique d'un monocristal du composé **1** à 333 K est présentée à la Figure

3-23. On remarque qu'il existe des fluctuations de température suivant les deux directions du cristal. Pour une meilleure compréhension des résultats de l'imagerie IR, nous avons analysé la température mesurée sur une seule ligne de pixels du cristal suivant son long axe (Figure 3-24). L'analyse consiste à présenter en chaque point de la ligne la différence de température par rapport à la température du point initial situé proche du bord du cristal. Des fluctuations de température sont mesurables, mais ne dépassent pas considérablement la précision (± 1 K) de notre mesure. Une information très importante est obtenue grâce à ce profil de température : aucune tendance croissante ou décroissante de la température n'est observable dans le cristal, dans la limite de notre détection (± 1 K). La température du cristal dans nos conditions expérimentales semble être assez homogène. Par contre, il est essentiel de rappeler que la transition de spin dans les monocristaux du composé **1** est très abrupte. La transition dans ces monocristaux pourrait donc être influencée par un gradient de température très faible, non détectable par les méthodes de thermométrie classiques.

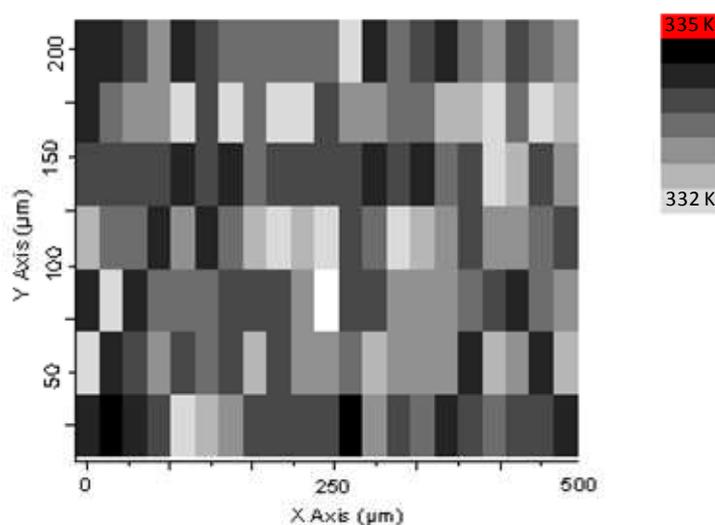


Figure 3-23 : Image thermique par microscopie infrarouge d'un monocristal du composé **1** à 333 K.

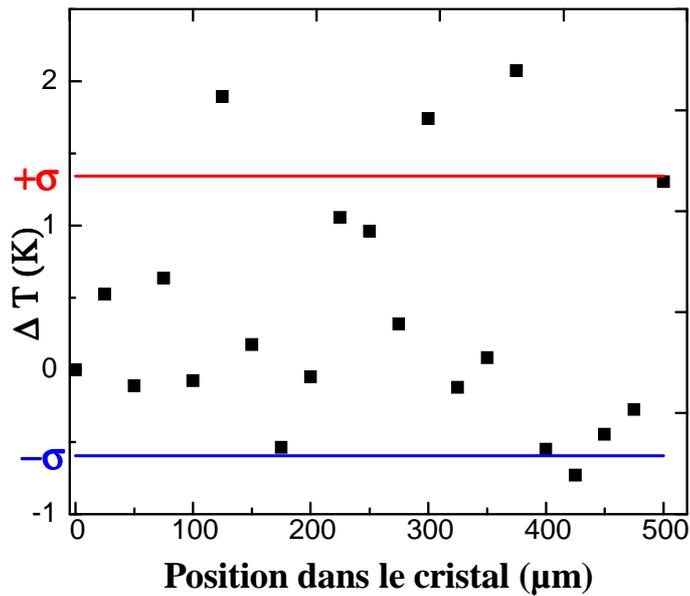


Figure 3-24 : Fluctuation de la température suivant le long axe d'un cristal du composé 1 à 333 K déterminée par imagerie infrarouge ($\Delta T_i = T_{\text{pixel}(i)} - T_{\text{pixel}(1)}$). L'écart type de la mesure est donné par les lignes rouges et bleues.

3.1.6 Imagerie optique en champ sombre et en lumière polarisée

En plus de l'imagerie optique en champ clair, d'autres techniques de microscopie optique, telles que l'imagerie en champ sombre ou avec des polariseurs croisés, peuvent permettre d'approfondir l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la TS dans le composé 1.

Nous rappelons brièvement, le principe de la microscopie optique en champ sombre, qui consiste à éclairer l'échantillon obliquement et de détecter les déviations du faisceau lumineux dues à des discontinuités d'indice optique (par exemple les bords d'un cristal ou des défauts). Les interfaces présentes dans l'échantillon sont alors bien identifiées. Les détails de cette technique sont donnés dans l'annexe de ce manuscrit. L'autre technique utilisée dans l'étude spatio-temporelle de la transition de spin est la microscopie optique avec des polariseurs croisés. A l'aide de cette technique, si on place un cristal anisotrope de façon à ce que la lumière incidente ne soit pas parallèle à son axe optique, on peut imager les zones de biréfringence présentes dans ce cristal. Pour nos

analyses des cristaux à transition de spin, nous nous sommes intéressées à l'étude de la biréfringence due à la transition de spin et non pas intrinsèque aux cristaux. Pour distinguer les deux origines du phénomène nous avons procédé de la manière suivante : en première étape, sans l'échantillon, on croise d'abord les deux polariseurs. En seconde étape, on introduit le cristal et on le tourne jusqu'à une position d'extinction maximale qui correspond à une orientation de son axe optique parallèlement à la direction de polarisation de la lumière incidente. Cette démarche nous permet d'observer la biréfringence résultante de la transition de spin. Cette biréfringence est due essentiellement à l'apparition et disparition de contraintes locales.

Les principales observations et conclusions découlant de la comparaison de ces différentes techniques sur un même cristal n°7 de dimensions $500 \times 200 \times 200 \mu\text{m}^3$, sont présentées dans la suite. Il a été possible d'indexer ce cristal par diffraction des rayons X et de déterminer que son axe long est parallèle à l'axe cristallographique c . Le champ de vision réduit en utilisant l'objectif 50x ne nous a pas permis l'imagerie du cristal en entier. La transition de spin $\text{HS} \rightarrow \text{PI}$ ($dT/dt = -0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) a été étudiée en lumière polarisée (Figure 3-25). Initialement, le cristal se trouve dans l'état HS. Lors de la descente en température jusqu'à 232 K, la nucléation de la phase intermédiaire est détectée au niveau d'un défaut macroscopique dans le cristal (une fissure) en haut des micrographies (Figure 3-25). En continuant le refroidissement du cristal, on observe la propagation de la PI suivant l'axe cristallographique c du cristal. La propagation de la nouvelle phase de spin est accompagnée de l'apparition spectaculaire de zones de biréfringence (zones brillantes dans la Figure 3-25). D'autre part, lors du chauffage, la transition de spin commence au bord inférieur du cristal et la phase HS se propage aussi suivant l'axe cristallographique c du cristal. Similairement aux cristaux précédemment étudiés, les directions de propagation de la nouvelle phase sont opposées lors du refroidissement et du chauffage. Par ailleurs, la transition de spin $\text{PI} \rightarrow \text{HS}$ (lors du chauffage) est aussi plus abrupte dans le cristal n°7. L'interprétation des images avec des polariseurs croisés est beaucoup plus complexe que les images en champ clair qui sont directement reliées au changement de l'absorption optique des cristaux. En revanche, quand la lumière incidente est polarisée suivant l'axe optique du cristal, nous pouvons

efficacement extraire des informations sur les contraintes élastiques accompagnant la transition de spin. Les zones de biréfringence (spots brillants) sont des régions du cristal déformées par les contraintes élastiques. Grâce à la microscopie en lumière polarisée, nous avons une cartographie *in situ* des zones de contraintes élastiques élevées lors de la transition de spin du monocristal du composé **1**. L'apparition et la disparition de ces zones de contraintes élastiques au fur et à mesure que le front de transition avance peut effectivement expliquer les phénomènes d'accélération et de décélération lors de la propagation de la paroi de la nouvelle phase.

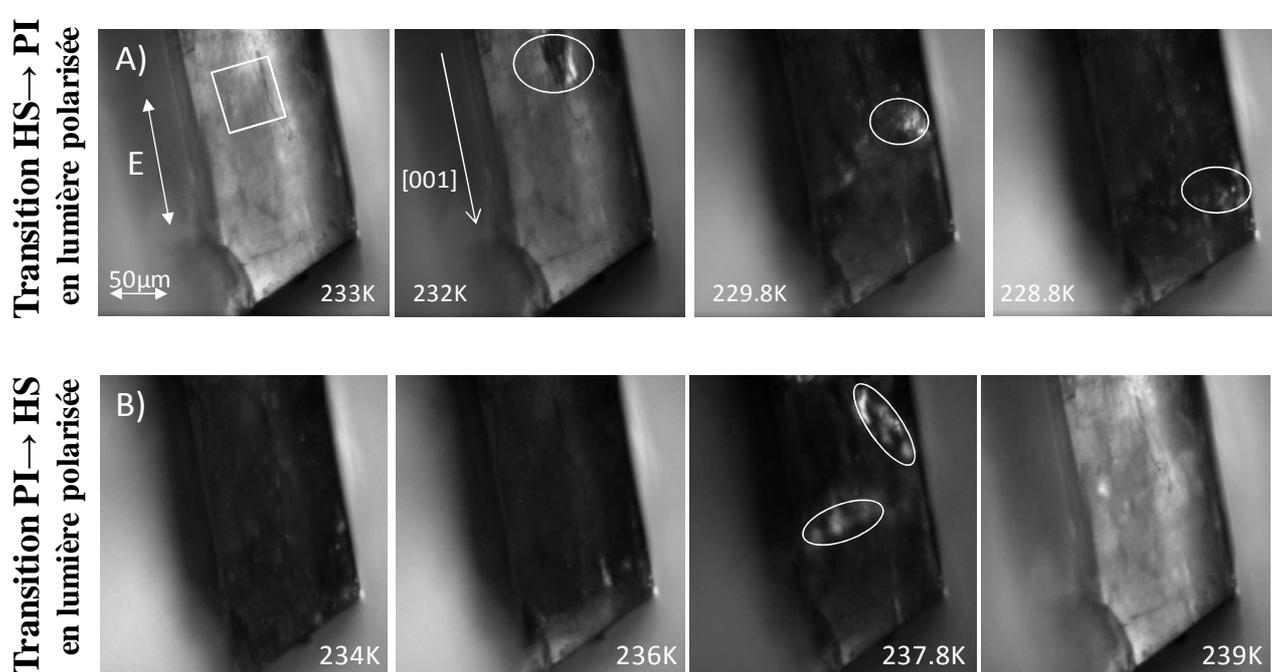


Figure 3-25 : Imagerie optique avec polariseurs croisés en mode réflexion de la transition de spin avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le cristal n°7. (A) HS → PI et (B) PI → HS. Les cercles indiquent les zones de biréfringence où les contraintes élastiques locales sont élevées.

La microscopie optique en champ sombre du même cristal révèle que la paroi de la phase fille lors de la transition de spin présente des fronts (microdomaines ?) plus au moins avancés suivant l'axe *c*. La forme des parois est totalement modulée par la structure microscopique du cristal. La forme de la paroi des domaines semble être en crête lors de la transition HS → PI et en creux lors de la transition inverse. Les images en champ sombre doivent être confrontées à des

images AFM afin de vérifier cette interprétation. Notons que, le cristal n°7 ($500 \times 200 \times 200 \text{ } \mu\text{m}^3$) est plus grand par rapport aux cristaux étudiés précédemment, par conséquent la probabilité de l'existence des défauts microstructuraux est plus importante. On a par conséquent une transition de spin moins abrupte qui s'étend sur plusieurs degrés de température avec une boucle d'hystérésis d'environ 4 K.

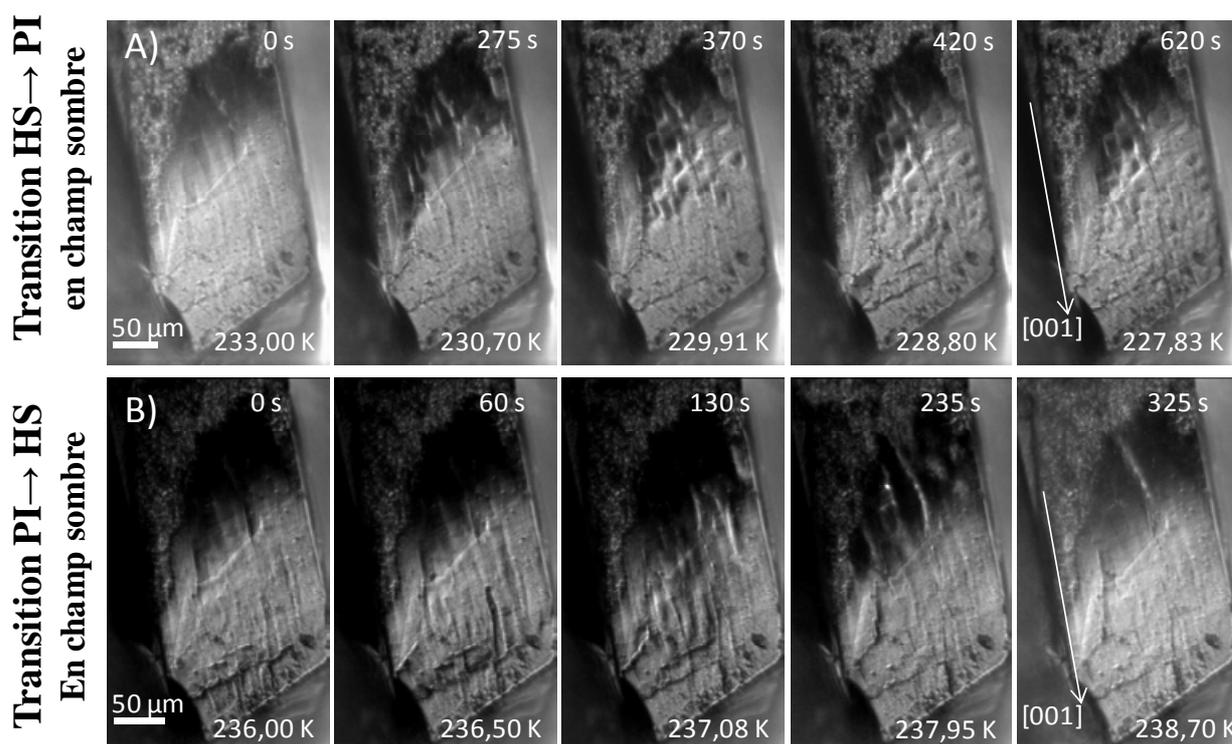


Figure 3-26 : Imagerie optique en champ sombre de la transition de spin dans le cristal n°7 avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. (A) HS \rightarrow PI et (B) PI \rightarrow HS.

3.1.7 Etude des domaines de spin par cartographie Raman 2D

Afin de confirmer les différentes conclusions en imagerie optique par une technique spectroscopique, nous avons étudié la transition de spin de ce même cristal (n°7) par spectroscopie Raman. En effet, la transition de spin s'accompagne toujours d'une distorsion spontanée de la sphère de coordination du centre métallique et d'importantes variations des longueurs de liaisons métal-ligand (cf. chapitre 1). Ces changements structuraux se manifestent au niveau

des spectres de vibration des molécules et de la dynamique de réseau, c'est-à-dire des propriétés élastiques des solides à transition de spin. En d'autres termes, les modes de vibration acoustiques et optiques sont généralement très différents dans les deux états de spin. Pour déterminer les spectres vibrationnels, nous avons utilisé un micro-spectromètre confocale Raman LabramHR (Horiba Jobin-Yvon, HR800) équipé d'un détecteur CCD (Andor DU420). Nous utilisons un laser He-Ne continu (632,8 nm) de puissance 7 mW et un objectif $\times 50$ (ouverture numérique : 0.45, distance de travail : 15 mm). Le spot laser est alors de diamètre de $\sim 2 \mu\text{m}$. Les photons diffusés sont collectés avec le même objectif. La diffusion Rayleigh est, quant à elle, supprimée à l'aide d'un filtre notch. En utilisant un réseau 600 traits/mm et une fente d'entrée de 100 μm , la résolution spectrale atteinte est de 3 cm^{-1} . L'effet du chauffage du laser He-Ne a été testé sur les monocristaux du composé **1**. Par conséquent un filtre de densité optique a été utilisé et tous les spectres Raman présentés dans ce chapitre sont excités avec une puissance de laser de 0.07 mW, avec un temps d'acquisition entre 5 et 50 s. Le cryostat (Linkam THMS600) contenant l'échantillon est solidaire d'une table motorisée permettant un déplacement micrométrique XY reproductible et par conséquent une imagerie Raman point par point.

Trois spectres Raman d'un monocristal du composé **1** ont été enregistrés entre $1150\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ à trois différentes températures 300, 210 et 130 K (Figure 3-27). Les spectres dans la phase HS (300K), PI (210K) et à la phase BS (130 K) présentent des différences importantes. Le spectre à 300 K montre des pics relativement intenses entre 1250 et 1650 cm^{-1} , mais ces pics s'atténuent en refroidissant le cristal. En revanche, les pics entre 2050 et 2200 cm^{-1} restent bien résolus et intenses dans les différentes phases du composé **1**.

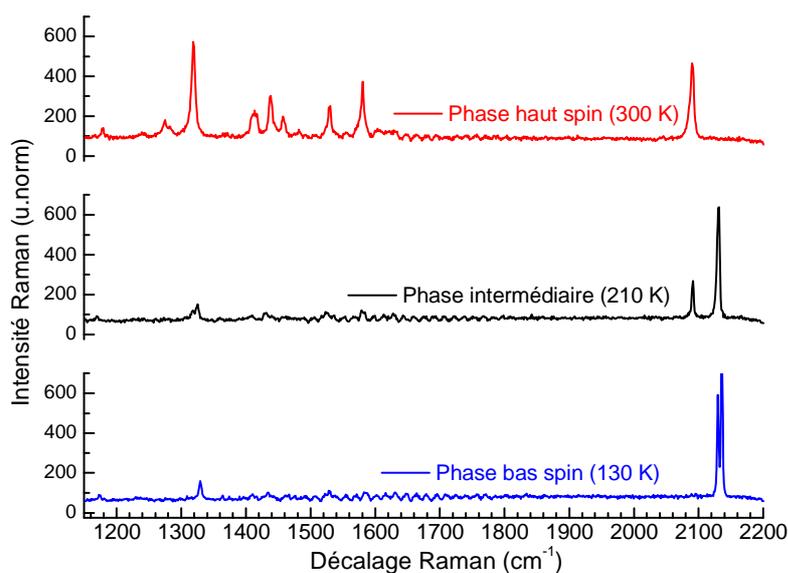


Figure 3-27 : Spectres Raman du composé 1 à 300 K (phase HS), 210 K (phase intermédiaire) et 130 K (phase BS).

Ces modes dans la région spectrale entre 2050 et 2200 cm^{-1} intenses et bien isolés d'autres modes sont attribuées aux modes d'élongation CN du ligand thiocyanate. Elles se déplacent de plusieurs cm^{-1} lors de la TS et permettent donc de suivre précisément la transition de spin. Un grossissement de cette région spectrale (Figure 3-28) montre à 300 K un pic centré à 2096 cm^{-1} qui se décale vers les hautes fréquences à 130 K et devient un doublet (2134, 2139 cm^{-1}) dans la phase BS, dont la symétrie cristallographique est plus basse. A une température intermédiaire (210 K), on observe la présence de deux pics centrés à 2098 et 2138 cm^{-1} (sans dédoublement) caractéristiques de la phase intermédiaire où deux tiers des molécules HS ont transité à l'état BS. Ce grand décalage de la fréquence d'élongation des modes CN obtenu entre l'état HS et l'état BS peut être expliqué par l'affaiblissement du caractère donneur σ et du caractère retro-donneur π des liaisons CN des molécules à l'état HS par rapport à celles BS. Comme les modes d'élongation C-N sont très sensibles à la polarisation de la lumière, les spectres Raman ont été enregistrés avec une polarisation verticale du laser et en analysant uniquement la composante

polarisée horizontalement de la lumière rétrodiffusée. Le cristal est placé tel que son axe c soit parallèle à la composante électrique de la lumière incidente ($\vec{E} // c$).

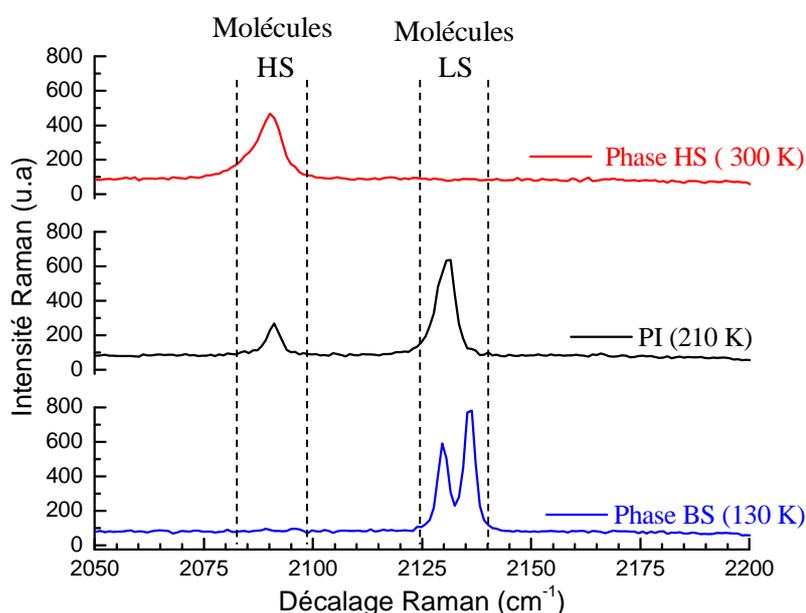


Figure 3-28 : Spectres Raman (mode ν_{CN}) dans les phases HS, PI et BS.

Afin de suivre la transition de spin, nous avons enregistré les spectres Raman du composé **1** à différentes températures lors du refroidissement et chauffage de 260 à 140 K. Pour éviter les artéfacts dus à une variation d'intensité de pics non reliée au changement d'état de spin (variation de la hauteur du cristal, ...), nous avons choisi de suivre un rapport d'intensité. Dans le même spectre Raman, nous avons calculé le rapport $\frac{I_{HS}}{I_{HS}+I_{BS}}$ qui est le rapport d'intensité de l'aire intégrée du pic attribué au mode CN à l'état HS par rapport à la somme des deux aires des modes CN à l'état BS et HS. Le suivi de ce rapport d'intensité en fonction de la température est donné par la Figure 3-29 et montre une parfaite reproduction de la transition de spin à deux étapes avec deux boucles d'hystérésis. Le tracé de la variation du rapport d'intensité associé aux modes CN reproduit alors convenablement la courbe de transition attendue pour le composé **1**. Une comparaison de la transition de spin suivie par microscopie optique et par spectroscopie Raman est possible dans la mesure d'étudier un même cristal avec un cycle thermique identique (par exemple le temps

d'acquisitions d'un spectre Raman doit être reproduite dans les cycles thermiques des mesures optiques). Il est par contre difficile de comparer quantitativement la Figure 3-29 à la transition de spin déterminée par les mesures magnétiques. Cette dernière est effectuée sur un ensemble de cristaux, si bien que les températures de transitions relatives sont moyennées sur les températures de transition de tous les cristaux. De plus, le plateau de la phase intermédiaire (PI) détecté par spectroscopie Raman est situé à une intensité normalisée de $\sim 1/4$ différente du rapport $1/3$ démontrée par mesures magnétiques. Cette différence pourrait être attribuée à un caractère non linéaire de l'intensité des pics Raman par rapport à la fraction haut spin présente dans le composé **1**.

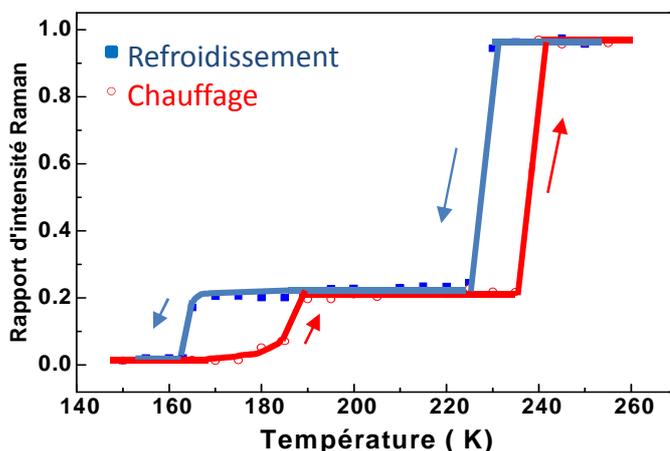


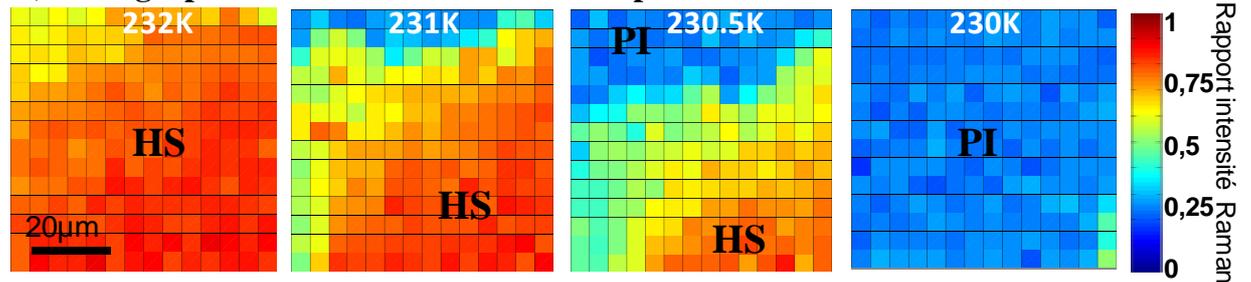
Figure 3-29 : Transition de spin thermique d'un monocristal du composé **1**, obtenue grâce au suivi de l'évolution en fonction de la température du rapport d'intensité des pics Raman des modes d'élongation CN $\frac{I_{HS}}{I_{HS}+I_{BS}}$ associés respectivement aux modes d'élongation CN dans les états HS et BS du complexe **1**.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à suivre la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin par spectroscopie Raman. Nous avons donc enregistré des spectres Raman point par point dans le cristal n°7 à l'aide d'une platine micrométrique motorisée. Le temps d'acquisition pour effectuer un seul spectre en un point est de 7 secondes. Par conséquent, seulement une zone restreinte du cristal de $76 \times 70 \mu\text{m}^2$ a été cartographiée (avec un pas de $\sim 5 \mu\text{m}$) à différentes températures lors du refroidissement et du chauffage. Localement,

nous obtenons donc le cycle d'hystérèse de chaque petite région du cristal sondée par le spot laser. La Figure 3-30 (A) montre des images de cartographie Raman obtenues dans la branche descendante de la première transition en fonction du rapport d'intensités des pics Raman des modes d'élongation CN $\frac{I_{HS}}{I_{HS}+I_{LS}}$ qui est proportionnel à la fraction HS. La valeur du rapport d'intensité Raman normalisé étant comprise entre 0 et 1, nous avons choisi le code couleur suivant ; rouge pour une valeur de rapport d'intensité normalisé proche de l'unité (état HS), bleu clair pour un rapport de 0.2 (PI) et bleu très foncé pour un rapport d'intensité nul (état BS).

En refroidissant le cristal depuis la température ambiante jusqu'à 234 K, les centres de fer restent à l'état HS. En continuant la descente en température avec une vitesse plus faible de 0,1 K.min⁻¹ et après 5 minutes de thermalisation, les spectres Raman sont enregistrés dans la même région du cristal. La région étudiée comporte 15x15 points et l'acquisition d'une seule cartographie Raman à une température fixe dure environ 60 minutes. A 231 K, la signature spectrale de la nucléation de la phase intermédiaire est observée. Un agrégat de molécules voisines a changé d'état de spin et la phase HS se transforme localement en PI. Ici, nous mettons en évidence la formation des domaines appelés **domaines de spin**. Après l'acquisition de cette cartographie, la descente en température continue avec la même vitesse jusqu'à 230 K et une cartographie de la même région est effectuée tous les 0,2 K. La propagation de la PI dans le cristal continue et la coexistence des deux phases de spin est clairement détectée. La même région a été cartographiée lors du chauffage (Figure 3-30B) et la propagation de la phase HS s'effectue en sens inverse par rapport au refroidissement. Il est intéressant de noter que la coexistence des phases pures HS (rouge) et PI (bleue) est séparée par une zone mixte (de couleurs verte et bleu clair). Nous pensons que cette largeur ne reflète pas l'épaisseur de la paroi des domaines, mais elle est liée à une coexistence des phases HS et PI dans la zone sondée par le laser du Raman suivant l'axe z.

A) Cartographie Raman de la transition de spin HS→ PI :



B) Cartographie Raman de la transition de spin PI→ HS :

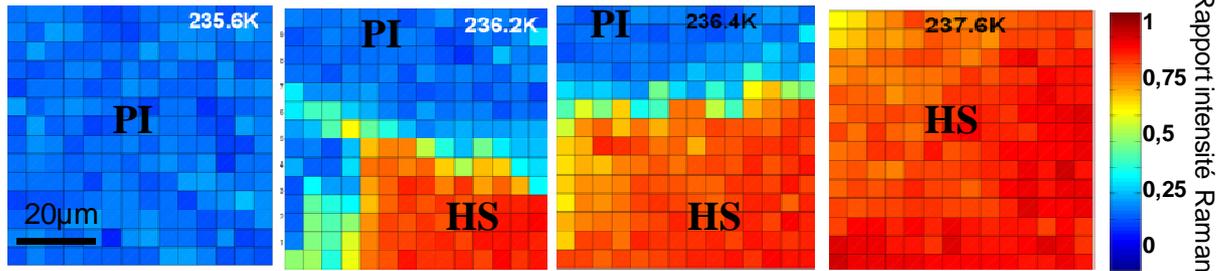


Figure 3-30 : Cartographies Raman point-par-point de la fraction de spin dans une région de $76 \times 70 \mu\text{m}^2$ du cristal n°7 (indiquée par un carré dans la Figure 3-25), (A) lors du refroidissement montrant la transition de spin de l'état HS→ PI et (B) lors du chauffage montrant la transition de spin de l'état PI→ HS. Les images montrent le rapport d'intensité des pics Raman des modes d'élongation $\text{CN} \frac{I_{HS}}{I_{HS}+I_{BS}}$. La couleur rouge est associée à la phase HS et la couleur bleue à la phase intermédiaire.

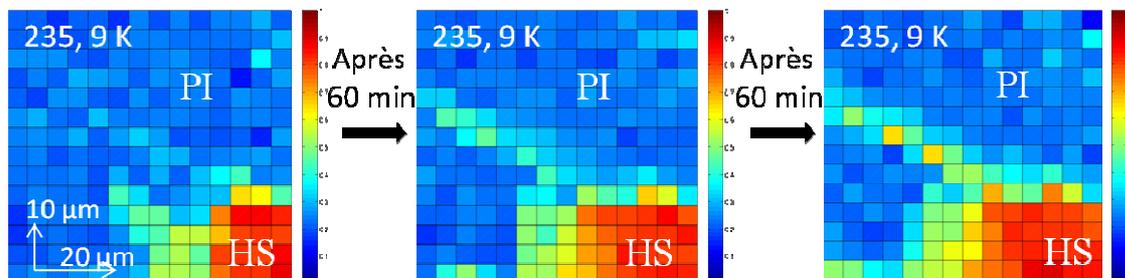


Figure 3-31 : Les cartographies Raman successives de la même zone du cristal à 235,9 K en mode chauffage montrent la stabilité de la structure des domaines HS et PI.

En récapitulatif, la cartographie Raman et l'imagerie optique mettent en évidence pour la première fois des preuves spectroscopiques et optiques des **domaines de spin**. Il est aussi important de noter que la structure des domaines observés dans la Figure 3-30 est stable en fonction du temps. Deux enregistrements successifs (d'une durée de 60 min) à la même température sont identiques (Figure 3-31). En premier lieu, cette observation semble contradictoire avec le

mécanisme de la nucléation-croissance présenté antérieurement. Cependant, la présence de défauts et d'inhomogénéités (y compris les contraintes) dans le cristal peut effectivement bloquer la propagation des états de spin. Une étude détaillée de la stabilité des domaines a été donc entreprise en microscopie optique.

3.1.8 Etude de la stabilité des domaines de spin par microscopie optique

Nous avons imagé la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin à une température fixe et analysé la coexistence des deux phases HS et PI du monocristal n°1. Pour caractériser la transition HS \rightarrow PI, une descente en température depuis l'ambiante jusqu'à 235,0 K est réalisée d'abord avec une vitesse de 0,5 K.min⁻¹. Ensuite, la descente continue avec une vitesse plus faible de 0,1 K.min⁻¹ afin d'assurer la thermalisation de l'échantillon et d'éviter un surchauffage important (ou sur-refroidissement). Ces expériences sont très longues et difficiles à mettre en œuvre car toute fluctuation de la température du cryostat peut induire une instabilité et par conséquent la propagation des domaines de spin. La Figure 3-32a montre la nucléation de la phase PI (rouge foncé) à 234,7 K. Au bout de 240 secondes un domaine de la PI de forme rectangulaire est détectable au bord du cristal. A température fixe, ce domaine est stable au cours du temps (observation pendant une heure).



Figure 3-32 : Images optiques avec polariseurs croisés (mode réflexion) montrant la coexistence des deux phases HS et PI, (a) à 234,7 K et (b) à 233,7 K, lors du refroidissement du cristal n°1. La palette rouge est artificielle : le rouge foncé indique la PI et la couleur rouge clair montre la phase HS. Le domaine PI au bord du cristal est stable au cours du temps (temps d'observation 1h).

Nous avons ensuite refroidit le cristal de 234,7 à 233,7 K et nous avons observé l'avancement de la frontière de la phase intermédiaire. A 233,7 K la structure du domaine PI reste pratiquement identique entre 5 min et 1 heure d'observation (Figure 3-32b). La phase intermédiaire est bloquée apparemment sur des glissements qui sont proches du bord inférieur du cristal (accumulation de dislocations). En effet, les dislocations existent intrinsèquement lors de la cristallisation, mais aussi les divers cycles thermiques effectués sur le cristal résultent à des nouvelles dislocations. Comme ces défauts ne sont pas tous immobiles dans le cristal, on pense qu'ils peuvent s'accumuler sur des dislocations immobiles et former alors des glissements. Cette discontinuë de la matière empêche alors une propagation rapide de la paroi des domaines et peut même la bloquer pour un une période plus au moins longue. Nous avons alors poursuivi l'étude de la transition par un refroidissement ($0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). La frontière de la phase PI reste bloquée dans la même zone du cristal jusqu'à 233,2 K. En abaissant davantage la température du cristal à 233,1 K, la propagation de la PI redémarre lentement (Figure 3-33). Afin de mieux suivre la dynamique de la transition, nous avons effectué une soustraction des micrographies optiques. La Figure 3-34 permet de visualiser les zones qui participent à la transition. A 233,1 K la paroi de la PI ne reste plus piégée. La PI se propage d'abord à proximité de la frontière des deux phases et puis elle croît lentement dans le cristal suivant une paroi semi-circulaire. La géométrie de la paroi de la PI est très différente de celle obtenue suite à un refroidissement rapide et continu du cristal n°1 ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

La coexistence des deux phases lors de la transition $\text{PI} \rightarrow \text{HS}$ (mode chauffage) a été également étudiée (Figure 3-35). A 236 K, l'avancement de la frontière du domaine HS peut être observé pendant les 5 premières minutes, puis la structure du domaine reste stable au cours du temps (temps d'observation 1 heure).

On peut proposer que le mécanisme de nucléation et croissance du cristal n°1 s'effectue par la formation d'un mono-domaine de la nouvelle phase. La propagation de ce mono-domaine est intermittente à cause de l'accumulation des contraintes lors de la TS et des inhomogénéités structurales du cristal.

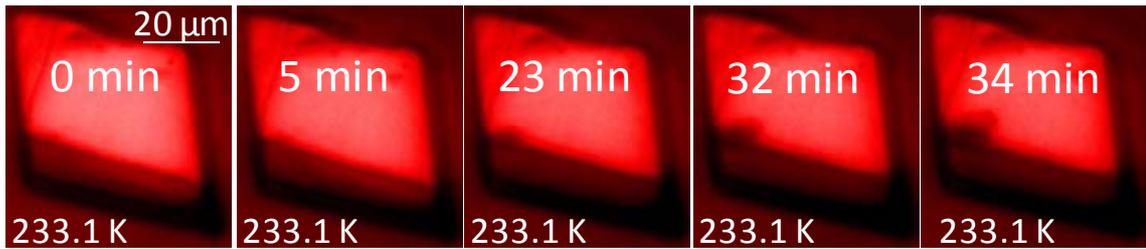


Figure 3-33 : Images optiques avec polariseurs croisés (mode réflexion) à 233,1 K lors du refroidissement du cristal n°1 montrant la coexistence des deux phases HS et PI. La palette rouge est artificielle : le rouge foncé indique la phase intermédiaire et la couleur rouge clair montre la phase HS. Le domaine PI (rouge foncé) se propage lentement (temps d'observation 35 minutes).

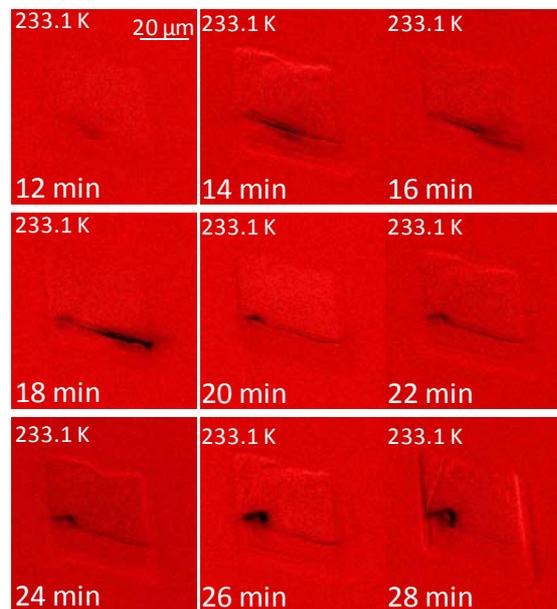


Figure 3-34 : Dynamique de la transition à 233,1 K dans le cristal n°1 avec soustraction des micrographies optiques en intervalles de 2 min.

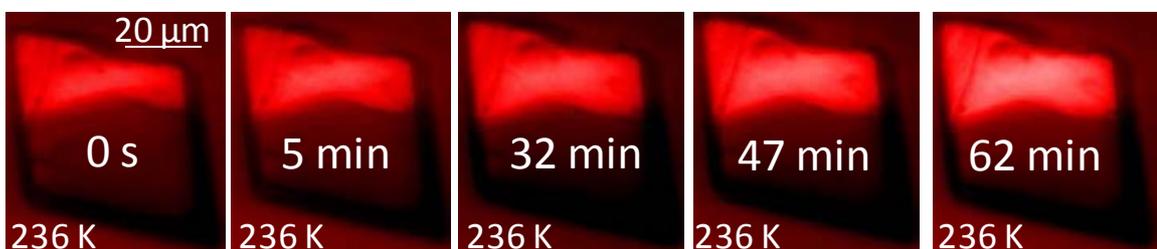


Figure 3-35 : Images optiques en lumières croisées (mode réflexion) à 236 K lors du chauffage montrant la coexistence des deux phases HS et PI. La palette rouge est artificielle : PI en rouge foncé et HS en rouge clair.

3.2 Microscopie optique et spectroscopie Raman du second cycle d'hystérésis du composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂]

La phase intermédiaire du composé **1** est stable sur une fenêtre de température d'environ 50 K. Néanmoins, les variations en fonction de la température de la chaleur spécifique, de la susceptibilité magnétique et du volume de la maille cristallographique élémentaire montrent que le composé **1** présente une seconde transition de spin à plus basse température. Ces mesures révèlent la présence d'une deuxième boucle d'hystérésis d'environ 20 K, plus large que la première (5 K). Il faut rappeler que le cristal présente un changement de symétrie passant du monoclinique (C2/c) au triclinique C $\bar{1}$. Les clichés de DRX du composé **1** à basses températures montrent un dédoublement des motifs de diffraction inférant la présence de macles dans la phase BS. Le maillage est le phénomène qui amène une partie du cristal à être cisailée entre deux plans, qui vont former les interfaces avec la partie non déformée (Figure 3-36).

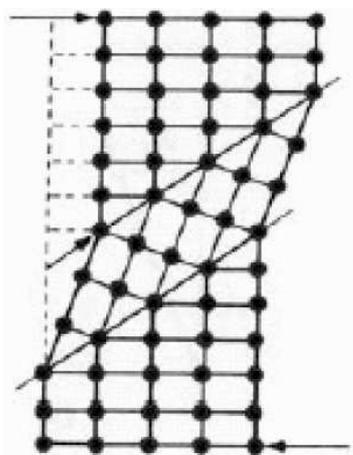


Figure 3-36 : Système de maillage.

3.2.1 Caractérisation par microscopie optique

Le changement de contraste des cristaux du composé **1** lors de la transition à basse température est très difficile à discerner en microscopie optique en champ clair, la couleur étant rouge foncé dans les deux phases PI et

BS. Nous avons donc eu recours à l'imagerie optique en champ sombre qui a permis de mettre en évidence la transition de spin à travers l'apparition des macles. La transition lors du refroidissement de 170 K à 150 K du cristal montre que la nucléation de la phase bas spin se fait principalement en haut du cristal (Figure 3-37). La propagation de la phase BS s'effectue suivant l'axe *c* du cristal, comme lors de la transition HS→PI. En effet, les images de microscopie optique en champ sombre montrent que des ondulations attribuées aux macles de la phase BS apparaissent dans différentes zones du cristal et que leurs formes peuvent évoluer suite à la diminution de la température et à l'apparition d'autres macles. A 150 K les macles de la face supérieure du cristal sont clairement distinguées en champ sombre optique grâce à leurs arrêts qui favorisent la diffusion de la lumière. Les micrographies optiques montrent que ces macles ont une structure de marches perpendiculaires à l'axe *c* du cristal, mais possèdent des tailles non uniformes. Les formes des macles étant très bien caractérisées par microscopie optique, nous pouvons confirmer que la transition vers la phase bas spin des cristaux du composé **1** s'accompagne d'un changement microstructural important (structure « d'accordéon ») et engendre donc des contraintes élastiques considérables.

Lors du chauffage, ces ondulations du cristal disparaissent entièrement quand le cristal est complètement converti en phase intermédiaire. A basse température, il a été possible de mettre en évidence avec la microscopie optique deux transitions de spin à 165 K (PI→BS) et 189 K (BS→PI) lors du refroidissement et du chauffage du cristal respectivement et donc une hystérésis d'environ 24 K.

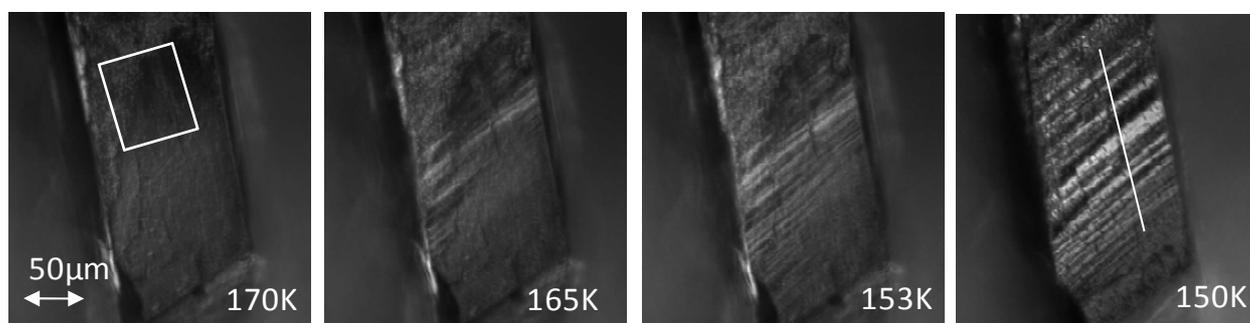


Figure 3-37 : Imagerie optique en champ sombre de la transition de spin (PI→BS) dans le cristal n°7 lors du refroidissement de 170 K à 150 K. La phase BS se propage du haut vers le bas du cristal et présente des macles.

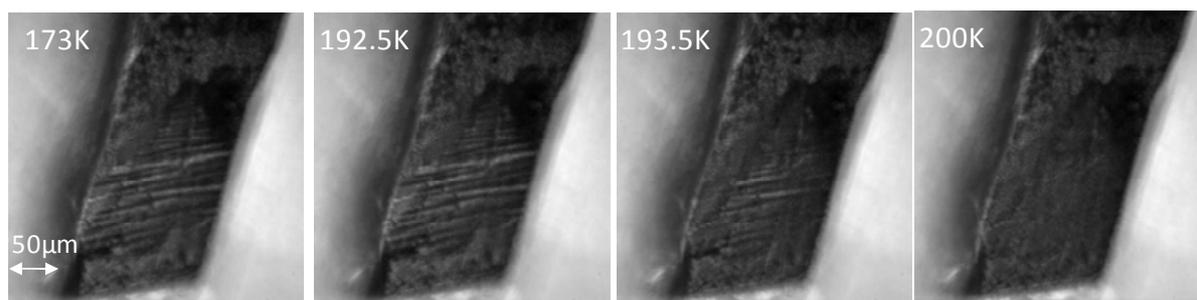


Figure 3-38 : Imagerie optique en champ sombre de la transition de spin (BS→PI) dans le cristal n°7 lors du chauffage de 173 K à 200 K. La disparition de la phase BS maclée n'est pas unidirectionnelle.

3.2.2 Cartographie Raman

Les mesures optiques (en champ clair/sombre) ne permettent pas l'observation de la structure des domaines PI/HS. Pour cette raison, des études de caractérisation complémentaires ont été réalisées en spectroscopie Raman à basse température dans une zone au milieu du cristal (montrée par un carré sur la Figure 3-37). Afin d'éviter toute confusion, il est nécessaire de distinguer la coexistence des domaines PI et BS détectée par cartographie Raman et les macles de la phase BS. A température fixe, les domaines de spin BS et PI sont stables dans le temps : deux cartographies successives donnent la même structure de domaines. Au contraire, si la température diminue, la phase BS se propage en défaveur de la phase PI. La phase BS est indiquée par la couleur bleue foncée sur les cartographies Raman de la Figure 3-39. Les cartographies Raman de la même zone du cristal ont été enregistrées aussi lors de la montée en température.

Ces images Raman nous donnent une indication de l'alternance des domaines PI et BS perpendiculaires à l'axe *c*. Néanmoins, une cartographie Raman d'une plus grande surface serait souhaitable pour mieux suivre la distribution exacte de l'état de spin, le nombre et la taille des domaines transités à chaque température dans les deux branches ascendante et descendante de la boucle d'hystérésis du cristal. Avec notre spectromètre Raman, il est possible de faire la cartographie d'une large zone micrométrique uniquement dans la configuration point par point. Par exemple, le temps nécessaire pour l'obtention d'une seule image Raman

d'une zone micrométrique de $76 \times 70 \mu\text{m}^2$ du cristal avec une résolution de $5 \mu\text{m}$ est d'environ 60 min pour chaque température. Par conséquent, l'imagerie Raman de la totalité du cristal d'une surface de $500 \times 200 \mu\text{m}$ avec la même résolution ($5 \mu\text{m}$) peut durer quelques heures pour une seule température. De plus, le maintien de la stabilité de la température de l'échantillon avec une précision de 0,1 K lors d'une mesure d'une dizaine d'heure peut devenir techniquement difficile car les températures de transition de la seconde hystérésis du composé **1** sont situées à basses températures. En tenant compte de ces deux contraintes ; de temps d'acquisition et de la stabilité de la température de l'échantillon pendant des dizaines d'heures, nous avons choisi d'effectuer une cartographie Raman 1D suivant une ligne dans le cristal. La cartographie 1D nous a permis de réduire considérablement le temps d'acquisition, mais aussi de diminuer considérablement la distance entre les deux points (de $5 \mu\text{m}$ à $0,5 \mu\text{m}$) et par conséquent de balayer un profil plus long et mieux résolu dans le cristal.

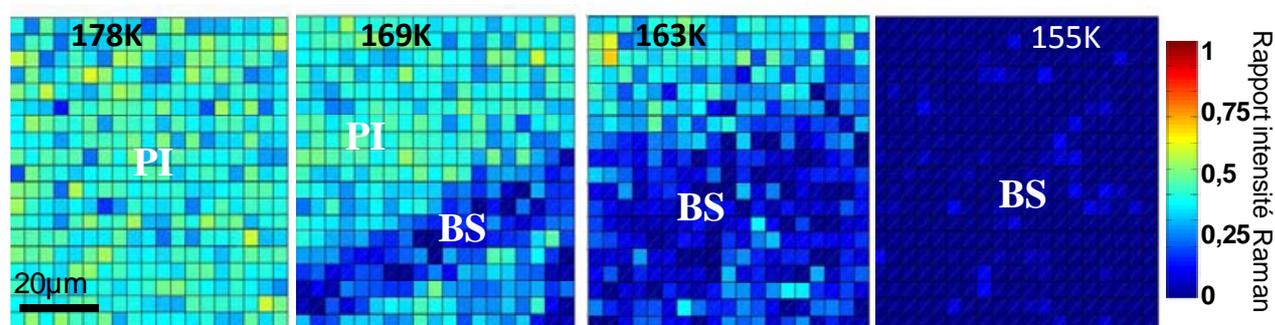


Figure 3-39 : Cartographies Raman point-par-point de la fraction de spin dans une région de $76 \times 70 \mu\text{m}^2$ du cristal (indiquée par un carré dans la figure 3-37) lors du refroidissement à basse température montrant la transition de spin de l'état PI \rightarrow BS. Les images montrent le rapport d'intensités des pics Raman des modes d'élongation $\text{CN} \frac{I_{PI}}{I_{PI}+I_{BS}}$. La couleur bleu foncé est associée à la phase BS et la couleur bleu-clair à la phase intermédiaire.

Des cartographies 1D ont été enregistrées suivant la direction de l'axe *c* du cristal avec un pas de $0,5 \mu\text{m}$ afin de mettre en évidence l'alternance des domaines de spin et de déterminer leurs structures sur une plus large zone du cristal. La Figure 3-40 montre une cartographie de l'état de spin sur une ligne de $350 \mu\text{m}$ du cristal à 167 K lors du refroidissement. L'image montre clairement la

coexistence des domaines BS et PI à cette température avec des tailles de 5-10 μm suivant l'axe *c* du cristal. Il est important de noter que la variation de l'intensité spectrale est directement liée à l'état du spin et non pas à l'effet d'orientation des macles, puisque c'est le rapport d'intensités des pics Raman BS et PI qui est représenté et non pas les valeurs d'intensités absolues. Pour comparer, une image Raman de la coexistence des domaines HS et PI lors de la première transition est représentée sur la Figure 3-41 qui montre la signature de seulement deux domaines HS et PI.

Il est intéressant de corréliser les cartographies Raman qui montrent directement les domaines de spin aux images optiques en champ sombre qui mettent en évidence des structures micrométriques (les macles) en forme de marches perpendiculaires à l'axe *c*. Ces mesures suggèrent que les deux phénomènes sont liés. Nous proposons alors le scénario suivant : la nucléation de la phase BS maclée résulte d'une augmentation des contraintes élastiques au voisinage des zones maclées. Ces contraintes établissent alors un certain équilibre local entre les phases BS et PI à chaque température au cours de la transition. Cette forme particulière des domaines a déjà été observée dans des transformations martensitiques (Podzorov, Kim, Kiryukhin, Gershenson, & Cheong, 2001). Elle permet une minimisation de l'énergie élastique associée à la déformation structurale.

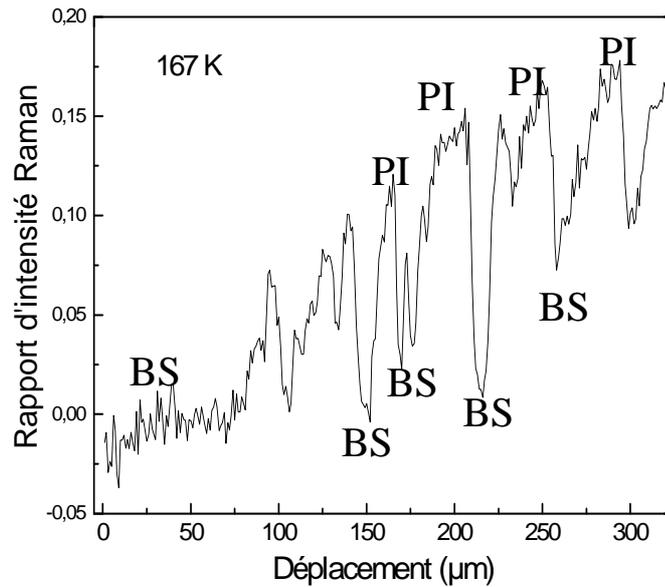


Figure 3-40 : Cartographie Raman d'une ligne de 350 μm du cristal n°7, montrant la coexistence des domaines BS et PI à 167 K lors du refroidissement. L'image montre le rapport d'intensités des pics Raman des modes d'élongation $\text{CN} \frac{I_{PI}}{I_{PI}+I_{BS}}$. Les spectres sont enregistrés par pas de 0,5 μm suivant l'axe c du cristal sur la ligne montrée sur la Figure 3-37.

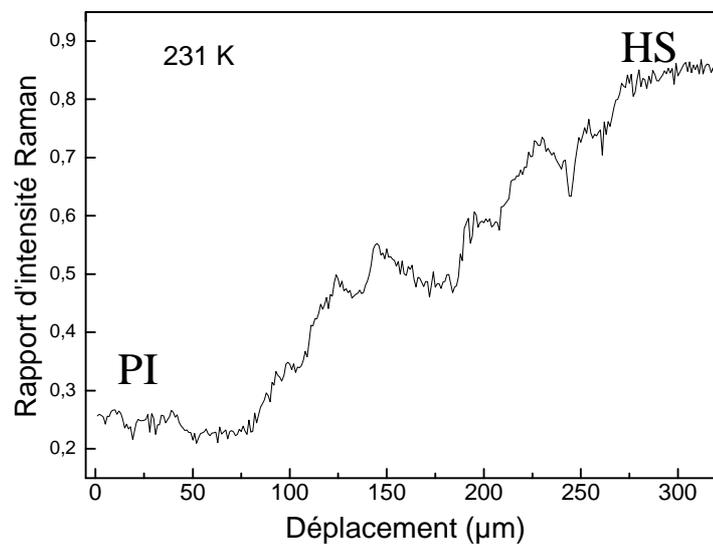


Figure 3-41 : Cartographie Raman de la même ligne de 350 μm du cristal n°7, montrant la coexistence des domaines HS et PI à 231 K lors du refroidissement. L'image montre le rapport d'intensités des pics Raman des modes d'élongation $\text{CN} \frac{I_{PI}}{I_{PI}+I_{BS}}$. Les spectres sont enregistrés par pas de 0,5 μm suivant l'axe c du cristal sur la ligne montrée sur la Figure 3-37.

En suivant le même raisonnement, on suggère que la stabilisation de la phase intermédiaire sur une aussi large gamme de température (plateau de 50 K) est également due aux contraintes associées à la formation de la phase BS. Les paramètres cristallographiques de la maille élémentaire a , b , et c ont été mesurés en fonction de la température. Lors de la première boucle d'hystérésis, ces paramètres évoluent d'une façon assez isotrope (Figure 3-42). En revanche, lors de la seconde boucle d'hystérésis à basse température, leur comportement est différent. Le paramètre cristallographique a reste inchangé alors que b diminue et c augmente lors de la descente en température et inversement lors de la montée.

L'accommodation de ces changements structuraux lors de la transition résulte dans l'apparition des macles. Ces macles engendrent à leurs tours des contraintes qui façonnent la structure des domaines PI et BS.

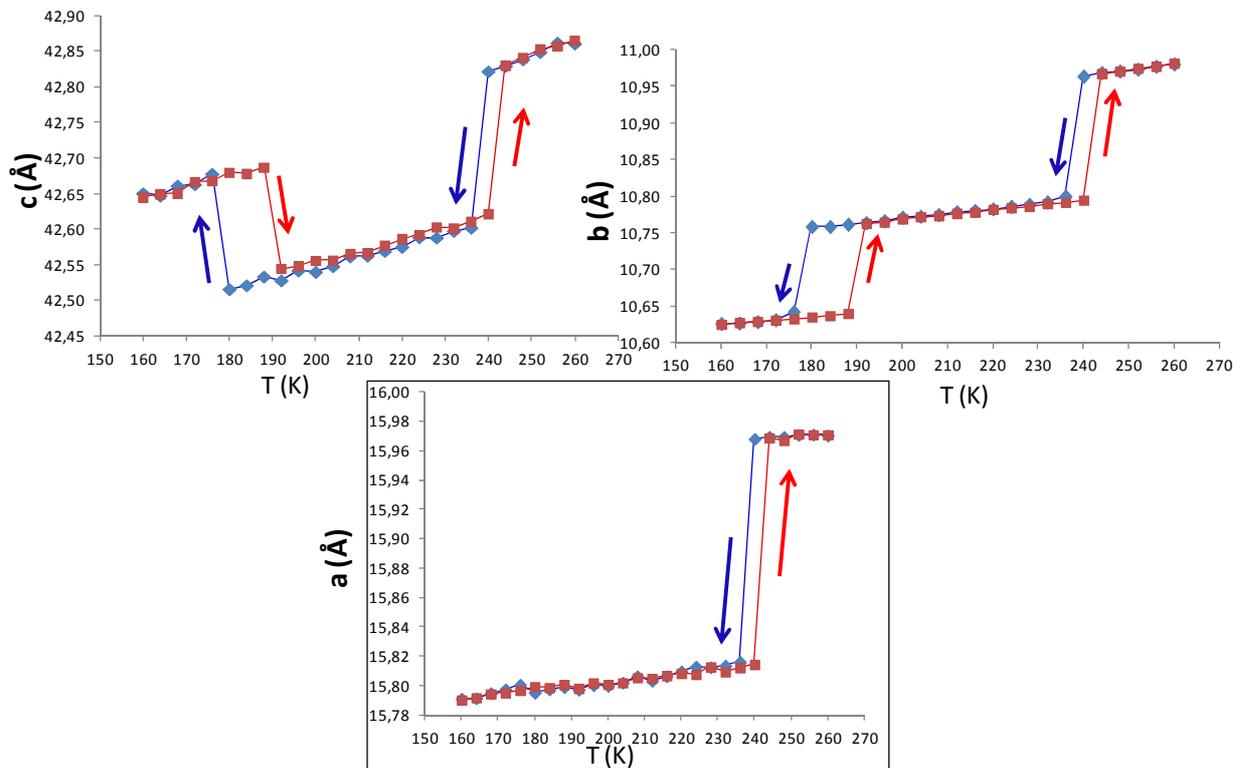


Figure 3-42 : Variation en fonction de la température des paramètres cristallographiques a , b et c de la maille élémentaire.

3.3 Etude par microscopie optique du composé [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂]

Le composé **2** de formule [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂], est structuralement très proche du composé **1** : un hydrogène est remplacé par un groupement méthyl dans deux pyridines du ligand. En revanche, les mesures des variations des paramètres de la maille cristallographique par DRX ainsi que la susceptibilité magnétique montrent une transition de spin thermique très graduelle pour ce composé. Nous avons étudié la dynamique spatiotemporelle de la transition de spin thermo-induite du composé **2** dans un but comparatif, de l'effet de la coopérativité sur la dynamique spatiotemporelle, avec le composé **1**.

Les cristaux du composé **2** à température ambiante (à l'état haut spin) sont de couleur rouge. A l'état bas spin à 120 K, les cristaux deviennent de couleur rouge foncé, comme pour le composé **1**. La Figure 3-43 montre des images optiques en champ clair d'un monocristal du composé **2** lors du refroidissement depuis la température ambiante jusqu'à 120 K avec une vitesse de 10 K.min⁻¹. A 293 K, le cristal est entièrement dans l'état HS. En diminuant la température, la couleur de l'échantillon change progressivement du rouge au rouge foncé. La transformation est homogène et aucune séparation de phases n'a pu être observée (dans la limite de la résolution optique). A chaque instant de la conversion de spin, l'échantillon comporte un mélange des états HS et BS. Dans le cristal, les deux phases sont en tout instant en équilibre thermodynamique.



Figure 3-43 : Images en microscopie optique en transmission d'un monocristal de [Fe(meta'-Me₂-(bapbpy))(NCS)₂] lors du refroidissement. On observe la conversion graduelle et homogène de la phase haut spin vers la phase bas spin.

Lors du chauffage du cristal avec une vitesse de 10 K.min⁻¹, la phase bas spin disparaît progressivement et la couleur du cristal s'éclaircit montrant l'apparition

de la phase haut spin et, au bout d'une dizaine de minutes, le cristal est totalement converti dans l'état HS (Figure 3-44_a). Afin de comparer les deux processus de transition de spin dans les composés **1** et **2**, la Figure 3-44_b rappelle la nucléation de la phase HS lors du chauffage du composé **1**. La phase HS nucléée sur un bord du cristal et un seul domaine HS se propage avec une frontière bien définie. La séparation de phases est très claire dans le composé **1** alors que dans le composé **2**, la séparation des phases HS et BS lors du chauffage et du refroidissement n'a pu être observée.

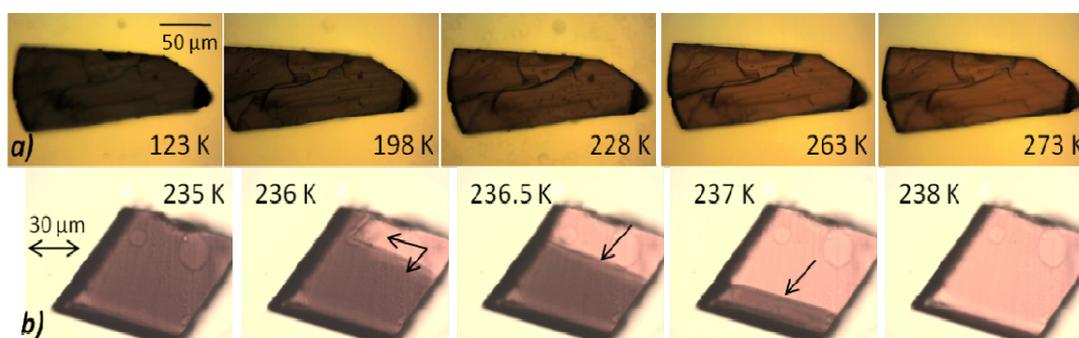


Figure 3-44 : Images en microscopie optique en transmission lors du chauffage (a) d'un monocrystal de $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2\text{-(bapbpy))}(\text{NCS})_2]$ et (b) d'un monocrystal de $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$.

Ces observations sont reproductibles dans plusieurs cristaux du composé **2**. Par ailleurs, les mesures par spectroscopie Raman sur la poudre du composé **2** ont été effectuées. Grâce aux décalages Raman des modes d'élongation CN des ligands thiocyanate, il a été possible de suivre l'état de spin. A toute température, on observe la coexistence des marqueurs de la phase HS (2070 cm^{-1}) et de la phase BS (2110 cm^{-1}) (Figure 3-45). La dynamique de conversion de spin du composé **2** mesurée par microscopie optique et par spectroscopie Raman, suggère que chaque molécule change d'état de spin individuellement sans être influencé considérablement par son environnement. Par conséquent, nous concluons qu'il n'y a pas de formation de domaines de spin dans la limite de la résolution de notre expérience (c'est-à-dire la limite de la diffraction optique).

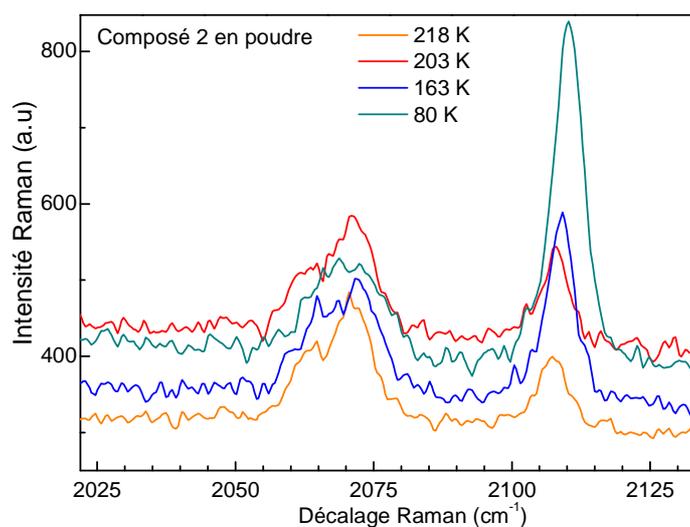


Figure 3-45 : Spectre Raman du composé 2 en poudre à différentes températures.

3.4 Conclusions et perspectives

Le travail exposé dans ce chapitre a consisté en une étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin par imagerie optique et par spectroscopie Raman dans des monocristaux des composés $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2\text{-(bapbpy))}(\text{NCS})_2]$. Les courbes de transitions de spin traitées dans la littérature sont souvent moyennées sur tout l'échantillon (voir sur plusieurs échantillons) et donc interprétées sans tenir compte des aspects spatiaux de la transition de spin. L'analyse de la dynamique de la transition de spin dans ces deux composés montre les atouts de la microscopie optique en tant que technique "non invasive", relativement facile à mettre en œuvre et permettant une imagerie directe des transitions avec des résolutions spatiales et temporelles relativement bonnes. Des analyses localisées, mais aussi moyennées de la transition de spin dans un monocristal peuvent ainsi être réalisées de façon quantitative. Le faible vieillissement des monocristaux de nos échantillons face aux nombreux cycles thermiques a même rendu possible l'étude détaillée de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin sur un

même monocristal. Grâce à l'examen d'un grand nombre de cristaux à transition de spin, différents aspects spatio-temporels ont été mis en évidence.

Nous avons clairement mis en évidence dans le composé [Fe(bapbpy)(NCS)₂] un mécanisme de nucléation et croissance des domaines de spin pour la transition entre la phase haut spin et la phase intermédiaire. Des résultats montrant la stabilisation de la structure des domaines (pendant une durée supérieure à 3 h) ont été pour la première fois, rapportés dans un monocristal à transition de spin. La transition de spin dans le composé **1** manifeste, dans la plupart des cristaux, une propagation en sens opposés de la transition lors du refroidissement et du chauffage. L'existence d'un gradient thermique ou de molécules résiduelles non transitées pourraient être l'origine de ce phénomène. La nucléation des nouveaux états de spin est favorisée par les interfaces (bords ou angles des cristaux, fissures, etc.). Ces interfaces réduisent localement la barrière énergétique de la nucléation et définissent par conséquent le nombre de domaines de spin nucléés et leurs formes. La direction de propagation des nouvelles phases de spin est anisotrope et suit dans de nombreux cas le long axe des cristaux, coïncidant souvent (mais pas toujours) avec l'axe cristallographique *c*. L'étude de la dynamique de la paroi des phases HS et PI nous a permis de mesurer une vitesse de propagation de l'ordre de quelques micromètres par seconde. Nous suggérons que le déplacement de la paroi des domaines au sein du cristal est lié à l'accumulation et la relaxation alternées des contraintes élastiques locales, induites par la transition de spin elle-même. Cette hypothèse a été confortée par une étude effectuée en lumière polarisée qui nous a permis d'imager l'évolution spatiale et temporelle de ces contraintes élastiques.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la forme des cycles d'hystérésis et les températures de transition varient considérablement d'un cristal à l'autre. En effet, la qualité cristalline joue un rôle essentiel dans la dynamique spatio-temporelle. Des cristaux présentant très peu de défauts manifestent une transition de spin extrêmement abrupte (0,1 K) et la transition semble se développer *via* la formation d'un mono-domaine. Quand la qualité cristalline diminue, on observe des multi-sites de nucléations et une diminution de la barrière d'énergie de la nucléation. La transition de spin de ces cristaux est souvent moins abrupte et la propagation de la nouvelle phase est souvent

retardée ou bloquée par les défauts présents dans le cristal. Nous rapportons aussi que la branche ascendante de l'hystérésis est souvent plus abrupte que la branche descendante. Cette observation pourrait être reliée à la mobilité des parois qui est thermiquement activée.

Pour la seconde hystérésis à basse température dans ce composé (transition entre la phase intermédiaire et la phase bas spin), une structure singulière en multi-domaines, de 10 à 15 μm de largeurs, a pu être mise en évidence grâce à l'imagerie Raman. Cette structure a été clairement corrélée avec la formation des macles dans la phase bas spin – détectées par microscopie optique en champ sombre.

D'autre part, les micrographies optiques de la transition de spin du composé faiblement coopératif $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2\text{-(bapbpy)})(\text{NCS})_2]$ montrent une transformation homogène dans ces monocristaux. Aucune séparation de phase entre l'état HS et l'état BS n'a pu être détectée. Chaque molécule du composé semble commuter d'un état de spin à un autre en induisant systématiquement des distorsions locales (changement du volume de la sphère de coordination), mais sans influencer considérablement l'état de spin des molécules voisines. Ce résultat confirme le rôle très subtil de l'arrangement cristallographique des molécules à transition de spin dans le développement des interactions élastiques.

Pour conclure ce chapitre et à titre de perspectives, la mise en évidence optique et spectroscopique des domaines de spin stabilisés par les contraintes lors de la transition de spin, révèle la possibilité de réaliser une étude optique des cycles mineurs suivant le modèle de Preisach et aussi par la méthode FORC dans le cycle d'hystérésis d'un seul monocristal du composé **1**. Ces études pourront nous indiquer la nature des interactions entre les domaines et leurs tailles. Des monocristaux de taille millimétrique avec des surfaces bien polis pourraient faire l'objet d'une telle investigation. D'autre part, les études spatio-temporelles de la transition de spin ont clairement mis en évidence un rôle prépondérant des inhomogénéités structurales intrinsèques dans le phénomène de la nucléation des domaines ainsi que dans la dynamique de la propagation de leurs parois. Pour plusieurs cycles thermiques, les sites de nucléation et le sens de

propagation des nouvelles phases sont très reproductibles : le développement spatio-temporelle de la transition de spin est « programmé » préalablement dans chaque cristal. Cette observation ouvre une possibilité de contrôler la nucléation à travers l'injection des défauts artificiels réduisant localement l'énergie de nucléation de la nouvelle phase. Ainsi le chapitre suivant est consacré à cette idée, c'est-à-dire, à l'étude de l'effet d'une micro-ablation (localement induite par une impulsion laser de haute énergie) sur la dynamique spatio-temporelle de la TS dans des monocristaux du composé **1**.

4 Effet des défauts microstructuraux sur la nucléation et croissance des domaines de spin

L'influence des défauts microstructuraux sur la transition de phase en général et sur le mécanisme de la nucléation-croissance en particulier a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement (Herbstein, 2006). Le terme « défauts microstructuraux » utilisé dans cette étude décrit des inhomogénéités microscopiques qui peuvent affecter les propriétés physiques locales du matériau (élasticité, conductivité thermique, transmission optique, etc.). Cette terminologie n'est pas à confondre avec les défauts ponctuels (ex : insertions, substitution, lacunes, etc.). Ces défauts microstructuraux peuvent être naturellement formés lors de la cristallisation (ex : macles, glissements, microfissures, joints de grain, etc). Ils peuvent aussi être induits « artificiellement » d'une manière externe lors d'une ablation (par un faisceau de photons, d'électrons ou d'ions), d'une attaque chimique, d'une oxydation localisée, par un traitement thermique ou mécanique, etc.

L'analyse spatio-temporelle de la dynamique de la transition de spin dans les monocristaux du composé **1** révèle que la nucléation des nouvelles phases de spin s'effectue dans un site prédéterminé. De plus, elles se propagent de façon directionnelle avec des parois bien définies. Ces observations suggèrent qu'il est possible de modifier ou même de contrôler la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin de ce matériau. L'injection artificielle des défauts microstructuraux change localement les propriétés des cristaux. La barrière d'énergie de nucléation locale étant modifiée, ces sites peuvent agir sur la nucléation et la propagation des nouvelles phases. Notons ici que, la manipulation de la nucléation et la propagation des domaines d'une manière contrôlée à l'aide de ces défauts microstructuraux a été rarement examinée dans les matériaux, à l'exception des composés ferroélectriques (SHUR, RUMYANTSEV, & BATCHKO, 2005).

Dans ce chapitre, nous développons cette idée et nous montrons qu'il est possible de contrôler le mécanisme de la nucléation et croissance des domaines à l'aide de l'injection de défauts microstructuraux dans des monocristaux à transition de spin. La méthode consiste à envoyer une impulsion laser

nanoseconde focalisée de haute énergie dans un cristal afin d'enlever une partie de la matière de la surface. En effet, l'ablation à l'aide d'une densité d'énergie importante donne lieu à une augmentation locale, très importante de la température, et par conséquent à la vaporisation de la matière. La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin dans les monocristaux a été analysée avant et après la micro-ablation par microscopie optique.

4.1 Montage expérimental

Pour induire les micro-ablations dans les cristaux à transition de spin, nous avons réalisé un banc expérimental qui permet de coupler un laser pulsé avec un microscope optique et une caméra CCD (Figure 4-1). Ce montage permet une imagerie optique de la transition de spin dans les cristaux avant et après l'ablation dans les mêmes conditions expérimentales. Les conditions d'imagerie et de préparations des cristaux sont identiques à ceux expliqués dans le chapitre précédent : un filtre Notch 532 nm est simplement intercalé dans le chemin optique afin de protéger la caméra CCD (Figure 4-2). En effet, nous utilisons un laser pulsé Nd:YAG (Minilite II, Continuum) doublé en fréquence, de longueur d'onde 532 nm en mode mono-coup (« single shot »). La taille du spot à la sortie du laser est de 3 mm de diamètre. Chaque impulsion dure 4 ns et peut atteindre jusqu'à 25 mJ. Un filtre de densité optique est utilisé afin de moduler l'énergie de l'impulsion. Le laser est injecté dans le microscope optique à travers un miroir dichroïque transmettant les longueurs d'onde à partir de $\lambda > 593$ nm (Figure 4-2). L'impulsion laser passe dans un objectif 50x à longue distance de travail qui permet également d'imager les échantillons. Les monocristaux à transition de spin sont maintenus dans un cryostat Linkman TMHS600 solidaire d'une table micrométrique motorisée de résolution 0,1 μm qui permet de les placer dans le chemin optique du faisceau laser. Les micro-ablations sont effectuées avec des puissances de 0,1 - 10 μJ à la sortie de l'objectif, et un diamètre de spot laser focalisé de 3 μm , permettant ainsi d'atteindre des énergies surfaciques très élevées de l'ordre du $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Localement, on produit une élévation de température importante qui peut atteindre une centaine de degrés Kelvin.

L'énergie seuil du dommage du cristal est plus facile à déterminer quand les cristaux sont dans la phase intermédiaire (au pied de la branche ascendante), car l'augmentation de la température favorise la transition du composé **1** à l'état HS. Lors de l'ablation, les monocristaux généralement sont à 237 K, sous flux d'azote. Afin de réinitialiser le système, un cycle thermique 237 K → 273 K → 223 K est effectué après chaque ablation. En supposant que l'effet d'un seul cycle thermique n'induit pas une altération des propriétés du cristal (comme déjà démontré dans le chapitre précédent), cette réinitialisation permet de comparer la dynamique de la transition de spin avant et après l'ablation. La réinitialisation des cristaux à 273 K assure leur conversion totale à l'état HS et annule les effets du chauffage dans les zones à proximité du site de la micro-ablation induit par l'impulsion. Une image CCD est enregistrée au début de chaque expérience afin de vérifier la position et la forme gaussienne du spot laser (Figure 4-3). L'image est obtenue à l'aide d'une réflexion du spot laser sur un substrat de silicium.

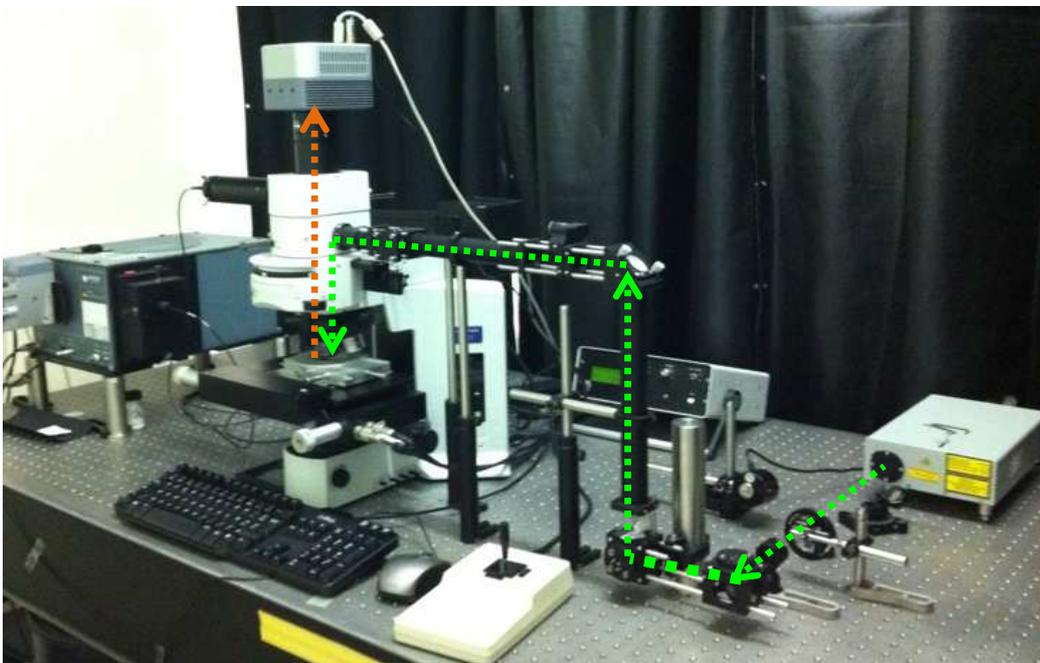


Figure 4-1 : Banc expérimental du couplage entre le laser pulsé, le microscope optique et la caméra CCD.

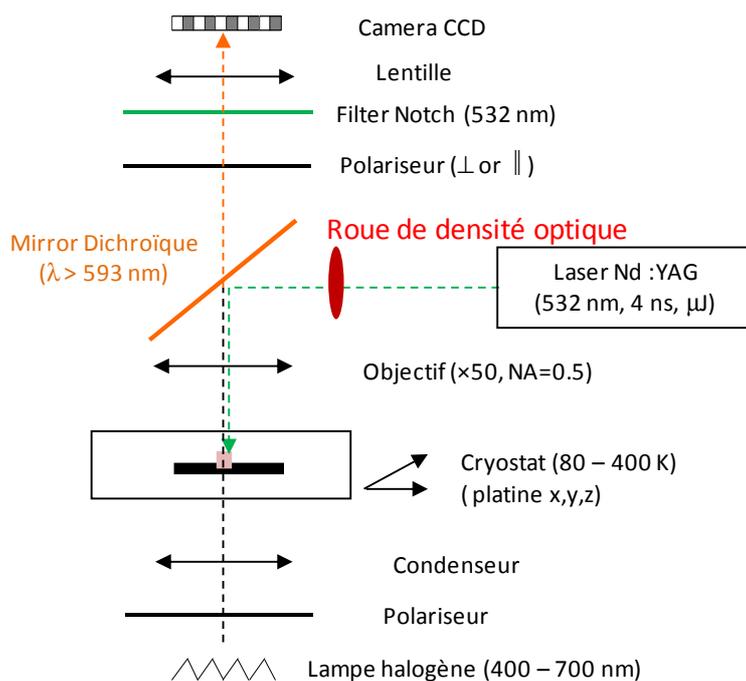


Figure 4-2 : Schéma détaillé du montage et du chemin optiques permettant l'injection du laser dans le microscope optique et l'imagerie de l'échantillon.

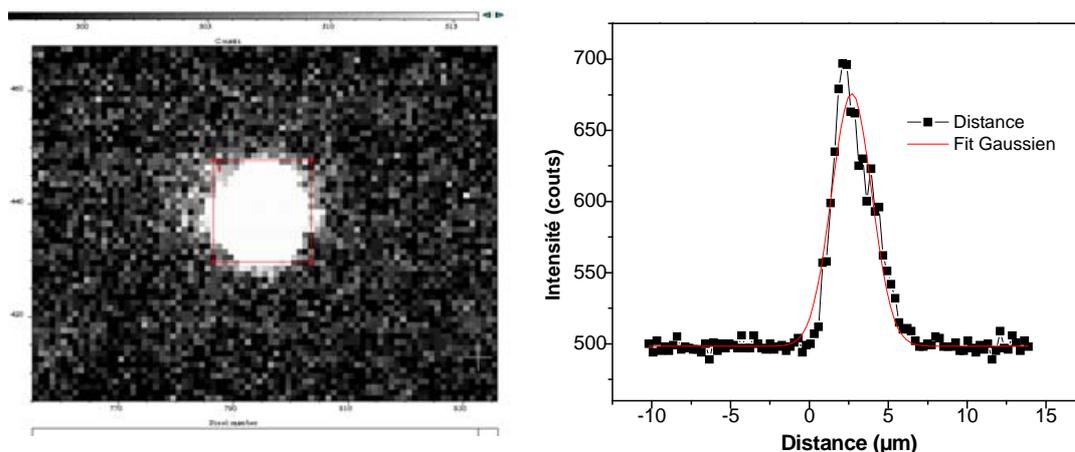


Figure 4-3 : Impulsion laser de faible énergie, imagée avec la caméra CCD (gauche). Avec l'objectif 50x, le profil à demi-hauteur montre un diamètre de spot égal à 3 μm.

4.2 Micro-ablation des cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$

Les micro-ablations effectuées dans les cristaux n°4 et n°6 à 237,6 K sont montrées dans les micrographies optiques des figures suivantes : Figure 4-4 et Figure 4-5. D'après le chapitre précédent, nous rappelons que $T_{1/2\uparrow}$ du cristal n°6 est égale à 238,2 K et que $T_{1/2\uparrow}$ du cristal n°4 est égale à 239,2 K. L'imagerie du

processus de la micro-ablation *in situ* a été limitée par la résolution milliseconde fournie par la CCD utilisée. Néanmoins il a été possible de suivre l'évolution du système après la micro-ablation. En effet, suite à l'application de l'impulsion laser, on remarque qu'il y a une zone circulaire de diamètre d'environ 5 μm où la transmission optique du cristal a été modifiée. Le changement de la transmission optique dans cette zone n'est pas homogène. En effet, au centre de la zone, il y a un disque de diamètre $\sim 2 \mu\text{m}$ dont le contraste optique est très sombre, ceci est le site de la micro-ablation. Une partie de la matière enlevée peut être redéposée dans la micro-ablation, déposée sur la surface du cristal ou à coté du cristal (Figure 4-5). Ces dépôts de matière peuvent parfois être évacués par un flux d'azote dans le cryostat.

Pendant les premières secondes qui suivent la micro-ablation, la transmission optique est aussi modifiée dans une zone plus au moins étendue autour de la micro-ablation.

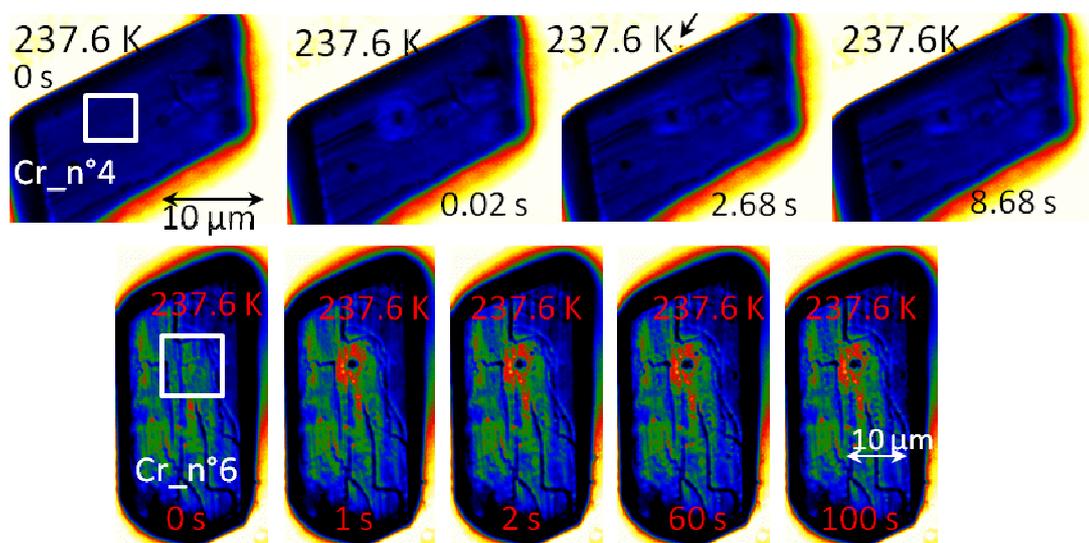


Figure 4-4 : Images optiques en champ clair en mode transmission montrant les micro-ablations effectuées dans les cristaux n°4 et n°6 (carrés blancs) à 237,6 K avec une impulsion (laser 532 nm, 4 ns, $12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$). La palette de couleur a été artificiellement ajoutée (bleu pour la PI et rouge pour la phase HS). La micrographie optique du cristal n°4 montre la matière déposée à coté du cristal (flèche à 2,68 s).

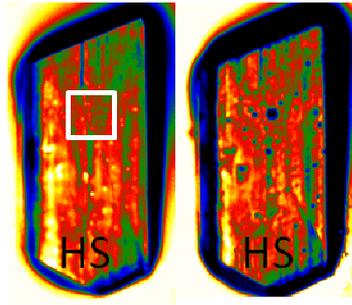


Figure 4-5 : Images optiques en transmission du cristal n°6 à l'état haut spin avant et après la micro-ablation. La matière enlevée est redéposée sur la surface du cristal.

Nous suggérons que le mécanisme de la micro-ablation subit par les cristaux du composé **1** est le suivant : la zone irradiée par l'impulsion laser subit localement une élévation importante de la température, favorisant sa transition vers l'état HS. La température de fusion du composé **1** est de 530 K. L'énergie très importante de l'impulsion laser permet probablement d'atteindre, ou approcher cette température, il en suit la sublimation et/ou la vaporisation de la matière. Le chauffage local induit par l'impulsion laser est moins important dans les zones se trouvant en périphérie de la micro-ablation. Ces zones restent généralement piégées à l'état HS. Ces zones HS sont montrées en contraste rouge sur la Figure 4-4 après la micro-ablation induite dans le cristal n°6. Elles sont de couleur bleue clair dans le cristal n°4 (Figure 4-4). (Nous rappelons que ces couleurs sont une palette artificiellement ajoutée pour une meilleure visualisation des différents niveaux de la transmission optique des cristaux). Les deux cristaux à l'état HS après l'injection des micro-ablations sont montrés en couleur naturelle en microscopie optique en champ clair en mode transmission sur la Figure 4-6.

Le seuil de dommage du composé a été déterminé en appliquant des impulsions laser 532 nm de même durée (4 ns), mais de puissances différentes focalisées avec l'objectif 50X sur la surface supérieure du cristal. Nous faisons varier la puissance de l'impulsion laser jusqu' à la détection d'une variation locale irréversible de la transmission optique du cristal suite à l'application de l'impulsion laser. La puissance du dommage du composé **1**, F_{seuil} , dans la phase intermédiaire (à 237 K) est de l'ordre de $3 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Il est à noter que dans des mêmes conditions, le seuil de dommage peut légèrement varier d'une zone à une autre à cause des inhomogénéités locales. Il est donc nécessaire d'éviter des zones de défauts structuraux naturellement existants dans les cristaux. De même, il est à souligner que l'application successive de plusieurs impulsions laser dans un même site du cristal peut avoir un effet cumulatif, non détectable par microscopie optique. Ainsi la valeur seuil de dommage pourrait réellement être plus importante que la valeur mesurée suite à l'application de plusieurs impulsions énergétiques dans un même site.

Le diamètre des micro-ablations créées par une impulsion laser de $\sim 12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ est mesuré de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ (Figure 4-6). Par contre, la mesure de la profondeur de la micro-ablation par des méthodes optiques, fut difficile. Nous avons essayé d'utiliser la profilométrie optique et la microscopie confocale, mais il fut impossible de résoudre les détails micrométriques des micro-ablations dans les cristaux et d'estimer leurs profondeurs, surtout en présence d'huile sur les surfaces des cristaux (Figure 4-7).

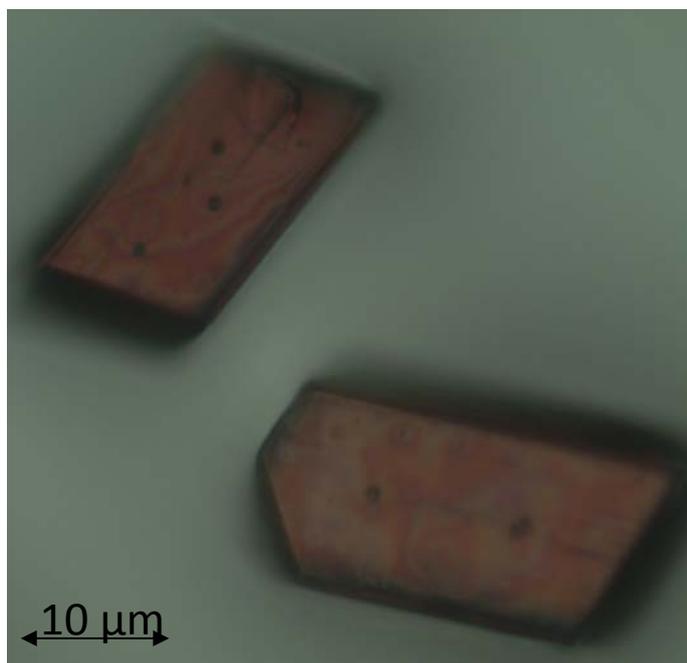


Figure 4-6 : Image en transmission optique des deux cristaux n°4 et n°6 à l'état HS après les micro-ablations.

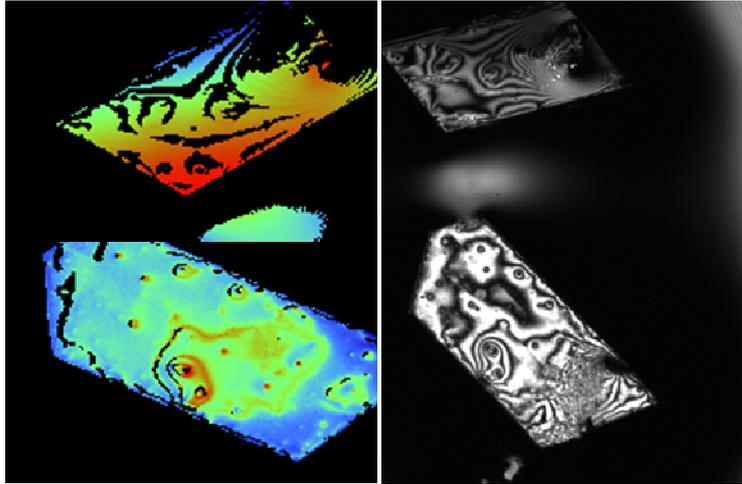


Figure 4-7 : Images en profilométrie optique (à gauche) et en microscopie confocale (à droite) des deux cristaux n°4 et n°6 après les micro-ablations, ne permettant pas de résoudre des micro-ablations à cause de la présence de l'huile sur la surface.

Nous avons utilisé deux autres techniques afin de caractériser la taille (x,y,z), des micro-ablations : l'AFM et le MEB. La topographie de la surface des cristaux a été déterminée en utilisant le microscope à force atomique (Nanonics MV2000) en mode contact intermittent. Le diamètre et la profondeur de la micro-ablation induite dans le cristal n°1 est de 2 -2,5 μm (Figure 4-8). La mesure de la profondeur de la micro-ablation est susceptible d'être sous-estimée par l'AFM, car une pellicule d'huile minérale (utilisée pour le contact thermique) couvre généralement la surface des cristaux. Par conséquent, elle influence directement l'interaction de la pointe AFM avec la surface des échantillons et donc la caractérisation des micro-ablations.

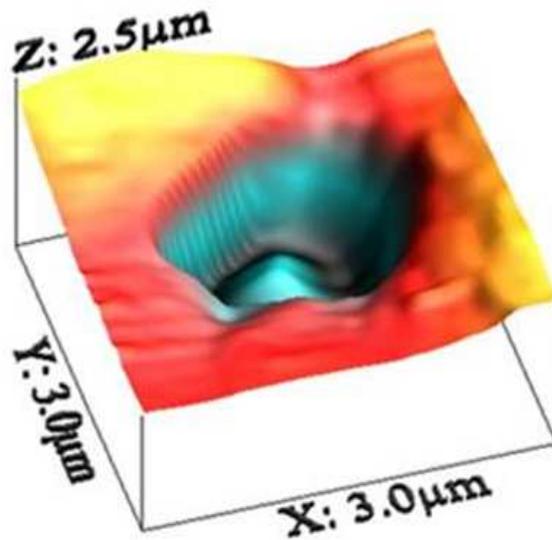


Figure 4-8 : Image AFM de la micro-ablation induite par une impulsion laser (532 nm, 4 ns, $12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans le cristal n°1.

La caractérisation des échantillons à transition de spin avec le microscope électronique à balayage (MEB) est difficile car ils ne sont pas de bons conducteurs électriques. De plus, ils peuvent être altérés par le bombardement des électrons lors de l'imagerie MEB. Nous avons donc utilisé un MEB à pression variable (S3700N) pour imager les cristaux après l'injection des micro-ablations. L'image (Figure 4-9) indique un diamètre où la surface a été modifiée d'environ $6 \mu\text{m}$ et une profondeur de micro-ablation de $\sim 3 \mu\text{m}$.

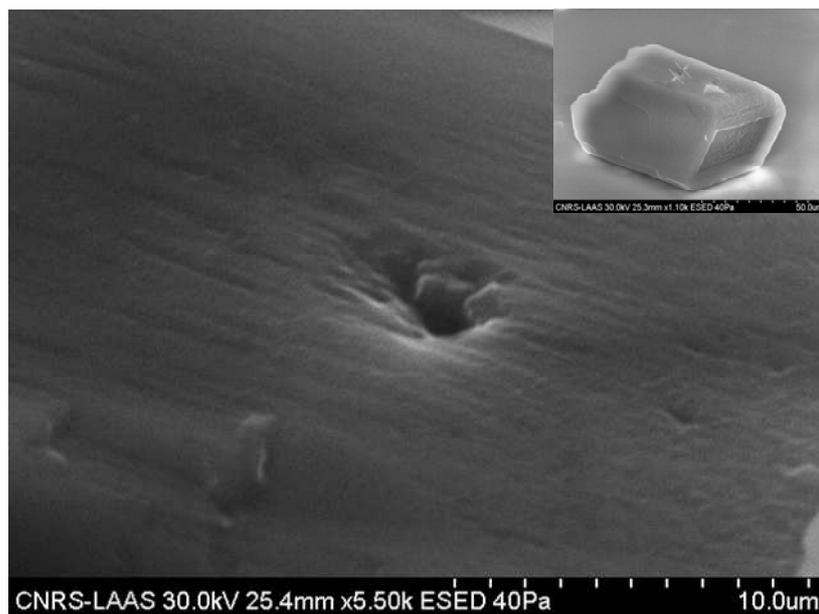


Figure 4-9 : Image MEB en détection d'électrons secondaires, d'une micro-ablation induite par une impulsion laser focalisée avec l'objectif 50x, dans un monocristal du composé 1 (encart).

4.3 Effet de l'ablation sur la nucléation et croissance de domaines de spin dans les monocristaux de $[\text{Fe}(\text{bapby})(\text{NCS})_2]$

La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin du cristal n°2 du composé **1** ($30 \times 20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^3$) est décrite en détails dans le chapitre **3** de ce manuscrit. Brièvement, nous rappelons que lors du refroidissement du cristal, la nucléation de la phase intermédiaire s'effectue en haut à droite sur un défaut structural intrinséquement existant dans le cristal (montrée par le triangle sur la Figure 4-10a). La paroi de la PI se propage initialement suivant « l'axe court » du cristal et puis suivant son « long axe » avec une vitesse moyenne de $\sim 7 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La température de nucléation de la phase intermédiaire est de $231,2 \pm 0,2 \text{ K}$. Le site de nucléation ainsi que la direction de propagation de la phase intermédiaire se sont avérés systématiquement les mêmes pour une dizaine de cycles thermiques.

Par la suite, nous avons induit une micro-ablation à l'aide d'une impulsion laser proche du seuil du dommage dans le cristal n°2. Les micrographies optiques de la Figure 4-10b montrent la transition HS \rightarrow PI après l'injection de la micro-ablation (en carré noir, Figure 4-10). La nucléation de la phase intermédiaire est légèrement modifiée, elle s'effectue au niveau de la micro-ablation et sur le défaut intrinséquement présent dans le cristal. En revanche, la PI se propage depuis un seul site (le site naturel) avec une vitesse moyenne de $\sim 6 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la température de transition HS \rightarrow PI est très peu changée.

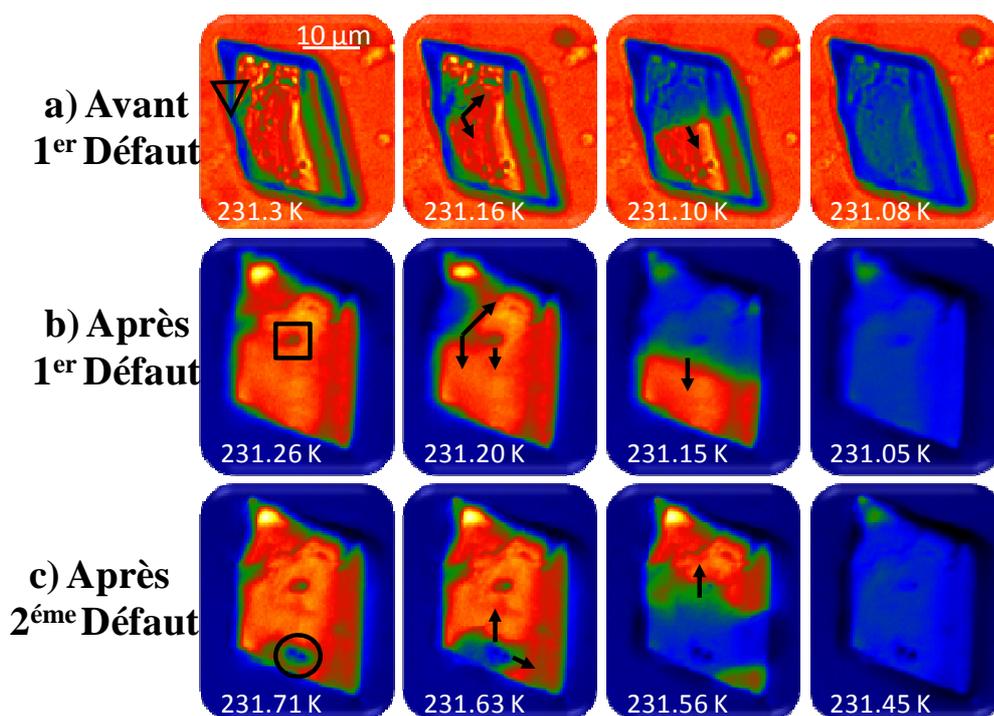


Figure 4-10 : Images de microscopie optique du cristal n°2 lors du refroidissement ($dT/dt = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Les couleurs rouge/bleu réfèrent aux phases HS/PI, respectivement. Le carré/cercle indique la première/seconde micro-ablation induite par une impulsion laser. Le triangle indique le “site de nucléation naturel”. (a) Avant l’injection de la micro-ablation (en champ clair en mode transmission). (b) Après l’injection de la 1^{er} micro-ablation (polariseurs croisés en mode réflexion). (c) Après l’injection de la 2^{ème} micro-ablation (polariseurs croisés en mode réflexion).

Par la suite, nous avons induit une deuxième micro-ablation en bas du cristal n°2 en utilisant une impulsion très énergétique $\sim 12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (montrée par un cercle noir dans la Figure 4-10c). Des observations frappantes sont obtenues lors du refroidissement du cristal. En effet, la Figure 4-10c montre une nucléation de la phase intermédiaire au niveau de la micro-ablation. La nucléation ne s’effectue plus dans le site naturel et elle est au contraire amorcée par le défaut structural artificiellement injecté. La propagation de la phase intermédiaire s’effectue du bas vers le haut du cristal, à l’opposé de la propagation avant l’injection de la micro-ablation. La propagation de la PI a une vitesse de $\sim 5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 4-11). Cette vitesse est comparable avec celles observées avant ($7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et après ($6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la première micro-ablation. La microscopie optique nous permet d’extraire des informations importantes sur la température de transition HS \rightarrow PI, qui change significativement de $231,2 \pm 0,2 \text{ K}$ à $231,6 \pm 0,2 \text{ K}$ (courbes en cercles bleus remplies de la Figure 4-15).

En d'autres termes, la nucléation de la PI au niveau de la micro-ablation commence plus tôt (à plus haute température) et la transition est totalement achevée avant que la nucléation sur le défaut naturel ne soit thermiquement activée. La micro-ablation a réussi à modifier localement la barrière de l'énergie de nucléation.

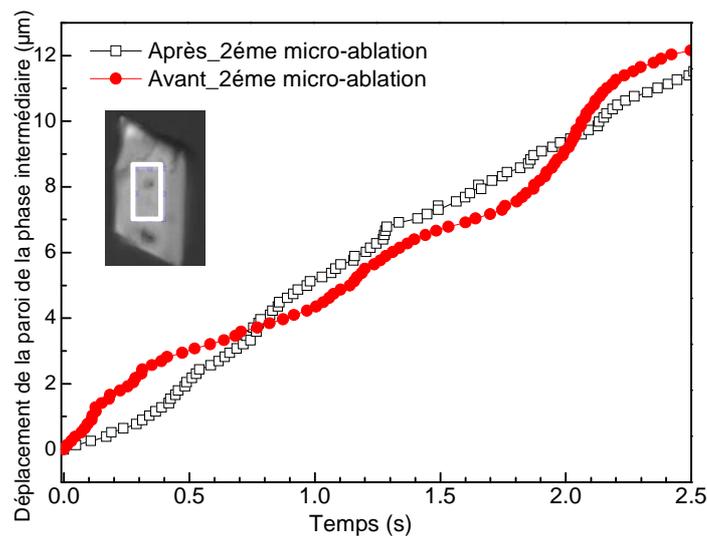


Figure 4-11 : Déplacement de la paroi de la phase intermédiaire, lors des refroidissements du cristal n°2 avec une vitesse de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ avant et après l'injection de la deuxième micro-ablation. La mesure est effectuée dans la zone montrée en carré blanc dans l'encart.

Différentes techniques d'imagerie optique (champ clair, champ sombre, etc.) sont utilisées pour confirmer ses résultats (Figure 4-12). La température de nucléation de la phase PI après l'injection de la deuxième micro-ablation a été déterminée sur différents refroidissements successives par trois techniques optiques différentes. Ces mesures confirment le décalage de la température de transition de la PI de 0,4 K vers les hautes températures.

Grâce aux micrographies optiques en champs clair et sombre, on constate que la propagation de la PI depuis la seconde micro-ablation est accélérée dans la direction des sites de nucléation présents dans le cristal n°2 (Figure 4-12). En effet, la présence de la première micro-ablation et du défaut intrinsèque semble "attirer" la propagation. Il est probable que des dislocations (non détectables par microscopie optique) accélèrent la propagation de la PI dans leurs directions. Ici,

nous mettons en évidence des interactions de longues portées qui s'étendent jusqu'à 10 μm , dans ce composé à transition de spin.

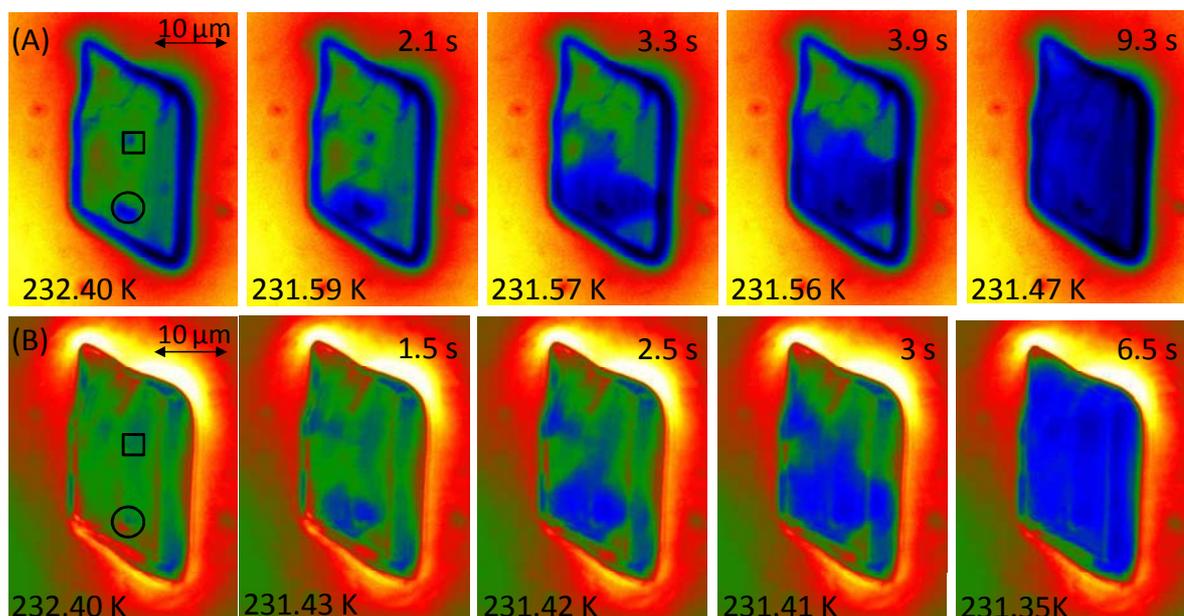


Figure 4-12 : Tests de reproductibilité : images en microscopie optique en champ clair (A) et en champ sombre (B) durant le refroidissement du cristal n°2 après l'injection des deux micro-ablations.

Un second aspect du déplacement de la paroi de la PI est aussi détecté par microscopie optique. En effet, quand la paroi du domaine de la PI atteint la première micro-ablation, elle n'est plus accélérée, et au contraire une décélération de la vitesse de la paroi est alors observée (Figure 4-11). La paroi du domaine semble temporairement s'arrêter au niveau du défaut microstructural. Ceci est visible également sur la dérivée de la courbe de transition où le dédoublement du pic de transition indique le ralentissement de la transition (Figure 4-13).

Ce phénomène de blocage de la paroi du domaine sur des défauts structuraux et d'accélération vers les différents sites présentant des molécules du même état a été observé dans d'autres matériaux tels que les ferroélectriques (Zhi, et al., 2009) (Schrade, Mueller, Gross, Utschig, Shur, & Lupascu, 2007).

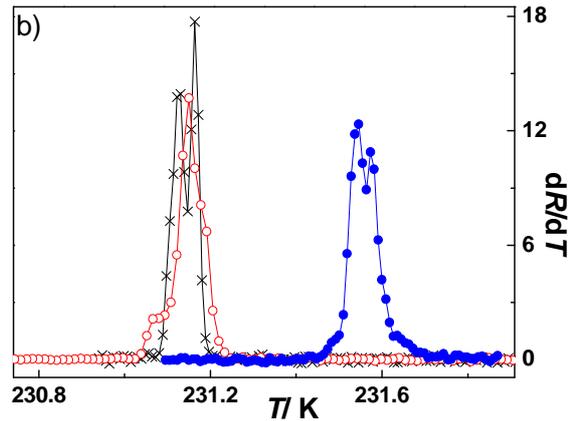


Figure 4-13 : Dérivée de la réflectivité de la lumière à travers le cristal n°2 lors des refroidissements, avant et après l’injection de la première/seconde micro-ablation. Les croix en noir montrent la courbe de transition avant l’injection des micro-ablations. Les cercles ouverts/remplis indiquent les transitions après l’injection de la première/seconde micro-ablation, respectivement.

L’effet de la micro-ablation a été aussi analysé pour la transition PI → HS (Figure 4-14). Après l’injection des deux micro-ablations, la phase HS apparaît uniquement en bas du cristal alors qu’initialement, elle apparaissait sur deux sites en bas et en haut du cristal. La température de nucléation de la phase HS ($237,2 \pm 0,2$ K) a, quant à elle, diminué d’environ 0,3 K. On observe une singularité dans le cristal n°2 ; la propagation de la phase HS et la PI lors du refroidissement et du chauffage sont identiques, *i.e.* du bas vers le haut du cristal (Figure 4-14). La réversibilité spatiale de la transition HS ↔ PI n’est plus validée après l’injection des micro-ablations.

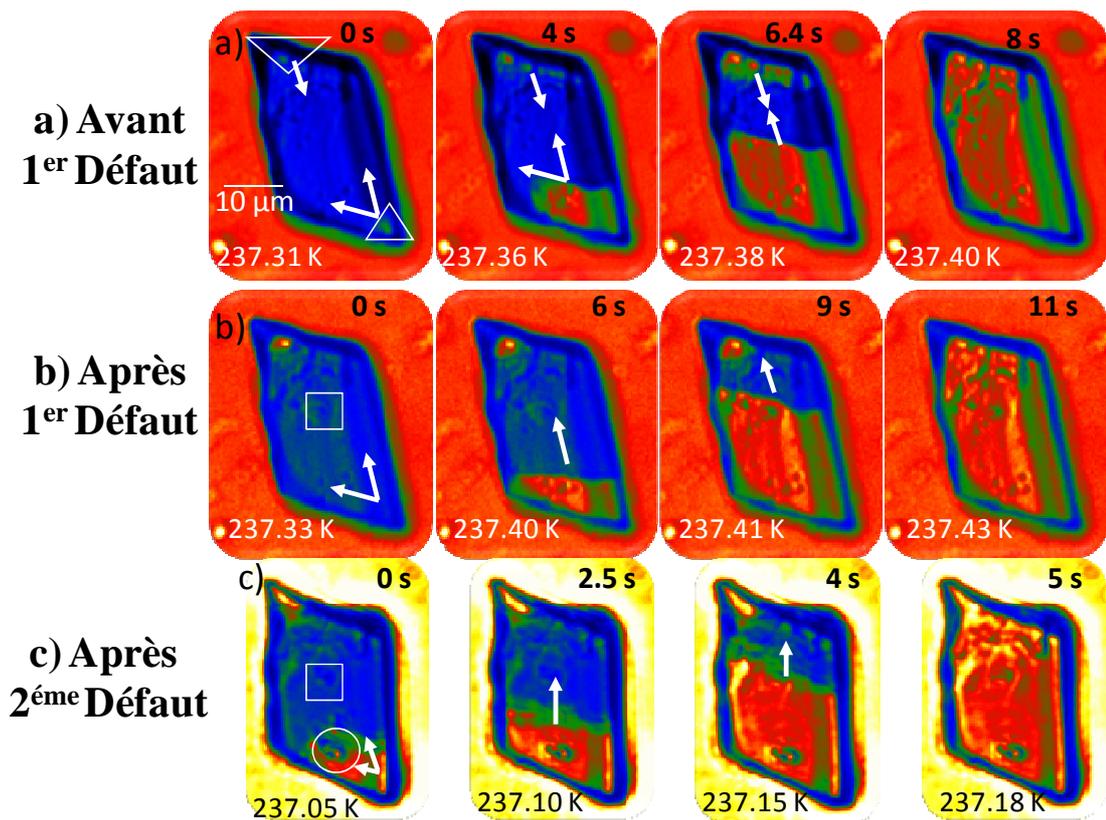


Figure 4-14 : Images de microscopie optique du cristal n°2 lors du chauffage ($dT/dt = 0,5$ K/min). Les couleurs rouge/bleu réfèrent aux phases HS/PI respectivement. Le carré/le cercle indiquent le premier/deuxième défaut induit par une impulsion laser. Le triangle indique le “ site de nucléation native ”. (a) Avant/après l’injection du 1^{er} défaut (en champ clair en mode transmission). (c) Après l’injection du 2^{ème} défaut (en polariseurs croisés en mode réflexion).

Il est important de noter que les courbes de transition du cristal n°2 avant et après l’injection des micro-ablations montrent un décalage des deux températures de transition en sens inverse : $T_{1/2\uparrow}$ diminue et $T_{1/2\downarrow}$ augmente. La largeur ($T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}$) du cycle d’hystérésis a par conséquent diminué et ($T_{eq} \approx \frac{T_{1/2\uparrow} - T_{1/2\downarrow}}{2}$) reste inchangée (Figure 4-15). La variation de la courbe de transition est un effet cinétique vraisemblablement lié à la diminution de la barrière de l’énergie de nucléation.

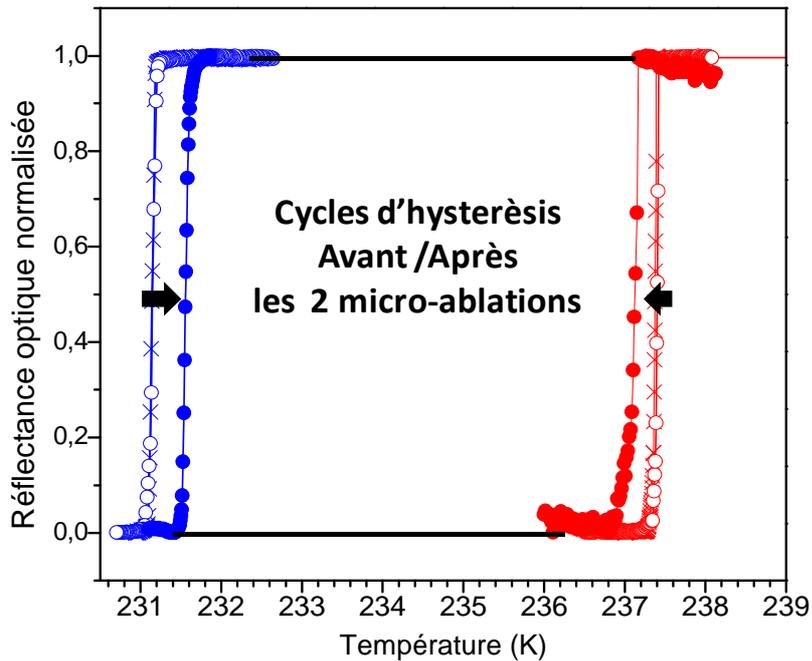


Figure 4-15 : Courbes de transition du cristal n°2 en fonction de la température, avant et après l’injection des deux micro-ablations, détectées par microscopie optique en réflexion. Les courbes en croix indiquent les transitions avant l’injection des micro-ablations. Les courbes en cercles vides et remplies montrent les transitions après la première et la seconde micro-ablation respectivement. Les courbes en bleu montrent le refroidissement (avec $dT/dt = 1 \text{ K/min}$) et les courbes en rouges montrent le chauffage (avec $dT/dt = 0,5 \text{ K/min}$).

Cristal n°1

Dans la suite nous montrons l’effet de deux micro-ablations dans le cristal n°1. Afin de minimiser les effets de sur-chauffage ou de sur-refroidissement présents lors de la transition, les vitesses de variation de température utilisées sont de $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Suivant la procédure décrite précédemment, une première micro-ablation a été induite par une impulsion laser focalisée de $6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. La première micro-ablation est montrée par un cercle sur les Figure 4-16 et Figure 4-17. La nucléation des phases HS et PI s’effectuant initialement aux bords opposés du monocristal n°1 est totalement modifiée. Suite à la modification du cristal, la PI nucléée au niveau de la micro-ablation lors du refroidissement (Figure 4-16a). Lors du chauffage, la phase HS apparait dans deux sites, sur la micro-ablation et sur le site avant l’injection de la micro-ablation. Il est à signaler, que le

crystal a subi des multiples cycles thermiques et peut être des modifications mécaniques lors de son déplacement à un second porte échantillon. Donc le changement de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin dans ce cristal ne pourrait pas être uniquement attribué à la première micro-ablation.

Ensuite, une seconde micro-ablation, montrée par un carré blanc sur la Figure 4-8, a été induite par une impulsion plus énergétique $\sim 12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Après l'injection de la seconde micro-ablation, la nucléation de la phase intermédiaire et de la phase HS s'effectuent au nouveau site de la micro-ablation (indiqué par un carré blanc sur la Figure 4-16). Après l'injection de la micro-ablation, les températures de nucléation de la phase HS et la PI sont légèrement modifiées. De plus, les deux phases HS et PI apparaissent au niveau de la seconde micro-ablation. La propagation des nouvelles phases est totalement changée. La phase HS ne se propage plus suivant un seul front, elle s'effectue suivant toutes les directions à partir de la micro-ablation avec des vitesses différentes. Les parois des domaines HS et PI ont des structures abruptes et bien définies en forme de segments rectangulaires (Figure 4-16b, Figure 4-17b).

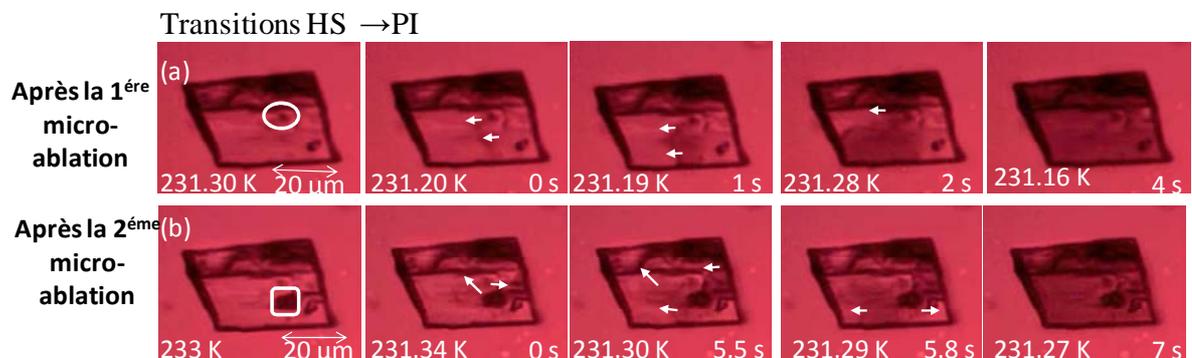


Figure 4-16 : Images de microscopie optique en transmission du cristal n°1 lors du refroidissement avec une vitesse de $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, avant (images en haut) et après l'injection de la seconde micro-ablation, montrée dans le carré (images en bas).

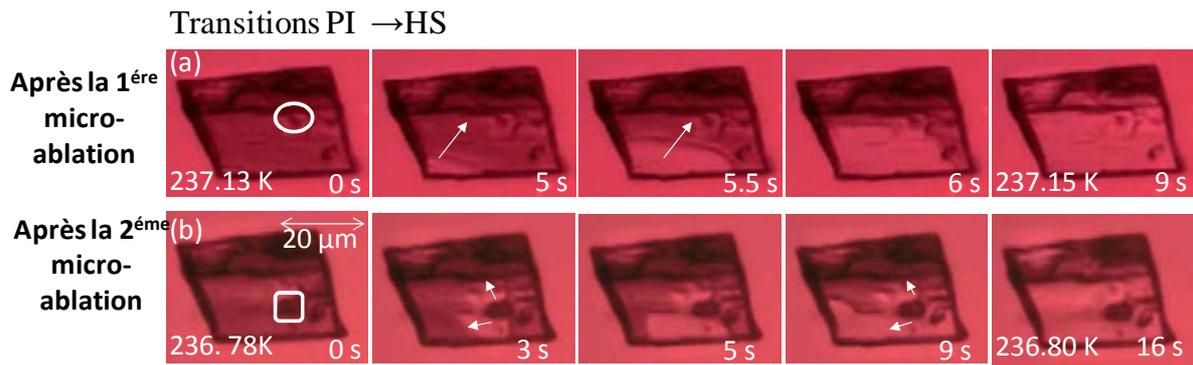


Figure 4-17 : Images de microscopie optique en transmission du cristal n°1 lors du chauffage avec une vitesse de $0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, avant (images en haut) et après l'injection de la seconde micro-ablation, montrée dans le carré (images en bas).

Très différemment au cristal n°2, nous mettons en évidence la présence de zones de freinage de la paroi des domaines de spin, après l'injection de la micro-ablation. Ce phénomène indique la présence de défauts structuraux (accumulation de dislocations, fissures, etc.) induits au voisinage de la micro-ablation. Un schéma du mécanisme du piégeage de la paroi sur un défaut microstructural est donné dans la Figure 4-18. Nous suggérons que la présence de ces modifications structurales pourrait être la conséquence d'un rapide chauffage (et un rapide refroidissement) de la zone d'ablation et les zones autour, après l'application de l'impulsion nanoseconde très énergétique. De même, il est possible que la propagation de l'onde choc, induite par l'impulsion laser très énergétique, produise des changements structuraux importants dans tout le cristal, par un effet de pression. La dynamique spatio-temporelle des parois des domaines de spin après l'injection de la micro-ablation dans le cristal n°1 est modifiée par ces défauts. La détection de la dynamique spatio-temporelle de la paroi des domaines, par microscopie optique, illustre de manière simple et frappante l'originalité des informations des zones de fortes contraintes locales présentes dans l'échantillon.

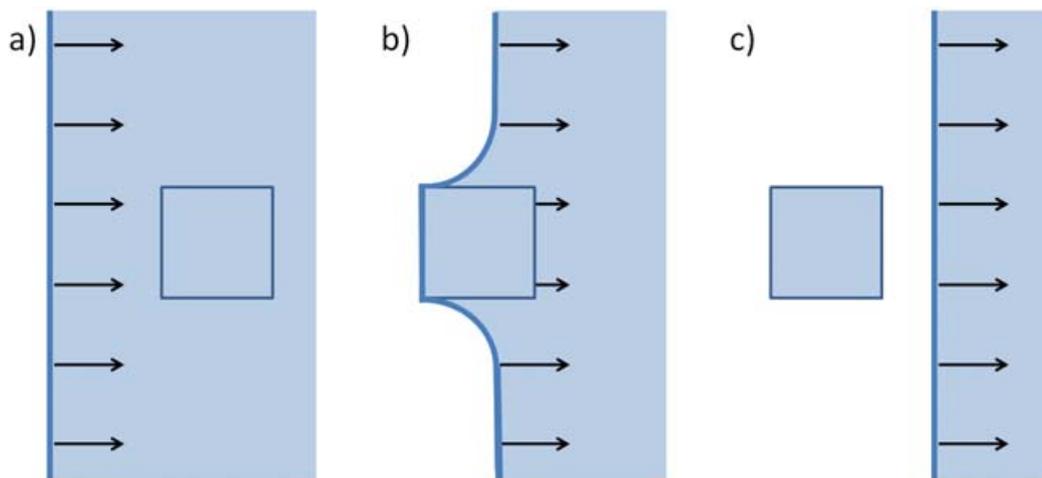


Figure 4-18 : Schématisation du freinage de la propagation de la paroi de domaine en présence d'une inhomogénéité. (a) Propagation de la paroi abrupte d'un domaine. (b) Encrage de la paroi sur une inhomogénéité structurale. (c) Libération de la paroi et propagation du domaine après la traversé de l'inhomogénéité.

Cristal n°4

Nous avons effectué une micro-ablation à l'aide d'une impulsion laser (4 ns, 532 nm, $12 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans le cristal n°4 ($20 \times 30 \times 25 \text{ }\mu\text{m}^3$) qui présente une transition de spin très abrupte. La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin du cristal est analysée après son réinitialisation à 273 K.

Suite à une première micro-ablation (Figure 4-19b) et lors d'un refroidissement avec une vitesse de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, on remarque que la phase intermédiaire apparaît à plusieurs endroits aux bords du cristal, mais aussi au niveau de la micro-ablation artificiellement créée. La propagation de la phase intermédiaire est par conséquent modifiée. La PI se propage d'abord depuis la micro-ablation puis suivant le « court axe » puis le « long axe » du cristal. Spatialement, la transition $\text{HS} \rightarrow \text{PI}$ est totalement modifiée mais la température de nucléation de la PI n'est que légèrement modifiée (Figure 4-19b). Par la suite, nous avons induit deux autres micro-ablations situées dans différents endroits du cristal avec une énergie d'impulsion identique à la première (Figure 4-19c). L'étude spatio-temporelle de la transition de spin a été effectuée systématiquement après l'injection de la deuxième et de la troisième micro-ablation. Identiquement à la première expérience, la seconde micro-ablation devient aussi un site de nucléation de la PI dans le cristal n°4. En effet, lors du refroidissement du cristal,

la nucléation de la phase intermédiaire se fait en multi sites. Les deux défauts microstructuraux deviennent des sites favorisant la nucléation de la phase intermédiaire. Il est important à remarquer que la nucléation de la PI se fait progressivement au niveau de toutes les micro-ablations (Figure 4-19c). La propagation est elle aussi modifiée, elle s'effectue initialement suivant « le court axe » du cristal grâce à la fusion des domaines de la PI nucléés sur les micro-ablations et puis selon « le long axe » vers les bords du cristal. Grâce à l'injection des micro-ablations, nous avons réussi à modifier la nucléation et la propagation de la PI.

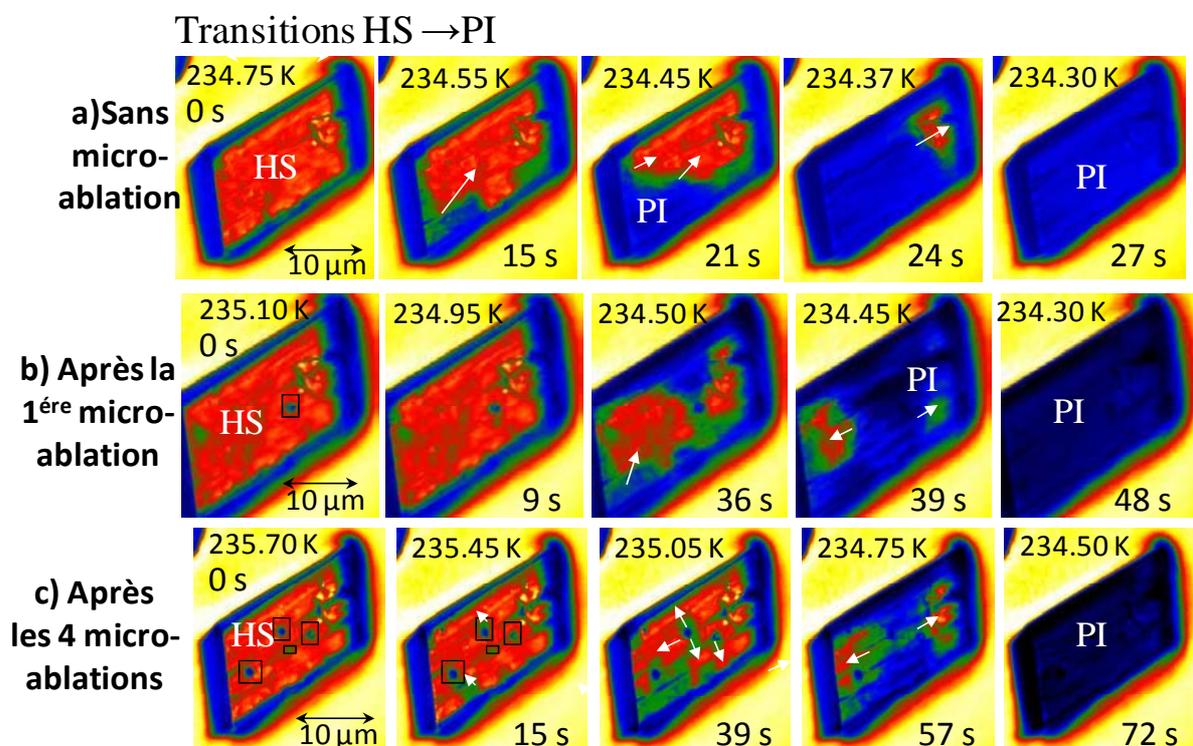


Figure 4-19 : Images de microscopie optique en transmission du cristal n°4 en mode refroidissement, avant et après l'injection des micro-ablations. La couleur bleue représente la PI et la couleur rouge représente la phase HS.

Les courbes de transition de spin localisées sur des mêmes sites avant et après injections des micro-ablations sont représentées sur la Figure 4-20. Avant l'injection des défauts, la température de transition dans les trois sites est de 234,45 K et la transition est très abrupte (1 s). Après l'injection des micro-ablations, la transition de la phase HS vers la phase intermédiaire devient moins abrupte et est déclenchée plus tôt. Une analyse localisée de la transition de spin

dans trois sites montre que les températures de transition après l'ablation sont très proches $\sim 234,6$ K. Ce décalage mesuré après l'injection des micro-ablations est très proche de la barre d'erreur expérimentale. La température de nucléation dans le cristal n°4 est par contre nettement abaissée de 1 K sur la micro-ablation montrée par un carré vert et de 2 K sur les deux autres micro-ablations (montrées par un carré vert bleu et rouge dans l'encart de la Figure 4-20).

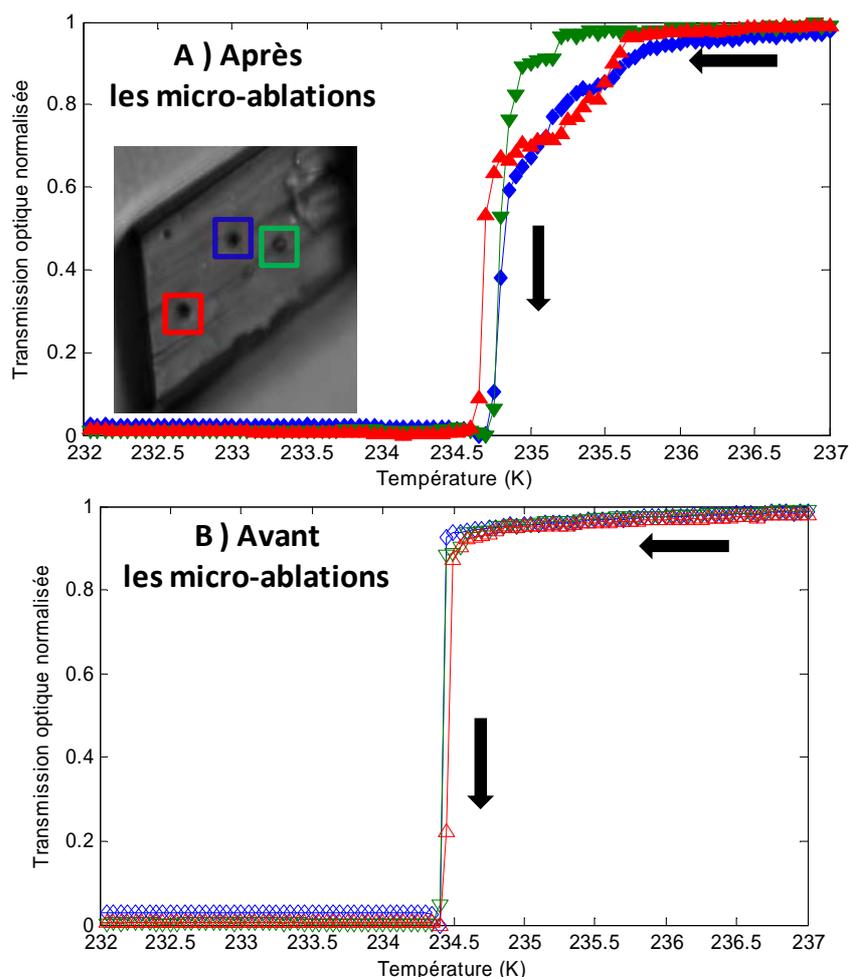


Figure 4-20 : Courbes de transition de spin HS \rightarrow PI localisées sur les sites des micro-ablations, avec une vitesse de refroidissement de 1K/min : (A) après l'injection des micro-ablations, (B) avant l'injection des micro-ablations. Chaque courbe correspond au site délimité par un carré de couleur correspondante, montré dans l'encart.

Dans le cristal n°4, la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin PI \rightarrow HS (mode chauffage) avant et après l'injection de la première micro-ablation est très peu modifiée (Figure 4-21) similairement au cristal n°2. L'effet des micro-ablations est négligeable ; la phase HS apparaît sur les sites « naturels » et sa

direction de propagation n'est pas considérablement affectée. Les micro-ablations suivantes donnent lieu à de petits changements dans la dynamique spatio-temporelle qui sont moins spectaculaires qu'en mode refroidissement. Les courbes de transition de spin lors du chauffage et du refroidissement du cristal n°4 avant et après l'injection des micro-ablations sont représentées sur la Figure 4-22. La transition PI→HS reste très abrupte avant et après les micro-ablations en opposition à la transition HS→PI qui devient moins graduelle et commence plus tôt en présence des micro-ablations. Le décalage des températures de transition est dans la barre d'erreur expérimentale (Figure 4-22).

En récapitulatif, dans le cristal n°4, toutes les micro-ablations génèrent une modification de la nucléation de la phase PI, indépendamment du site de l'ablation. La nucléation de la PI n'est plus effectuée aux bords, mais au milieu du cristal dans les multi sites générées par l'expérimentateur grâce à l'injection des micro-ablations. La direction de la propagation de la PI est par conséquent orientée du milieu vers les bords du cristal. La transition PI→ HS est, quant à elle, très peu perturbée. Il est possible que, l'asymétrie de la dynamique de la transition de spin dans la boucle d'hystérésis, soit à l'origine des différents impacts des micro-ablations sur la nucléation de la phase HS et de la PI. En effet, la transition PI→ HS est située à plus haute température et elle est plus abrupte que la transition HS→PI. Afin de mieux détecter l'effet des ablations, nous avons effectué des cycles thermiques à plus faible vitesse ($0,1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, similairement à la vitesse utilisée pour le cristal n°1), mais aucune nucléation de la phase HS n'a été observée au niveau des micro-ablations.

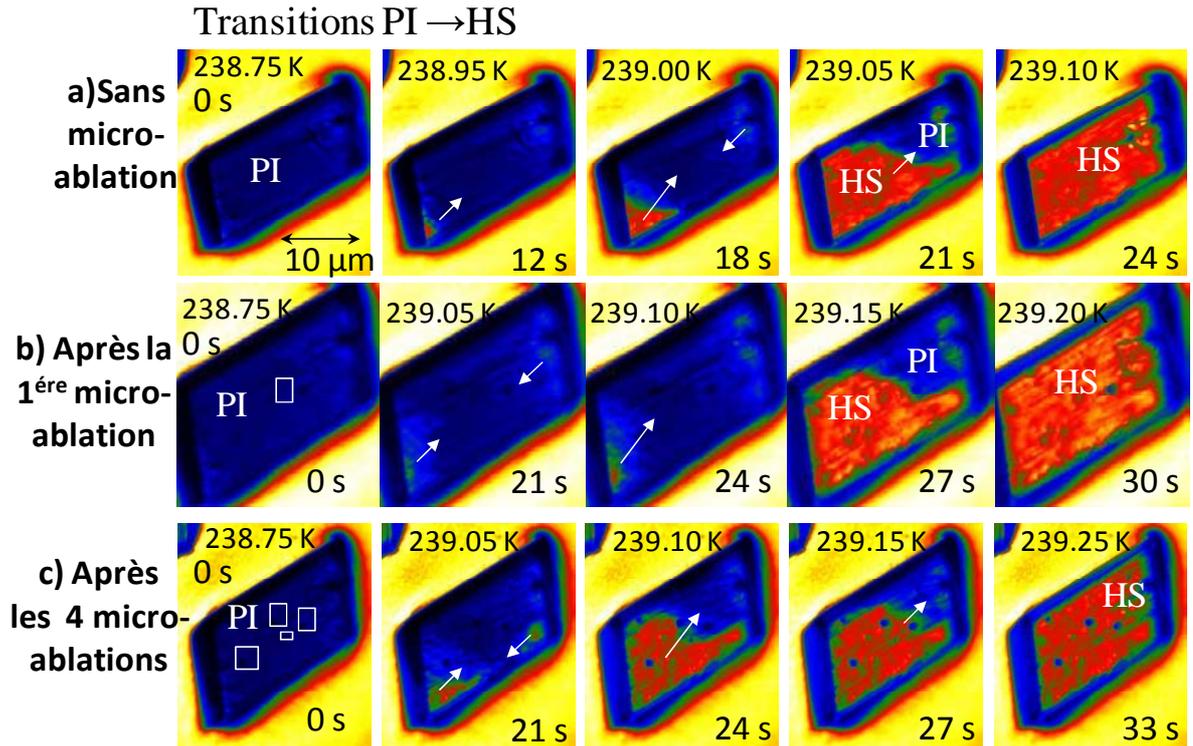


Figure 4-21 : Images de microscopie optique en transmission du cristal n°4 lors du chauffage, avant et après l'injection des micro-ablations. La couleur bleue représente la PI et la couleur rouge représente la phase HS.

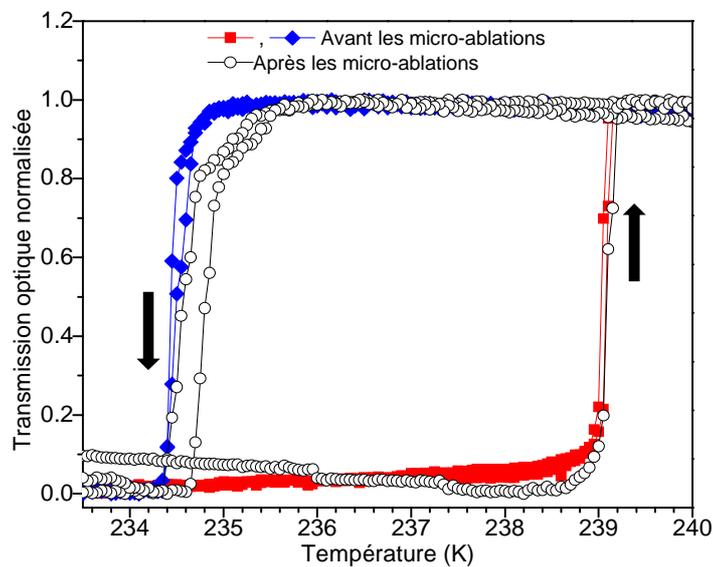


Figure 4-22 : Courbes de transition intégrées sur tout le cristal n°4, avant et après l'injection des défauts ($dT/dt = 1$ K/min) obtenues par transmission optique en fonction de la température. Les courbes en carré et diamant remplis indiquent les transitions avant l'injection des micro-ablations. Les courbes en cercles vides montrent les transitions après l'injection des micro-ablations.

Pour expliquer la diminution de la barrière de l'énergie de nucléation, nous suggérons différentes hypothèses. La première hypothèse qui peut expliquer la diminution de la barrière de l'énergie de nucléation consiste en un changement des propriétés thermiques du cristal. En effet, quand la matière est ablatée dans le monocristal, l'épaisseur du cristal change localement. Cela pourrait favoriser la présence d'un gradient thermique dans le monocristal. Le gradient de température pourrait donc être à l'origine de la modification des sites de nucléation et de propagation des nouvelles phases. Ce cas de figure est expliqué en détails dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

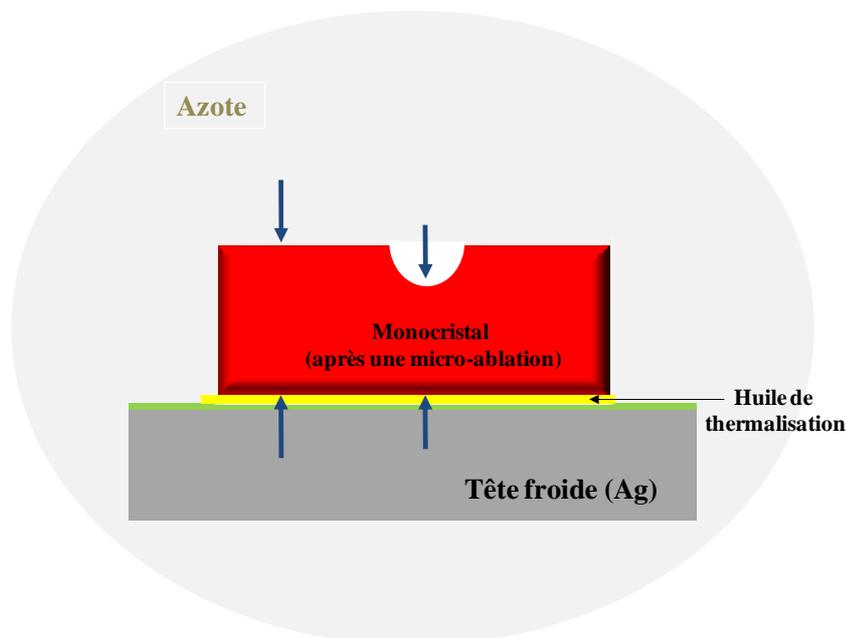


Figure 4-23 : Schématisation d'un monocristal contenant une micro-ablation dans le cryostat.

La seconde hypothèse consiste à un abaissement local de l'énergie de barrière dû à une modification des propriétés de la matière. En effet, suite à la micro-ablation, une partie de la matière est enlevée du cristal (vaporisée ou éjectée). La micro-ablation donne lieu à des nouvelles surfaces qui favorisent la nucléation via une relaxation plus efficace des contraintes élastiques et/ou la diminution de l'énergie superficielle. En outre, après une micro-ablation la surface du cristal est chimiquement modifiée ("brulée"). La transition de spin étant un phénomène très sensible à la moindre perturbation, il est légitime de supposer

que ces couches ne transitent pas. L'épaisseur de cette couche ("brulée") est difficile à mesurer. La modification des propriétés chimiques est surfacique, néanmoins l'altération des propriétés élastiques peut s'étendre dans le volume du cristal.

Dans la littérature, Plusieurs études se sont intéressées à l'effet de la dilution métallique des composés à transition de spin sur la dynamique temporelle de la TS. La dilution peut être considérée comme une inhomogénéité due au remplacement des ions à transition de spin (le centre de Fe^{II}) par des ions inactifs (Zn^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , ou Co^{II}). Expérimentalement, il a été montré dans le composé $[\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ que la taille de l'ion métallique influe considérablement sur la transition de spin. L'utilisation des ions $\text{Mn}(\text{II})$, de taille supérieure à celle des ions $\text{Fe}(\text{II})$, conduit à une stabilisation de l'état de plus grand volume ; l'état HS. A l'inverse, le $\text{Co}(\text{II})$ plus petit que le $\text{Fe}(\text{II})$ stabilise l'état BS (Ganguli, Gütlich, & Müller, 1982) (Varret, Boukheddaden, Coddjovi, Enachescu, & Linares, 2004) (Martin, Zarembowitch, Bousseksou, Dworkin, Haasnmt, & Varret, 1994).

Enachescu et al (Enachescu, Stoleriu, Stancu, & Hauser, 2011) ont étudié avec le modèle mécano-élastique le rôle des impuretés sur la nucléation et sur la relaxation des états HS métastables induits par la lumière (Figure 4-24). Ils montrent que les impuretés de tailles moléculaires supérieures aux molécules HS, bloquent la relaxation de l'état HS métastable. En revanche, les petites impuretés génèrent, un phénomène de multi-nucléation. Les auteurs suggèrent que la nature (positive ou négative) de la pression induite par les molécules intruses explique l'accélération ou la décélération dans le taux de relaxation de l'état HS.

Dans ce sens, il est possible qu'il existe des différents types de défauts microstructuraux : des défauts qui favorisent la nucléation des deux états de spin et des défauts qui favorisent uniquement la nucléation de la phase HS. Le même raisonnement est valable pour favoriser la nucléation de la phase BS, par exemple à travers des molécules résiduelles dans l'état BS.

Par ailleurs, les dimensions de la micro-ablation par rapport à la taille totale du cristal et les surfaces intrinsèquement présentes (tels que les arrêtes ou défauts naturels) pourraient avoir un rôle primordial dans l'abaissement de la

barrière énergétique de nucléation et donc sur le contrôle de la nucléation des nouvelles phases de spin.

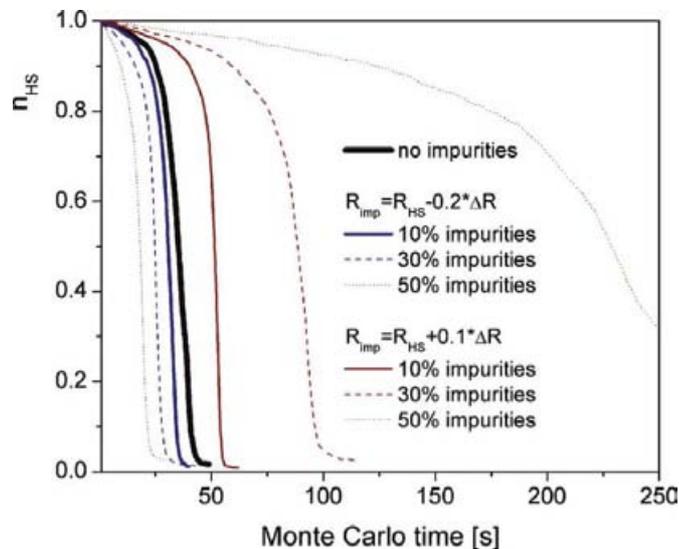


Figure 4-24 : Simulation par le modèle mécano-élastique des courbes de relaxations de l'état HS pour différentes concentrations d'impuretés de volumes plus grand ou plus petit que les molécules HS (Enachescu, Stoleriu, Stancu, & Hauser, 2011).

4.4 Conclusions et perspectives

En termes de conclusion, nous avons démontré dans ce chapitre, qu'il est possible de changer la dynamique spatio-temporelle d'une transition du premier ordre par des micro-ablations dans un matériau à transition de spin. Ce type de contrôle et « d'ingénierie » de domaines est basé sur l'injection des défauts microstructuraux qui peuvent servir comme des sites de nucléation. La direction de propagation résultante des domaines nucléés, peut-être aussi "guidée" d'une certaine manière, en choisissant les sites appropriés de l'ablation. En revanche, la vitesse de propagation des domaines n'est pas considérablement modifiée, si ce n'est que par effet de piégeage sur certains défauts. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence pour la première fois, les interactions à longues portées de la dizaine du micromètre entre les différents domaines de la PI.

Nous avons réussi à montrer que la barrière de l'énergie de nucléation est diminuée au niveau de ces micro-ablations et que par conséquent, la

température de nucléation pourrait être drastiquement modifiée. La largeur du cycle d'hystérésis a été aussi modifiée grâce à l'injection de ces micro-ablations : nous montrons qu'il s'agit d'un phénomène principalement cinétique. Notons aussi que l'effet des ablations varie d'un cristal à l'autre, d'une manière difficilement prédictible.

Un facteur majeur limitant de notre approche est la difficulté de trouver des cristaux de tailles et de microstructures identiques et donc de prédire l'effet des micro-ablations. Pour des études ultérieures, il est nécessaire d'élaborer des échantillons de tailles et de morphologies contrôlés. Les couches minces sont des candidats potentiels à cette étude.

La modification de la surface des matériaux via le laser est une technique d'écriture directe dans le matériau, mais ce principe peut être réalisé par d'autres techniques avec une résolution spatiale bien plus importante (ebeam, SNOM...)

D'un point de vue fondamental, ces défauts microstructuraux sont utiles dans l'étude de la dynamique de la transition de spin et des transitions de phase en général. Les défauts structuraux sont un déficit majeur dans la production et l'intégration des dispositifs technologiques. L'injection des défauts structuraux peut être avantageuse ou désavantageuse selon le système et les applications visés. Par conséquent, la prise en considération et la compréhension de leurs effets sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de phase permet une utilisation appropriée des défauts structuraux. En outre, les micro-ablations pourraient être utilisées dans la structuration de dispositifs optiques de matériaux à transition de spin tels que des réseaux de diffraction.

L'analyse de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin effectuée dans ce chapitre a porté sur l'étude de l'effet des défauts irréversibles (micro-ablation) sur la transition de spin. Dans la suite, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet des défauts de nature réversible sur la dynamique de la transition de spin. Ces défauts réversibles consistent à un changement localisé de l'état de spin par une impulsion laser, sans endommager l'échantillon étudié. Cette étude fait l'objet du prochain et dernier chapitre de ce manuscrit.

5 Etude spatio-temporelle de la transition de spin dans des monocristaux de [Fe(bapbpy)(NCS)₂] induite par une impulsion laser nanoseconde

Les transitions de phase induites par une photoexcitation (PIPT en anglais « Photo-Induced Phase Transition ») est une thématique de recherche qui a suscité un intérêt croissant au cours de ces dernières années. En effet, différents matériaux présentant de fortes interactions électron-réseau ou spin-réseau manifestent une transition de phase sous l'effet d'une faible excitation lumineuse. Des processus intéressants et diversifiés tels que la forte efficacité de la photo-conversion, l'effet cascade ou d'énergie seuil et d'autres phénomènes non linéaires, ont été rapportés ces dernières années dans divers composés (Nasu, 2010). Les matériaux à transitions de spin sont attractifs pour étudier les transitions de phases photoinduites grâce à la possibilité de moduler leurs propriétés physiques par la lumière. L'effet LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change) et LIESST (Light- Induced Excited Spin State Trapping) introduits dans le chapitre 1, sont des exemples d'interaction de la lumière avec l'état de spin moléculaire dans ces composés. Toutefois, dans nombreux matériaux présentant un fort couplage électron-réseau, la transition de spin est de premier ordre et manifeste une hystérésis. Ces systèmes offrent un contrôle potentiel de l'effet mémoire *via* la lumière. Depuis 2004, la commutation avec une seule impulsion laser nanoseconde, picoseconde et même femtoseconde a été réalisée dans la boucle d'hystérésis pour un nombre de composés à transition de spin (Lorenc, et al., 2009) (Freysz, Montant, Létard, & Létard, 2004) (Bonhommeau, et al., 2005) (Cobo S. , et al., 2009) (Ould Moussa, et al., 2009) (Collet, et al., 2012). Par ailleurs, un mécanisme de commutation a été proposé, suite à une excitation fs (Lorenc, et al., 2009), mais les détails microscopiques et l'évolution spatio-temporelle du phénomène restent largement inexplorés. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la question suivante : Comment le phénomène de la nucléation-croissance se produit-t'il dans le cristal suite à une impulsion laser ?

Notre travail porte sur une analyse **spatiale**, mais aussi **temporelle** de la dynamique de la transition de spin induite par une impulsion laser nanoseconde

(mono-coup) grâce à l'imagerie optique résolue en temps (ms). L'originalité de notre étude consiste à éclairer localement un petit volume ($r=1,5 \mu\text{m}$) du monocristal du composé **1**. Ce type d'excitation est appliqué pour la première fois dans le domaine de la PIPT. Nos expériences sont effectuées dans la première boucle d'hystérésis de la transition de spin, pour caractériser la transition PI→HS et la transition inverse HS→PI. Ces résultats sont discutés et comparés à des expériences d'imagerie infrarouge IR, que nous avons effectuées sur des monocristaux excités par une impulsion laser afin d'estimer l'échauffement induit par l'impulsion laser.

Ce dernier chapitre commence par un rappel des principales études antérieures s'intéressant à l'effet d'une excitation laser pulsée sur les matériaux à transition de spin. Ensuite, nous introduisons nos résultats obtenus par une **excitation localisée** des monocristaux du composé **1**.

L'étude présentée dans ce chapitre, ne concerne pas la deuxième boucle d'hystérésis, à basse température, qui présente des changements structuraux importants (des macles) induisant une altération de la qualité cristallographique des cristaux (glissements, fissures). Ces microstructures modifient la dynamique de la transition de spin par le même mécanisme présenté pour les micro-ablations et perturbent donc la reproductibilité des mesures s'intéressant uniquement à l'effet d'une excitation laser.

5.1 Etat de l'art : Excitation dans le cycle d'hystérésis

Plusieurs observations d'un effet photo-induit ont été réalisées sur des composés organiques et inorganiques subissant des transitions de phases métal-isolant, neutre-ionique ou induites par transfert de charge. Ce phénomène a été également observé à température ambiante dans d'autres composés dits les analogues du Bleu de Prusse. Il a été proposé que cette conversion s'effectue par un « effet domino », c'est-à-dire tout le système commute, lorsque la concentration locale des « molécules » excitées atteint une valeur critique. (Nasu, Photoinduced Phase Transition, 2004)

La première étude sur les composés à transition de spin a été réalisée en 2004, sur un complexe de Fe(II), dans la boucle d'hystérèse au moyen d'une impulsion laser nanoseconde (4 ns, 532 nm) (Freysz, Montant, Létard, & Létard, 2004). L'expérience est basée sur le suivi de la réflectivité diffuse en fonction de la température et a été effectuée sur le composé $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$ (où $\text{PM-BiA}=\text{N}-(2'\text{-pyridylméthylène})\text{-4-aminobiphényle}$) présentant une transition abrupte avec une hystérésis centrée à 170 K. Les auteurs ont montré la possibilité d'une conversion totale d'état BS vers l'état HS avec une énergie d'excitation de $14 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le composé en poudre. Cependant, ils ont noté une relaxation partielle du système : après quelques secondes, un mélange d'espèces HS et BS est obtenu. L'application d'impulsions laser ultérieures n'affectait pas le mélange. En 2005, Liu et al. (Liu, Fujishima, & Sato, 2004) ont étudié le composé $[\text{FeL}(\text{CN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (où L est un ligand macrocyclique) et ont montré qu'il existe une énergie seuil d'excitation pour commuter des molécules dans l'état HS. Dans notre équipe, la photo-commutation réversible $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ et $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ a été détectée, pour la première fois, par spectroscopie Raman sur deux composés, $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})(\text{BF}_4)]$, *via* une impulsion laser de 4 ns, 532 nm (Bonhommeau, et al., 2005) (Ould Moussa, et al., 2009) (Cobo S. , et al., 2008) (Bonhommeau, Molnár, Cobo, Ostrovskii, & Bousseksou, 2009). Pour le composé $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ dont la boucle d'hystérésis est centrée à température ambiante (Figure 5-1), la conversion $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$ présente une valeur seuil d'énergie d'excitation de $20 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ en dessous de laquelle aucun effet n'a pu être détecté. La conversion $\text{HS} \rightarrow \text{BS}$ a été obtenue uniquement au pied de la branche du mode refroidissement. En effet, plus on s'approche de la branche, plus les barrières énergétiques diminuent. En appliquant une impulsion laser, on réduit davantage la barrière énergétique et le système passe d'un état initial métastable à un état stable.

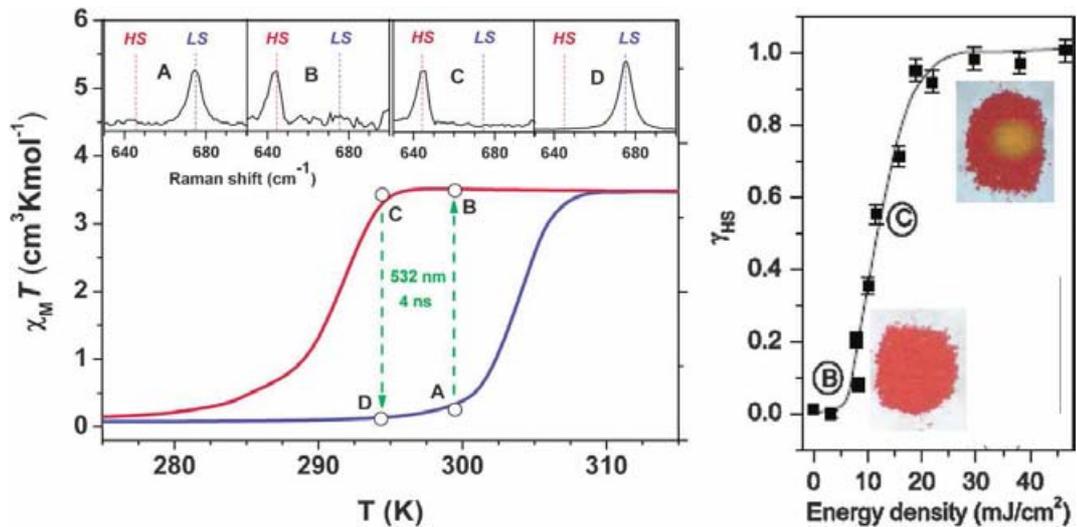


Figure 5-1 : Commutation bidirectionnelle dans un monocristal de $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$. Les encarts A–D montrent les spectres Raman avant (A et C) et après (B et D) l’application d’une impulsion laser (532 nm, 4 ns). La figure à droite montre l’efficacité de la commutation en fonction de l’énergie de l’impulsion laser pour la poudre du même composé $[\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$. (Bonhommeau, Molnár, Cobo, Ostrovskii, & Bousseksou, 2009)

En combinant les mesures optiques à la diffraction des rayons X résolue en temps, Lorenc et al. ont montré que la transition de spin induite par une impulsion laser fs est réalisée par un processus multi-échelle (Lorenc, et al., 2009). Leurs résultats sont résumés dans la Figure 5-2. Les auteurs détectent une commutation photo-induite à l’échelle de la picoseconde, qui convertit des molécules de l’état HS à l’état BS. L’expansion du réseau cristallin est détectée après 10 nanosecondes de l’impulsion. Enfin, d’autres molécules sont converties à l’état HS, suite à la diffusion thermique s’effectuant sur une échelle de la microseconde. Egalement, les expériences de réflectivité optique résolues en temps rapportées par Freysz et al. ont été interprétées par l’existence de deux étapes de chauffage induites par l’impulsion laser, un chauffage en surface (ns) et un chauffage dans le matériaux massif (μs) (Fouche, et al., 2009) (Galle, Deldique, Degert, Freysz, Forestier, & Létard, 2010).

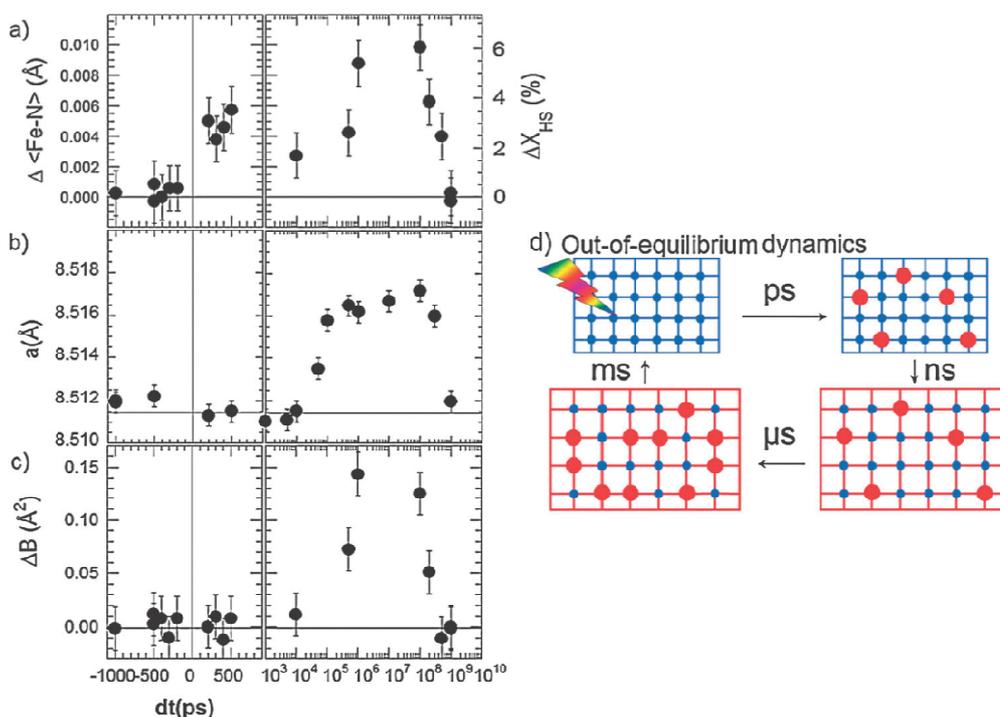


Figure 5-2 : Suivi résolu en temps du changement structural du complexe [(TPA)Fe^{III}(TCC)](PF₆) à 180K, suite à une impulsion laser fs. (a) Variation de la distance moyenne métal-ligand $\Delta(\text{Fe-N})$ (b) Evolution du paramètre de maille cristallographique a . (c) Variation du facteur de température isotropique ΔB . (d) Schéma explicatif des différentes étapes de la dynamique : des molécules HS (en rouge) sont photo-induites par l'impulsion laser dans un système initialement à l'état BS (en bleu) à l'échelle de la picoseconde. L'expansion du réseau est observée au bout de quelques ns (quadrillage en rouge). La diffusion de la chaleur (μs) permet de commuter davantage de molécules à l'état HS, puis le retour à l'équilibre s'effectue à l'échelle de la milliseconde. (Lorenc, et al., 2009)

5.2 Excitation localisée dans un monocristal de [Fe(bapbpy)(NCS)₂]

La nouveauté de notre approche consiste à induire la transition de spin localement dans un petit volume du monocristal. Avec l'objectif optique 50x, on peut focaliser le spot laser sur un rayon de 1,5 μm et par conséquent éclairer localement un monocristal de plusieurs dizaines de micromètres. Le même banc expérimental que celui présenté dans le chapitre 4 de ce manuscrit a été exploité, seule l'énergie des impulsions laser a été réduite en intégrant des filtres de densité optique dans le chemin optique.

Le cristal n°2 dont la dynamique de la TS a été présentée en détails dans le chapitre 3 est un candidat potentiel pour ces études. En effet, ce cristal présente très peu de défauts cristallographiques (fissures, joints de grain) et ses

transitions à hautes températures (la première boucle d'hystérésis) sont très abruptes. Nous rappelons que la nucléation de la phase HS s'effectue quasiment à deux endroits en bas et en haut de ce cristal avec une température de nucléation de $(237,3 \pm 0,2 \text{ K})$. La paroi de la phase HS se déplace suivant le long axe du cristal avec une vitesse moyenne $\sim 3,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les micrographies optiques en transmission de la transition PI→HS lors du chauffage du cristal n°2 sont montrés sur la Figure 5-3a.

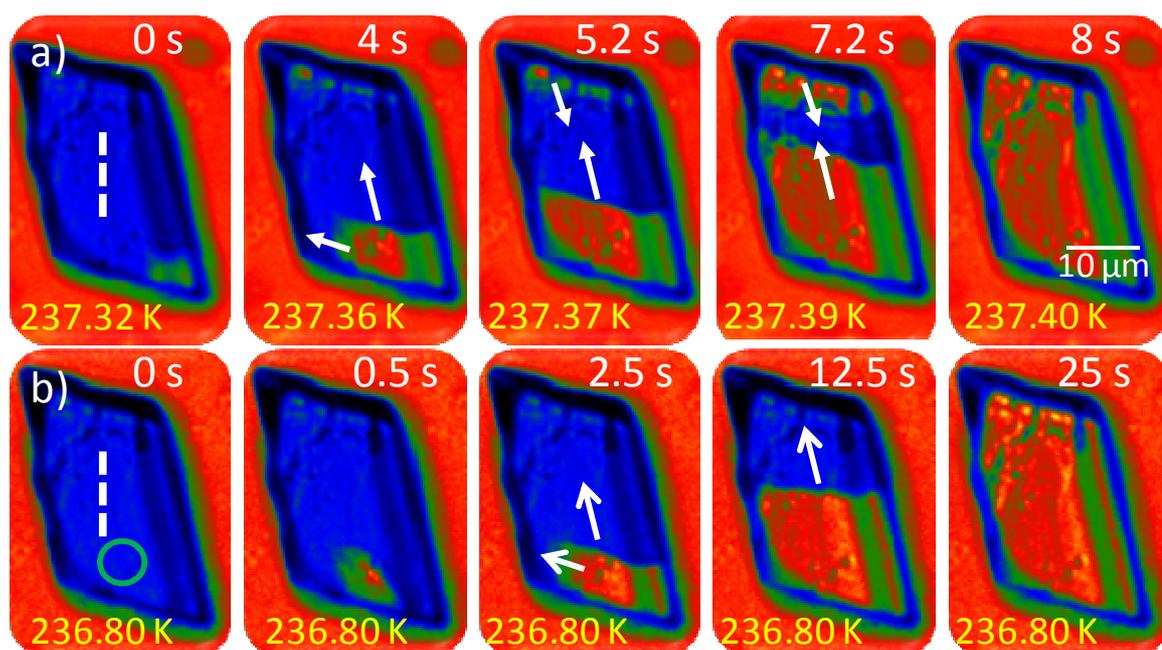


Figure 5-3 : Imagerie optique en transmission du cristal n°2. (a) Transition thermique lors du chauffage du cristal (b) L'application d'une impulsion laser ($0,1 \mu\text{J}$, 4 ns) en bas du cristal induit la formation d'un domaine HS qui se propage dans tout le cristal. Le cercle indique la zone d'application de l'impulsion laser de rayon $r=1,5 \mu\text{m}$. Les flèches indiquent le sens de propagation de la phase HS. La palette de couleurs indique la phase HS en rouge et la phase BS en bleue.

Après un cycle thermique, le cristal a été chauffé jusqu'à $236,8 \text{ K}$, et maintenu à cette température pendant quelques minutes (température située dans le cycle d'hystérésis, avant la nucléation de la phase HS). Ensuite, une zone du cristal n°2, située au bord inférieur du cristal, a été éclairée par une seule impulsion laser focalisée avec l'objectif 50x ($0,1 \mu\text{J}$, 4 ns). L'imagerie effectuée à une température fixe est présentée sur la Figure 5-3b. L'impulsion laser transforme un petit volume du cristal à l'état HS. Cette étape de nucléation est réalisée sur une échelle de temps inférieure à la résolution de notre caméra ($<10 \text{ ms}$). Le domaine HS induit par l'impulsion laser est thermodynamiquement stable. Il se

propage initialement vers le site de nucléation intrinsèque en bas à droite du cristal (Figure 5-3b). Par la suite, la propagation de la phase HS s'effectue similairement à la transition thermique du cristal suivant le long axe du cristal. Toutefois, on remarque la disparition du site de nucléation en haut du cristal. Après 25 s la totalité du cristal est converti à l'état HS. Un phénomène d'auto-amplification est mis en évidence dans le cristal, les molécules non irradiés par l'impulsion laser situés au milieu et en haut du cristal sont aussi transformés à l'état HS suite à une impulsion en bas du cristal. Ce phénomène a été parfaitement reproductible et il a pu être observé également dans d'autres cristaux du composé **1**. Par ailleurs, nous avons notons également que la vitesse de propagation moyenne de la paroi de la phase HS (Figure 5-4) induite par l'impulsion laser est plus faible ($\sim 0,8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) comparée à la vitesse de propagation thermo-induite ($\sim 3,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Ceci s'explique probablement par le fait que la température de l'échantillon est plus basse ($236,8 \text{ K}$) lors de la TS induite par l'impulsion laser en comparaison avec la TS thermo-induite ($237,3 \pm 0,2 \text{ K}$)

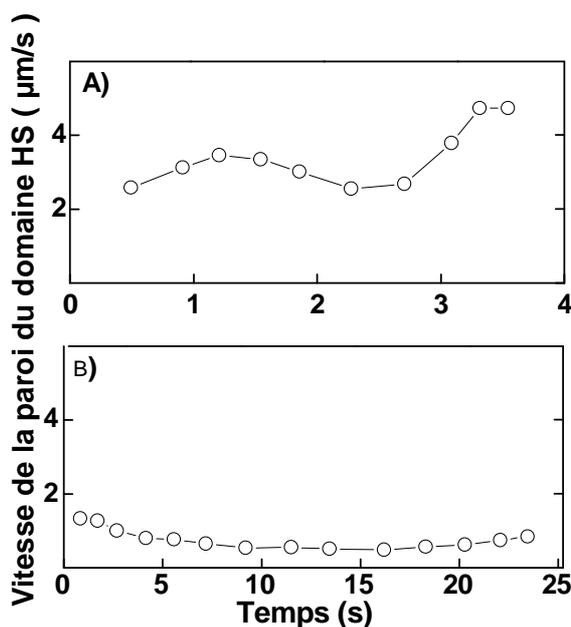


Figure 5-4 : Vitesse de déplacement de la paroi de la phase HS induite par le chauffage de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (A) et induite par l'impulsion laser ($0,1 \mu\text{j}$, 532 nm , 4ns , $1,5 \mu\text{m}$) à $236,8 \text{ K}$ (B).

De façon remarquable, quand la même impulsion laser est appliquée au milieu du cristal, à la même température ($236,8 \text{ K}$), nous observons la formation d'un domaine HS transitoire. L'impulsion laser induit la transformation d'un petit

volume du cristal de forme ellipsoïdale (Figure 5-5). Ce domaine n'est pas stable, il relaxe à la phase intermédiaire après quelques secondes. Dans la boucle d'hystérésis, l'observation de ce domaine transitoire à l'état HS est surprenante en vue de son grand volume ($\sim 10 \times 12 \times 6 \mu\text{m}^3$) et de sa longue durée de vie (~ 30 sec). La courbe de relaxation de ce domaine HS est de forme sigmoïdale (Figure 5-6) et présente une forte anisotropie directionnelle. Ce comportement d'auto-accélération est observé dans plusieurs systèmes coopératifs à transition de spin et résulte du fort couplage électron-réseau (Hauser A. , 2004).

L'effet de la température sur la durée de vie de ce domaine HS induit par l'impulsion laser au milieu de cristal a été aussi examiné. La Figure 5-5 montre des expériences effectuées à différentes températures avec une impulsion laser de même énergie (0,1 μj , 532 nm, 4ns, 1,5 μm), en excitant une même région au milieu du cristal. La durée de vie du domaine HS est inférieure à 2 s à 236,4 K comparé à une trentaine de seconde à 0,4 K plus haut. L'augmentation de la température (en s'approchant de la température de transition) entraîne une augmentation de la durée de vie du domaine HS induit par l'impulsion laser. Ce type de ralentissement de la dynamique a été rapporté dans d'autres études également (Krivokapic, Enachescu, Bronisz, & Hauser, 2008) (Watanabe, Hirori, Molnár, Bousseksou, & Tanaka, 2009).

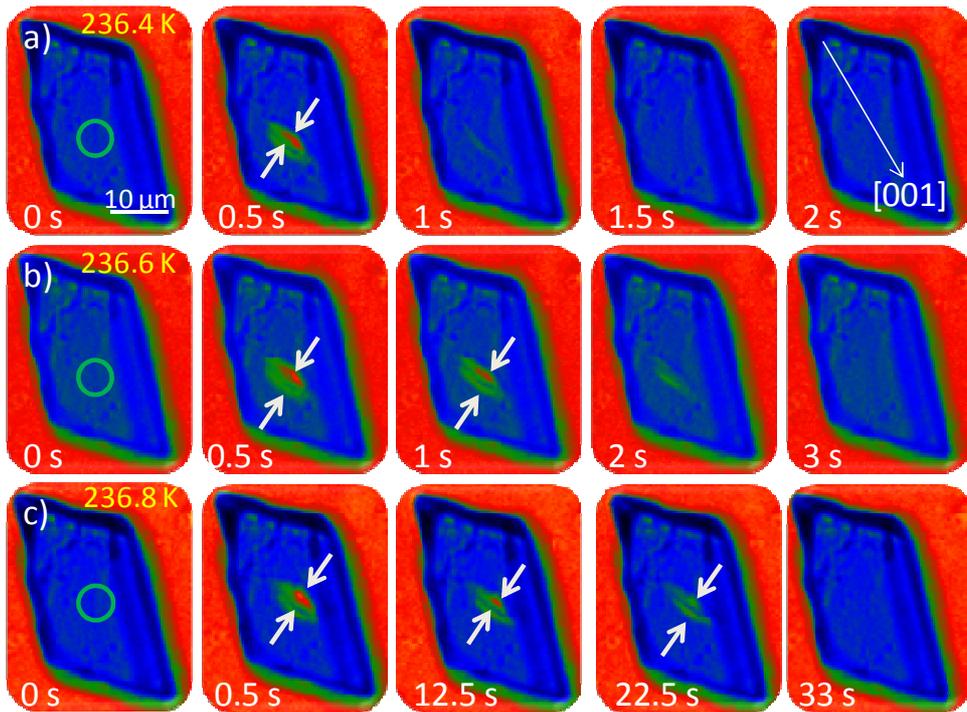


Figure 5-5 : Imagerie optique en transmission du cristal n°2 à différentes températures. (a) L'application d'une impulsion laser (0,1 μJ , 4 ns) au milieu du cristal induit la formation d'un domaine HS. Ce domaine relaxe en fonction du temps dans la phase initiale du cristal. Les flèches indiquent le sens de la relaxation. (b) et (c) Plus la température augmente plus la durée de vie du domaine augmente. Le cercle indique la zone d'application de chaque impulsion laser de rayon $R=1,5 \mu\text{m}$. La palette de couleurs indique la phase HS en rouge et la phase BS en bleue.

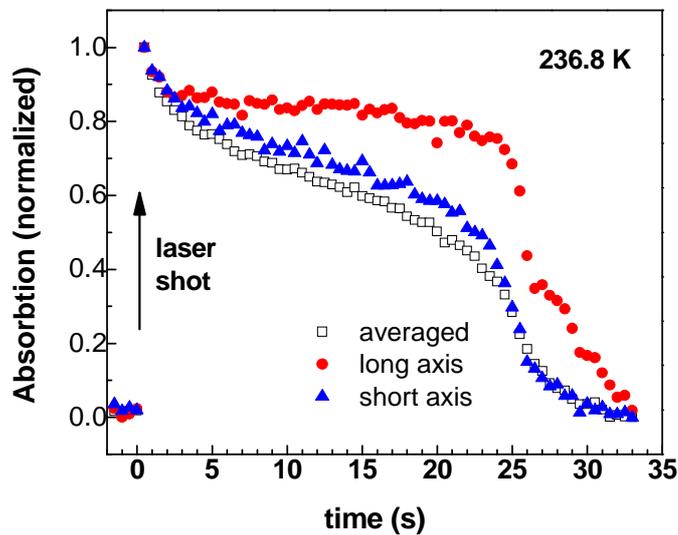


Figure 5-6 : Courbe de relaxation du domaine HS induit par l'impulsion laser au milieu du cristal n°2 à 236,8 K, montre l'anisotropie de relaxation selon le long axe (axe cristallographique c) et l'axe court du domaine HS.

Bien que le spot laser soit de forme gaussienne, les domaines HS sont systématiquement de forme ellipsoïdale, de long axe égal à $\sim 12 \mu\text{m}$ et de court axe de $\sim 6 \mu\text{m}$ (Figure 5-5). La formation d'un tel nucléus de forme allongée est prédictible par la théorie de nucléation en particulier par la fonction de forme (Nabarro, 1940), comme déjà présenté dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Cette forme ellipsoïde minimise l'énergie d'interface et l'énergie élastique. De même, l'orientation des domaines induits par l'impulsion laser n'est pas arbitraire : son long axe est parallèle à l'axe cristallographique c du cristal. La forme du domaine est parfaitement reproductible. (Bien que l'indexation de ce cristal par DRX fut impossible à cause de sa petite taille, l'apparition de macles dans la phase BS toujours perpendiculaires à l'axe c permet l'identification de ce dernier par imagerie optique).

Par ailleurs, le rapport de forme tend à augmenter durant la relaxation du domaine HS, en effet le domaine HS se rétracte plus lentement suivant son long axe (Figure 5-6).

Notons aussi que dans certains cas, il a été possible d'induire des domaines HS qui restent stable pendant (au moins) quelques heures. En général, si le domaine ne relaxe pas ou ne se propage pas dans les premières minutes qui suivent sa nucléation, il reste stable et une augmentation de la température est nécessaire pour compléter sa transition. Un exemple de ce type de comportement est donné dans la section « Propagation de la phase HS ».

5.3 Stabilité du domaine HS induit par l'impulsion laser : Considérations thermodynamiques

Les différents scénarios spatio-temporels obtenus expérimentalement peuvent être expliqués par des considérations thermodynamiques simples en utilisant le modèle de type Ising (Bousseksou, Nasser, Linares, Boukheddaden, & Varret, 1992). On assume que l'énergie du germe HS sphérique de rayon R (introduit par l'impulsion laser) est gouvernée par un hamiltonien d'Ising. L'environnement local exerce une force élastique centripète $F_{elast}^{loc}(R)$ dont

l'intensité dépend de la taille du germe, d'une façon linéaire en suivant la loi de Hook. La contrainte $\Sigma(\mathbf{R})$ générée par la matrice PI, qui entoure le germe, peut s'écrire comme :

$$\Sigma(R) = \frac{F_{elast}(R)}{4\pi R} = -\frac{k_{loc}}{4\pi R}$$

où k_{loc} est la constante élastique de l'environnement local. La contribution énergétique de cette contrainte locale s'écrit :

$$E_{\Sigma}(R) = -\Sigma(R) \times \delta V_{loc}$$

où δV_{loc} est la déformation locale associée à la formation du germe HS dans la matrice PI. Le cristal est considéré comme inhomogène (vu la distribution inhomogène des défauts microstructuraux) et peut être en première approximation divisé en des sous systèmes dans lesquels les propriétés élastiques peuvent être localement homogènes. Dans cette approche, la présence des défauts et inhomogénéités microstructurales est effectivement prise en considération comme une modification des constantes élastiques locales k_{loc} et/ou de la déformation locale δV_{loc} . Les dislocations peuvent par exemple induire une augmentation ou une diminution des contraintes élastiques locales. Néanmoins, on rappelle que notre approche est basée sur la théorie d'élasticité linéaire et que l'énergie des dislocations ne peut pas être explicitement prise en compte. Dans une équivalence complète avec le modèle d'Ising dans l'approximation du champ moyen (Bonhommeau, Molnár, Goiran, Boukheddaden, & Bousseksou, 2006) où les effets de la pression sont décrits comme une modification du gap d'énergie entre l'état HS et l'état BS, l'énergie libre f peut s'écrire:

$$f = -J_{drop}m^2 + \left[\frac{\Delta - k_B T \ln(g)}{2} + \frac{k_{loc} \delta V_{loc}}{4\pi R} \right] m + k_B T \left[\frac{1+m}{2} \ln\left(\frac{1+m}{2}\right) + \frac{1-m}{2} \ln\left(\frac{1-m}{2}\right) \right]$$

où J_{drop} correspond aux interactions moléculaires effectives entre les molécules à transition de spin dans le germe. Δ est la différence d'énergie électronique et g est le rapport de dégénérescence entre l'état HS et l'état BS. T et k_B correspondent à la température et la constante de Boltzmann, respectivement. m

est l'aimantation et constitue le paramètre d'ordre pour suivre le changement d'état de spin. En utilisant cette équation une transition de premier ordre a été simulée en utilisant les propriétés thermodynamiques connues du composé **1**: (Figure 5-7)

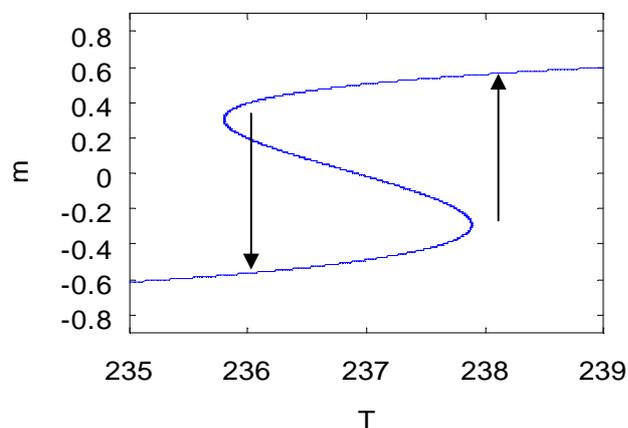


Figure 5-7 : Transition de premier ordre simulée à l'aide du modèle d'Ising. Les flèches indiquent le cycle d'hystérésis. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont $J_{\text{drop}} = 130$ K, $\Delta = 2135$ K, $g = 8200$.

La Figure 5-8 montre l'énergie libre du système incorporant le volume irradié avant et après l'irradiation par l'impulsion laser calculée en utilisant notre modèle. Avant l'application de l'impulsion laser, les molécules du cristal ont une énergie libre en forme de double puit caractéristique au phénomène de bistabilité dans la boucle d'hystérésis. La température du système est fixée à $T = 237,5$ K (dans le cycle d'hystérésis). Avant l'application de l'impulsion laser, l'énergie libre du système est telle que la phase IP est métastable et la phase HS est stable (Figure 5-8). Après l'application de l'impulsion laser un germe de rayon $R = 1 \mu\text{m}$ est converti à l'état HS et l'énergie libre est modifiée localement suivant les propriétés élastiques de l'environnement. En fonction de l'intensité des contraintes élastiques exercées sur le germe, deux cas de figures sont possibles. Pour une faible valeur de contrainte ($E_{\square} = 1,15$ K), l'énergie libre du système est faiblement modifiée et la phase HS reste stable. D'autre part, sous l'effet de fortes contraintes ($E_{\square} = 5,80$ K) le double puits de l'énergie libre est modifié. L'état HS devient localement métastable. Par conséquent, le germe de l'état HS relaxe pour retrouver l'état initial du système, en suivant un processus dynamique.

L'application de l'impulsion laser bascule les molécules de l'état PI à l'état HS à travers des processus optiques, élastiques et thermiques, etc. Il est évident que le mécanisme de la commutation n'est pas résolu par notre banc expérimental (ms). Suite à ces processus, un germe de taille finie est formé dans et autour du volume éclairé. Ce germe à l'état HS se trouve au sein d'un cristal à l'état PI, il est par conséquent déstabilisé à cause des énergies d'interface et des contraintes élastiques. Ces énergies évoluent respectivement en R^2 et R^3 . Par conséquent, pour des germes de grand volume (notre cas), on a une contribution significative des contraintes élastiques (Revzin, 1999). Les contraintes ressenties par le réseau ont pour origine le désaccord du volume des phases HS et PI, qui est de l'ordre de $\Delta V/V = 2,5\%$ pour le composé **1** (Bonnet, et al., 2008). Au cours de la transition de phase, le réseau doit donc s'accommoder à des déformations considérables, qui altèrent l'énergie des phases d'une manière inhomogène. Le germe HS induit par l'impulsion laser focalisée est donc dans une certaine mesure toujours déstabilisé. Deux scénarios sont rapportés : **si la déstabilisation est relativement faible**, la phase HS reste thermodynamiquement la phase la plus stable. Dans le modèle, ceci correspond à des faibles contraintes élastiques donc une faible valeur du produit $k_{loc} \times V_{loc}$ pour une valeur de R fixe. Dans la théorie classique de nucléation, ceci signifie que le volume du germe dépasse le volume critique et par conséquent *la phase fille (HS) se propage et la phase mère (PI) se rétracte*.

Dans d'autres cas, le germe HS est **fortement déstabilisé** par les fortes contraintes élastiques locales. Dans le modèle ceci correspond donc à une forte valeur du produit $k_{loc} \times V_{loc}$ pour une valeur de R fixe. Le double puits de l'énergie libre est fortement altéré et l'état HS devient localement métastable et l'état PI est par conséquent stable. *Le germe HS relaxe vers la PI*.

Les deux cas de figure qui concernent la propagation ou la relaxation du germe HS induit par l'impulsion laser dépendent directement de la température du cristal et des caractéristiques de l'impulsion laser. Cependant, même dans des conditions identiques on observe différents scénarios selon l'endroit où le cristal est irradié par le laser. Cette observation est donc reliée aux inhomogénéités du cristal et signifie que les barrières d'énergie entre les deux phases peuvent être localement très différentes. En particulier, les contraintes

élastiques peuvent être différentes au milieu du cristal ou plus proche des sites de nucléation « naturels ». Par conséquent, l'effet de l'impulsion laser de la zone de l'échantillon qui est irradiée et plus généralement dépend de l'échantillon étudié.

Comme déjà discuté, la transition implique une commutation photo-induite ultra-rapide (picoseconde) et puis une transition élastique (ns) et thermique (μ s). Ces étapes rapides de la dynamique de la transition sont intrinsèques à tous les matériaux à transition de spin même aux systèmes non coopératifs. Ici, nous montrons l'existence d'une quatrième étape de la dynamique de la commutation induite par une impulsion laser : il s'agit de la croissance de la nouvelle phase-qui caractérise les systèmes coopératifs. **La force motrice dans cette étape, assez lente (de l'ordre de la seconde) provient des contraintes élastiques** (Slimani, et al., 2011), mais il s'agit d'un processus complexe qui implique aussi le mouvement des dislocations ainsi que la présence de la chaleur latente (Ngan & Truskinovsky, 1999) .

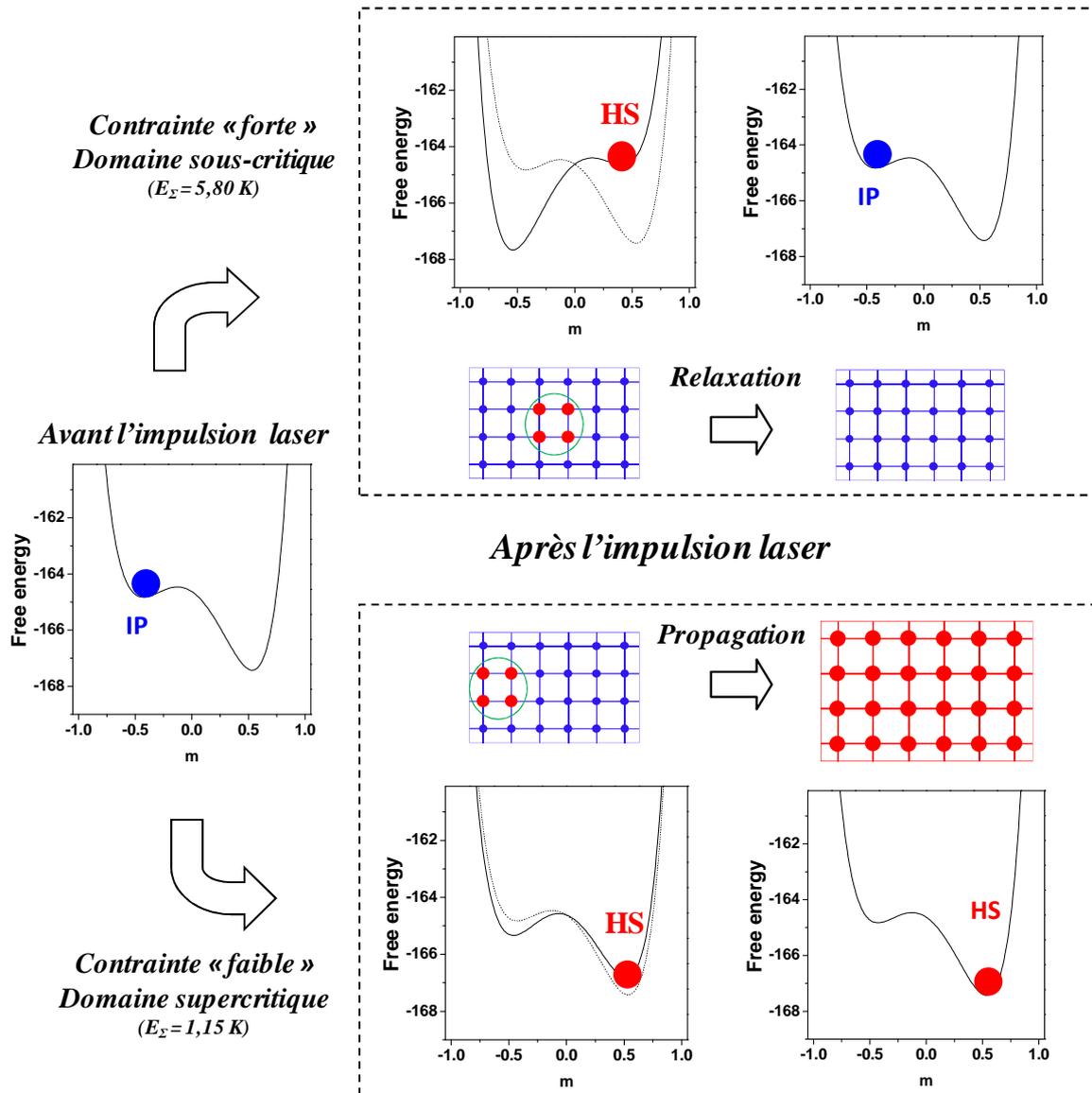


Figure 5-8 : Simulation de l'énergie libre du système avant et après l'irradiation par l'impulsion laser en utilisant le modèle de type Ising dans l'approximation du champ moyen. Le système est initialement dans l'état PI métastable. L'impulsion laser bascule le système à l'état HS et change l'énergie libre des deux phases à cause du désaccord (« misfit ») entre les deux phases cristalline HS et PI. En fonction de l'intensité des contraintes élastiques, le domaine HS peut être stable (Fig en bas) ou métastable (Fig en haut).

5.4 Evaluation du chauffage induit par une impulsion laser nanoseconde

Les impulsions laser sont considérées non seulement pour leurs effets photo-induits mais aussi comme sources de chaleur et d'onde choc de pression.

Ces différents processus coexistent suite à l'irradiation d'un matériau par une impulsion laser, mais se manifestent avec des magnitudes et des échelles temporelles différentes. La résolution temporelle de notre banc expérimental (milliseconde), ne permet pas de résoudre l'effet piézo-induit (picoseconde). Cependant, dans le but de mesurer l'élévation de la température de l'échantillon induite par l'impulsion laser, nous avons effectué des expériences d'imagerie optique en infrarouge (IR) des monocristaux éclairés avec une impulsion laser. La caméra infrarouge que nous utilisons est sensible dans la gamme spectrale de 3-5 μm (CEDIP JADE III MW) et est installée au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes à Toulouse. Nous avons effectué une série de mesures sur des cristaux du composé **1** avec des impulsions de différentes énergies. En raison de la faible sensibilité de la caméra IR à basse température, nous avons effectué l'imagerie thermique des cristaux à température ambiante. Deux cristaux sont maintenus dans le même porte échantillon à l'intérieur du cryostat (sans flux d'azote). Les deux cristaux sont éclairés homogènement, ils ressentent simultanément la même impulsion laser. Afin de mieux reproduire les expériences d'imagerie optique, un cristal a été immergé dans de l'huile minérale (Alcatel 500) utilisée pour améliorer le contact thermique, et le second a été laissé à l'air ambiant. La Figure 5-9 montre l'augmentation brusque de la température suite à l'application de l'impulsion laser. Les courbes en bleu et en noir présentent les profils de la température moyenne suite à l'application de l'impulsion laser, mesurée dans les deux monocristaux sans l'huile et avec l'huile, respectivement. La courbe en rouge de la Figure 5-9 montre l'élévation de la température mesurée dans une région (référence) vide du porte échantillon, sans cristaux. On détecte une élévation rapide de la température des cristaux d'au moins 5°C , suite à l'application d'une seule impulsion laser de densité d'énergie $\sim 40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour acquérir une image thermique, le temps d'acquisition minimale de la caméra IR que nous utilisons est égal à $375 \mu\text{s}$. La mesure de la température est alors moyennée sur cette fenêtre de temps. Par conséquent, il est possible que les températures maximales soient plus importantes.

Pour les mêmes cristaux, nous avons appliqué, successivement, des impulsions laser d'énergie entre 1 et 80 mJ cm^{-2} . On remarque qu'on peut chauffer les monocristaux du composé **1** de $\sim 16 \text{ K}$ avec d'une impulsion laser d'énergie égale

à $\sim 80 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. La dissipation de la chaleur pour chacune des impulsions est de l'ordre de la dizaine des millisecondes. Comme attendu, l'huile accélère la dissipation de la chaleur dans le cristal (courbe en noir sur la Figure 5-9). L'élévation maximale de la température varie par conséquent entre 1 et 16 K. La mesure de la température pic est importante pour bien quantifier l'effet du chauffage et pour un choix judicieux de la température de travail lors de l'étude de la dynamique de la transition de spin induite par l'impulsion laser. Bien que les mesures de thermométrie IR soient effectuées à température ambiante, l'information importante que nous retenons de cette mesure concerne le temps de dissipation de la chaleur induite par l'impulsion laser. **On mesure une durée de moins de 100 ms nécessaire au cristal pour dissiper totalement la chaleur induite par l'impulsion laser (532 nm, 4 ns).**

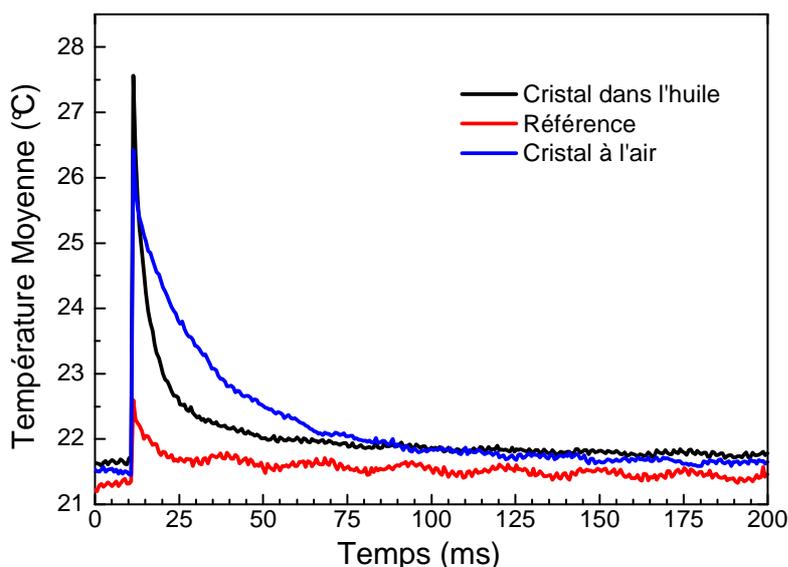


Figure 5-9 : Mesures résolues en temps de thermométrie Infrarouge d'un monocristal du composé 1 suite à l'application d'une impulsion laser (40 mJ cm^{-2} , 532 nm, 4 ns). Pour un cristal maintenu à l'air ambiant (courbe bleu) ou dans l'huile minérale (courbe noir) et pour une zone de référence, sans cristal (courbe rouge).

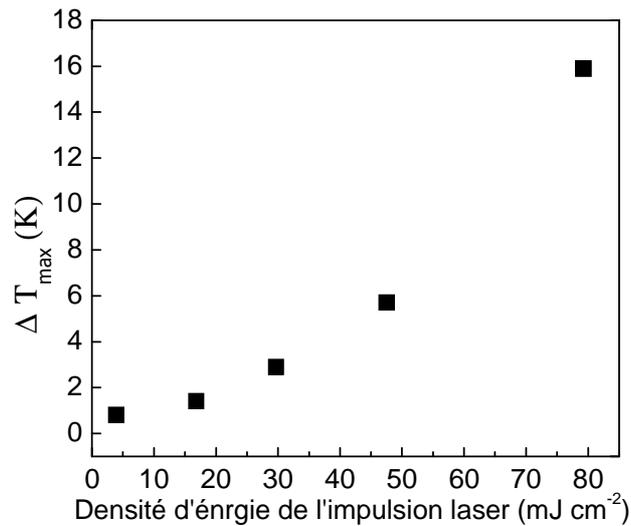


Figure 5-10 : L'élévation maximale de la température (ΔT_{\max}) d'un monocristal du composé 1 (imprégné dans l'huile minérale) en fonction de la densité d'énergie de l'impulsion laser

Néanmoins, deux différences importantes sont à distinguer entre les deux expériences d'imagerie optique de la dynamique spatio-temporelle de la TS induite par une impulsion laser focalisée et l'imagerie IR. Premièrement, il a été impossible pour les mesures de thermométrie IR d'adapter une excitation focalisée ($r = 1,5 \mu\text{m}$). Par conséquent, la totalité du cristal a été irradiée avec un large spot laser ($r = 1,5 \text{mm}$). En outre, les mesures de thermométrie IR ont été effectuées sur des cristaux à température ambiante à cause de la limitation de la sensibilité de la caméra IR.

Toutefois, nous pouvons tirer deux conclusions importantes. Premièrement, **l'échauffement induit par le laser peut être la contribution majeure dans la formation du domaine HS**, puisque l'impulsion laser focalisée possède une densité d'énergie élevée qui pourrait induire à une élévation importante de la température. Deuxièmement, **le temps de dissipation de la chaleur (ms) est beaucoup plus rapide que la croissance ou la relaxation (s) du domaine HS** induit par l'impulsion laser. Cette mesure confirme donc que le mécanisme du déplacement de la paroi des domaines n'est pas gouverné par le chauffage (ou le refroidissement) du cristal.

5.5 Effet de la puissance de l'impulsion laser

Les différentes expériences effectuées par les impulsions laser de $0,1 \mu\text{J}$ au milieu du cristal n°2 précédemment présentées ont révélé la formation d'un

domaine HS confiné dans le cristal en PI. La propagation de ce domaine HS n'a pu être obtenue que par des impulsions laser de hautes énergies c'est-à-dire proche du seuil de dommage du cristal. La Figure 5-11 montre l'induction d'une micro-ablation (carré noir) dans le cristal n°2 suivie par la transition des zones proches à l'état HS. Ensuite, la phase HS se propage dans tout le cristal en moins de 5 secondes. Les effets des contraintes élastiques locales exercées par le cristal à la phase intermédiaire pour déstabiliser le domaine HS sont négligeables par rapport aux effets induits par l'impulsion hautement énergétique. D'une part, la micro-ablation change localement les contraintes élastiques au milieu du cristal n°2. D'autre part, l'impulsion hautement énergétique implique une élévation locale très importante de la température. La diffusion de la température dans le cristal induit alors la transition des zones non irradiées par le laser à l'état HS. Le domaine HS étant de taille conséquente, et l'état HS étant stable, ce domaine va se propager dans tout le cristal.

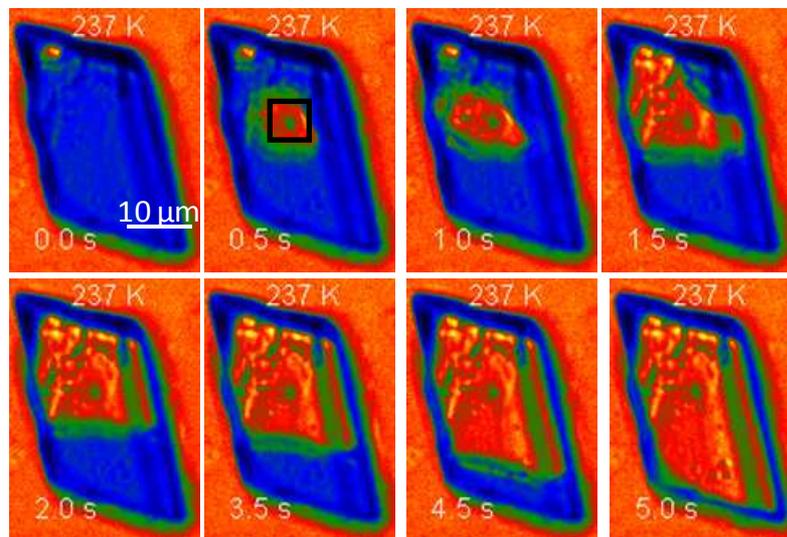


Figure 5-11 : Imagerie optique en transmission du cristal n°2 suite à l'injection d'une impulsion laser d'énergie supérieure au seuil de dommage à 237,0 K (PI). L'impulsion induit localement une micro-ablation et ainsi que la conversion de tout le cristal à l'état HS.

L'effet de la puissance de l'impulsion laser sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin a été étudié sur un second cristal. La Figure 5-12 montre l'effet de deux impulsions laser de puissances différentes (0,25 et

0.5 μJ) sur le cristal n°8 à 237,0 K (à 0,6 K de sa température de transition). Une impulsion laser d'énergie 0.25 μJ focalisée dans le cristal induit la formation d'un domaine à l'état HS. Ce domaine HS est instable, il relaxe rapidement à l'état PI. A la même température, une impulsion laser de puissance supérieure (0,5 μJ) induit la formation d'un domaine HS qui croit progressivement et se propage dans tout le cristal. Il a été donc possible de vaincre les contraintes élastiques locales par une simple augmentation de la puissance de l'impulsion sans modification irréversible de la surface de l'échantillon par une micro-ablation. Les deux domaines sont de forme ellipsoïdale, et leurs évolutions (propagation ou relaxation) sont anisotropes.

Pour récapituler, ces expériences montrent donc la récurrence des phénomènes de relaxation et de propagation (auto-amplification) des domaines HS dans les monocristaux du composé 1. En outre, elles mettent en évidence l'effet de la puissance de l'impulsion laser sur la stabilité du domaine HS.

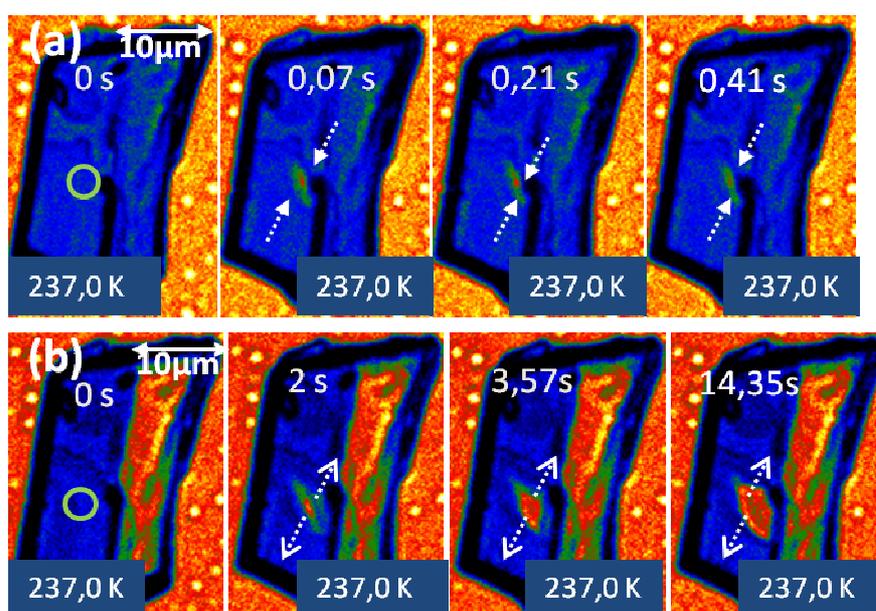


Figure 5-12 : Imagerie optique en transmission du cristal n°8 à 237,0 K. (a) L'application d'une impulsion laser (0,25 μJ , 4 ns) induit un domaine HS qui relaxe à la PI. (b) L'application d'une impulsion laser (0,5 μJ , 4 ns) induit un domaine HS qui se propage dans le cristal.

5.6 Excitation multi-domaines : interactions entre les domaines de spin

Dans cette section, nous présentons la dynamique spatio-temporelle de deux domaines de spin HS, induits par deux impulsions laser identiques et situés relativement proches l'un par rapport à l'autre, au sein du cristal n°2.

A 237,2 K, très proche de la température de transition, la phase HS a déjà nucléé en bas à droite du cristal n°2 (Figure 5-13). Nous avons appliqué une impulsion laser légèrement défocalisée ($0,1 \mu\text{J}$, $r=4 \mu\text{m}$) au sein du cristal n°2, le site d'éclairement est montré par un cercle vert sur la Figure 5-13. On transforme alors un domaine à l'état HS. Remarquablement, pour un temps d'observation d'environ 4 min, ce domaine HS reste stable (Figure 5-13). Le domaine HS présente une *anisotropie moins importante*, par rapport au domaine HS induit par les impulsions focalisées ($0,1 \mu\text{J}$, $r=1,5 \mu\text{m}$). Néanmoins, on peut remarquer une légère orientation de son long axe parallèlement à l'axe *c* du cristal. Cette forme plus proche à d'un domaine sphérique est probablement plus stabilisée par rapport à une forme de domaine ellipsoïdale. Ce cas de figure (domaine stable) est différent des précédents scénarios de relaxation ou de propagation observés dans le cristal n°2.

Nous attribuons la stabilisation du domaine HS au milieu du cristal (à 237,2 K) à plusieurs origines. Premièrement, à un *effet d'hystérésis* vu qu'à cette température de travail, le système est dans la zone de bistabilité. Une seconde explication possible de la stabilisation est *la présence de molécules à l'état HS sur le site de nucléation naturel*, qui donne naissance à des interactions élastiques de longue portée avec le domaine HS (induit par l'impulsion laser) et augmente donc sa durée de vie. D'autre part, la surface du cristal a été antérieurement modifiée par une *micro-ablation* montrée par un carré noir sur la Figure 5-13 qui pourrait modifier les contraintes locales. A cette température, l'état HS est l'état le plus stable, le phénomène de nucléation et croissance de la phase HS est par conséquent favorisé. *Localement les contraintes élastiques sont faibles* donc le domaine HS n'est pas fortement déstabilisé. Les contraintes élastiques locales de la matrice sont insuffisantes pour diminuer la barrière énergétique entre les deux puits de potentiel et induire la relaxation du domaine

HS. L'association de ces effets explique l'équilibre entre les deux phases HS et PI et la stabilisation de la paroi du domaine HS induit par l'impulsion laser.

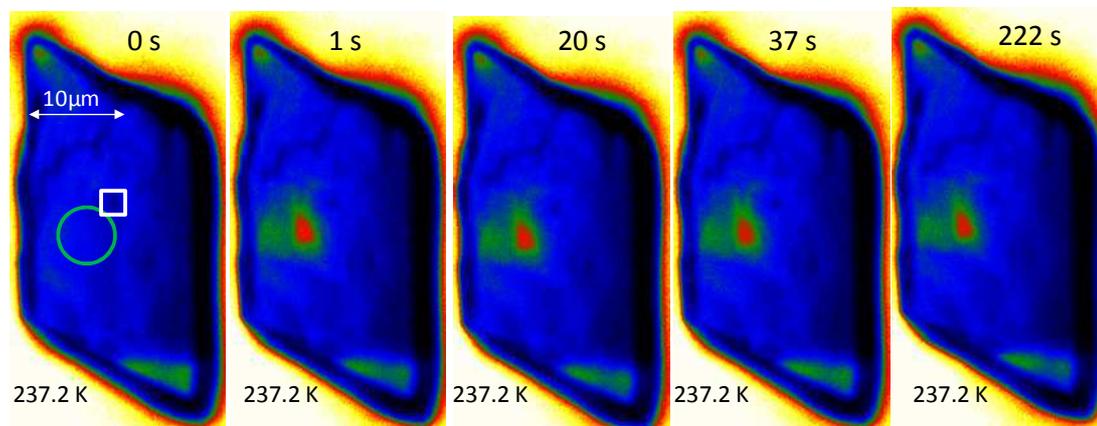


Figure 5-13 : Imagerie avec polariseurs croisés, du cristal n°2 à 237,2 K, montre un domaine HS stable dans un cristal initialement en phase intermédiaire, induit avec une impulsion laser (0,1 μ J, $r = 4 \mu$ m) légèrement défocalisée (indiquée par un cercle). Un défaut microstructural (micro-ablation) est montré par le carré blanc.

Ensuite, une deuxième impulsion laser de même énergie (0,1 μ J, $r = 4 \mu$ m) est appliquée à droite du domaine HS (Figure 5-14). L'impulsion donne naissance à un second domaine à l'état HS. La structure des domaines HS injectés est pratiquement stable sur ~ 5 h. Par contre, suite à l'application de l'impulsion laser, on détecte une activation du site de nucléation « naturel » qui présente déjà des molécules à l'état HS à 237,2 K. Par conséquent, des interactions ont lieu entre le domaine HS induit par le laser et le site de nucléation HS « naturel » (Figure 5-14). Les deux sites HS croissent l'un vers l'autre et fusionnent pour former un seul domaine HS. Étonnamment, le premier domaine HS induit par la première impulsion laser est très peu affecté par l'induction du second domaine HS, bien qu'ils soient géométriquement proches. Tardivement, la phase HS se propage lentement dans la direction de ce premier domaine HS, suivant l'axe court du cristal (Figure 5-14).

Une proposition d'explication de la non communication des domaines HS induits par le laser est la suivante : Le domaine HS stable induit par la première impulsion laser, crée un champ de contraintes locales du au désaccord des paramètres de mailles cristallographiques des deux phases HS et PI. Lors de l'induction du second domaine HS, celui-ci induit à son tour son propre champ de

contraintes. Il est possible que ces deux champs de contraintes se recouvrent et empêchent initialement la fusion des deux domaines.

Nous avons effectué une imagerie du système pendant 5h. On observe une claire coexistence des deux phases intermédiaire et haut spin. Le domaine HS résultant des deux impulsions laser a une taille supérieure à la moitié du cristal n°2 ($10 \times 12 \times 20 \mu\text{m}^3$). Le front du domaine coïncide avec le plan contenant le site de la micro-ablation qui peut donc jouer un rôle dans la stabilisation des domaines. Cette structure stable des domaines a été aussi démontrée par cartographie Raman lors de la transition thermo-induite des monocristaux du composé **1** (voir chapitre **3**).

En récapitulatif, cette expérience d'excitation de multi-domaine confirme **le rôle de la température et des défauts microstructuraux** dans la stabilisation de domaine HS induit par l'impulsion laser et met en évidence **l'existence d'interactions de longues portées** entre les domaines à l'état HS. Tous les paramètres contrôlant ces interactions ne sont pas clairement identifiables. Néanmoins, on pense que la présence des molécules dans le même état de spin n'est pas le seul critère favorisant ce type d'interactions. Apparemment, il existe des directions privilégiées de la propagation des domaines.

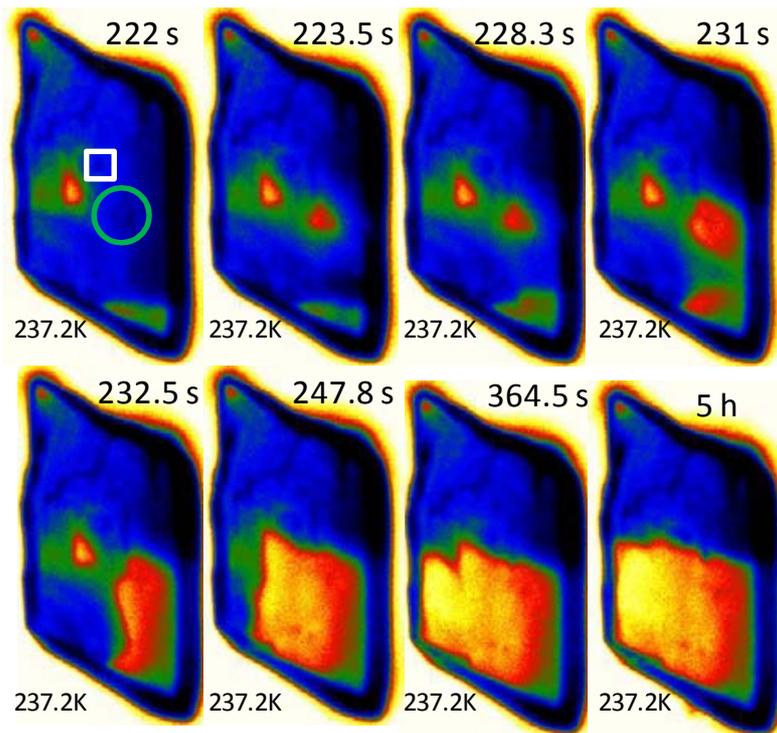


Figure 5-14 : Imagerie en polarisation croisée de la lumière, du cristal n°2 à 237,2 K, montre la formation d'un second domaine HS suite à l'application d'une deuxième impulsion laser à droite du premier domaine HS (indiqué par un cercle). La formation de ce domaine induit la transition de la moitié du cristal vers la phase HS. Un défaut microstructural (micro-ablation) est montré par le carré blanc.

5.7 Temps d'incubation

La transition du volume éclairé à l'état HS par l'impulsion laser est très rapide et n'est malheureusement pas résolue par notre banc expérimental (de résolution temporelle ms), néanmoins comme montré dans ce chapitre, les processus de propagation ou de relaxation peuvent être parfaitement suivis spatialement et temporellement. Cependant, un autre phénomène a pu être mis en évidence par imagerie optique. Dans certains cristaux nous avons mesuré un temps d'incubation spectaculaire qui sépare l'étape de la nucléation du domaine HS (induite par l'impulsion) de la transformation du cristal. Suite à la perturbation du cristal par l'injection du domaine HS, la paroi des domaines reste figée pendant un certain temps. Ce temps est reproductible dans un même cristal. Un exemple est montré dans le cristal n°9 (Figure 5-15). Une partie du cristal transite à l'état HS suite à un éclairage en bas du cristal avec une impulsion défocalisée (0,3 μ J, $r= 10 \mu$ m) (Figure 5-16). La zone irradiée ne transite pas complètement en profondeur, environ 40 % est transformée à l'état HS. Pendant

12 secondes, depuis la transformation de la zone en HS, la distribution de l'état de spin dans le cristal évolue très peu. Ensuite, une nucléation de la phase HS s'effectue en bas à gauche du cristal. Ce site n'est pas le site « naturel » de nucléation lors de la transition thermique de ce cristal. La phase HS se propage ensuite dans tout le cristal à $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, puis on remarque un blocage de la paroi à ~ 14 s après l'impulsion laser au même endroit où le domaine initialement transformé s'était arrêté. Cette zone présente clairement des inhomogénéités structurales. Après son déblocage, la phase HS se déplace avec une seule paroi, vers le haut du cristal. La partie à droite du cristal (Figure 5-15) reste quant à elle dans la phase intermédiaire même après un long temps d'attente. Initialement, cette partie du cristal n'a pas la même transmission optique que le reste du cristal. Les deux parties du cristal sont probablement reliées par un joint de grain. Nous présentons la dépendance temporelle de la transmission optique de 3 zones du cristal dans la Figure 5-16. Les courbes cinétiques locales révèlent clairement que durant ce temps d'incubation, la transmission n'est pas toute à fait constante, mais elle augmente légèrement (Figure 5-16). Il est à noter que les images en transmission optique du cristal pendant les quatre premières secondes sont difficiles à résoudre à cause de l'effet de défocalisation lors de l'induction du spot laser plus large que $1,5 \mu\text{m}$ (ces données sont omises de la Figure 5-16).

On pourrait penser que la nucléation qui suit le temps d'incubation, est due à des fluctuations dans le contrôle de la température de l'échantillon et non pas à une évolution intrinsèque du système à transition de spin. Cependant, cette hypothèse a pu être écartée car il a été possible de reproduire la même expérience plusieurs fois et des temps d'incubation similaires ont été mesurés. Vu que l'échelle du temps de l'incubation est de l'ordre de la dizaine de la seconde, ce phénomène n'est pas dû à la diffusion thermique, mais probablement à une **relaxation des contraintes élastiques**.

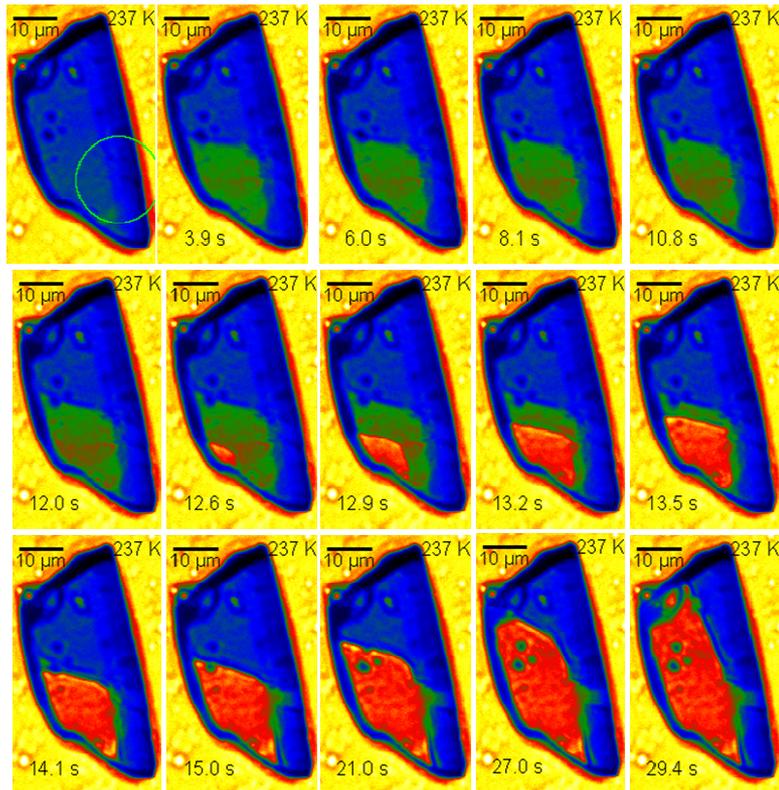


Figure 5-15 : Mise en évidence d'un temps d'incubation par imagerie optique en transmission du cristal n°9 à 237,0 K après une impulsion laser (0,3 μJ, 4 ns, 532 nm, r=10 μm) indiquée par le cercle vert de rayon R=10 μm. La palette de couleurs indique la phase HS en rouge et la phase BS en bleu.

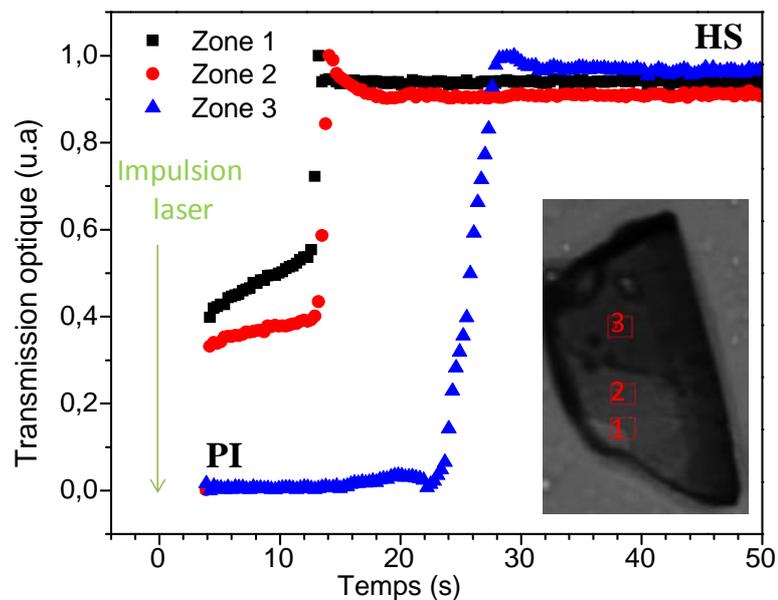


Figure 5-16 : Mise en évidence d'un temps d'incubation (>8 s) durant la transition de spin induite par une impulsion laser dans le cristal n°9. Variation de la transmission optique du cristal en fonction du temps à 3 endroits montrés sur l'encart.

5.8 Propagation de la phase HS

Nous avons vu qu'il est possible d'induire par une impulsion laser, des domaines HS qui restent stables, sous certaines conditions de travail. Cette modification locale de l'état de spin en HS dans un cristal en PI peut être donc considéré comme « un défaut » de l'état de spin. Ce type de défaut est considéré *réversible* car aucune modification permanente n'est effectuée dans les propriétés du cristal. L'état de surface des échantillons n'est pas altéré contrairement à la micro-ablation qui est considéré comme un défaut irréversible.

Le cristal PI incorporant un domaine HS étant dans un état métastable, une augmentation de la température est nécessaire pour compléter la transition de spin de tout le système. Un exemple est montré dans la Figure 5-17. Deux impulsions laser focalisées successives ont été appliquées au cristal n°9 initialement à la phase intermédiaire, à 237,0 K. Les impulsions ont transformé localement le cristal à l'état HS. Le domaine HS induit par l'impulsion laser reste stable pendant un temps d'observation d'une heure. Par la suite, lorsqu'on chauffe de cristal de 237,0 à 238,2 K avec une vitesse de $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, le domaine HS se propage progressivement dans le cristal. La même expérience de chauffage (de 237,0 à 238,2 K) a été effectuée sans l'application des impulsions laser. Dans ce cas, la nucléation de la phase HS est réalisée au bord à gauche du cristal à 237,15 K et se propage unidirectionnellement. Les deux expériences ont été répétées plusieurs fois et ces observations sont très bien reproductibles. En présence du domaine HS induit par les impulsions laser, on remarque que le site de nucléation « naturel » n'est pas activé, c'est le domaine HS induit par l'impulsion qui continue à croître.

L'injection des domaines HS micrométriques par les impulsions laser offre une possibilité de contrôle de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin. En effet, le site de nucléation de la phase HS est choisi par l'expérimentateur. Il peut ainsi favoriser la propagation de la phase HS à partir de ce site. Il est aussi possible de déclencher un phénomène de multi-nucléation en irradiant différentes zones du cristal.

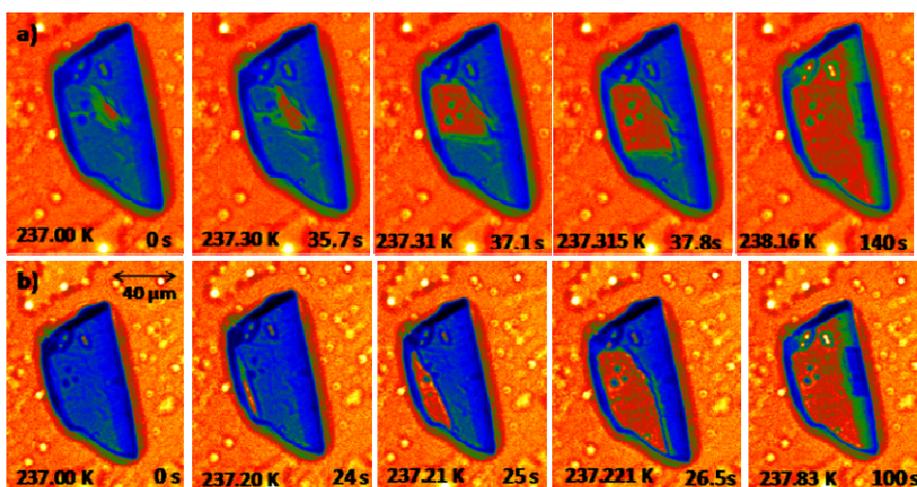


Figure 5-17 : Microscopie optique en transmission du cristal n°9, lors d'un chauffage avec $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ avec (a) ou sans (b), introduction préalable d'un domaine HS par le laser.

5.9 Etude de la branche descendante

La transition inverse HS→PI induite dans les monocristaux du composé **1** par une impulsion laser, a été l'objet de nombreuses expériences au cours de ce travail. Les expériences ont été effectuées à différentes températures au pied de la branche descendante, avec des impulsions focalisées de puissance allant du nJ au µJ dans un grand nombre de cristaux, mais la transition HS→PI induite par une seule impulsion laser n'a pas été détectée en imagerie optique de résolution milliseconde. De même, nous avons employé le mode multi-coup (1-15 Hz) en excitant la même zone du cristal par un nombre d'impulsions successives. Par ailleurs, l'excitation a été appliquée sur différents sites dans des monocristaux à l'état HS et au niveau de la paroi du domaine PI déjà nucléée lors du refroidissement, mais aucune propagation résultante n'a pu être obtenue.

Il est à signaler que la transition HS→PI a été observée dans le cristal n°2, 3 min après l'application d'une succession d'impulsions. L'excitation a été effectuée sur le site de nucléation « naturel » avec (0,1 µJ, $r = 4 \mu\text{m}$, 532 nm, 4 ns) à 231,2 K (à 0,5 K de la température de nucléation de la PI). La phase intermédiaire apparaît suite à l'éclairement, sur le site de nucléation « naturel » et se propage dans tout le cristal avec une vitesse moyenne assez faible $\sim 2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 5-18). Cependant, la reproduction de ce résultat n'a pas été possible.

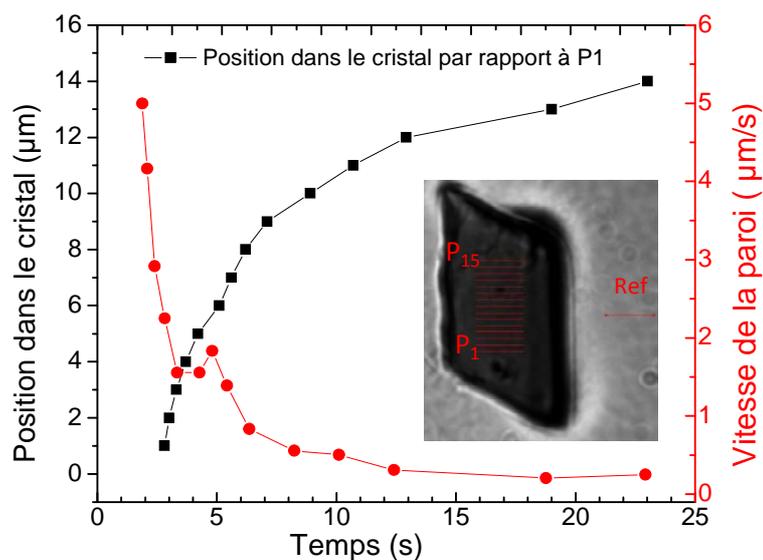


Figure 5-18 : Position et vitesse de propagation de paroi de la PI lors de la transition HS→PI obtenue après 3 min de l'application d'une succession d'impulsions localisées en bas du cristal, sur le site de nucléation « naturel » avec (0,1 µJ, r = 4µm, 532 nm, 4 ns) à 231,2 K (à 0,5 K de la température de nucléation de la PI).

Bien évidemment, un effet thermo-induit par l'impulsion favorise l'état HS et empêche l'apparition de la PI. Les effets photo- et thermo- induits par l'impulsion laser sont donc en compétition dans la branche descendante de l'hystérésis. Il est possible que localement la transition HS→ PI soit transitoire et que sa détection ait été limitée par la résolution de notre banc expérimental.

Nous avons effectué des expériences complémentaires par spectroscopie Raman, pour vérifier l'effet d'une impulsion laser sur la transition HS→ PI, dans des monocristaux du composé **1**. Ces expériences montrent une transformation très partielle à l'état PI suite à un éclairage globale des monocristaux par l'impulsion laser (r=1,5 mm). On rappelle que les modes CN des ligands thiocyanate sont très sensibles à l'état de spin dans le composé **1**. En effet, la phase HS est caractérisée par la présence d'un seul pic à 2096 cm⁻¹. Quand le système bascule à la phase intermédiaire l'intensité de ce pic diminue et un second pic très intense apparaît à 2138 cm⁻¹. Ces deux pics sont caractéristiques de la phase intermédiaire (2/3 HS et 1/3 BS). La Figure 5-19 montre un exemple de spectres Raman avant et après l'irradiation globale d'un monocristal du

composé **1** par une impulsion laser (3 mJ, $r = 1,5$ mm, 532 nm, 4 ns) à 232 K, cette température est écartée de la température de transition de ce cristal par à 0,5 K. A cette température, la phase PI a déjà nucléée (courbe noir, Figure 5-19), ceci est confirmé par la présence du pic centré à 2138 cm^{-1} . Après l'irradiation globale du cristal par l'impulsion laser nanoseconde, on observe une légère diminution de l'intensité du pic centré à 2096 cm^{-1} et une légère augmentation de l'intensité du pic centré à 2096 cm^{-1} , le système évolue vers une transition complète à la PI.

Pour résumer sur la transition inverse HS \rightarrow PI ; il a été malheureusement impossible de déclencher cette transition à l'aide d'une impulsion laser dans les monocristaux du composé **1**. Ceci est peut-être du à une transformation rapide induisant à un nucléus de la PI instable et donc de taille sous-critique. Cependant, une résolution temporelle plus importante est nécessaire pour vérifier cette hypothèse. Nous pensons qu'une éventuelle propagation de la PI induite par l'impulsion laser dans les monocristaux du composé **1** devrait être gouvernée par un ensemble de paramètres (photo-commutation, chauffage laser, contraintes élastiques,..) antagonistes et donc difficilement contrôlables. Enfin, les expériences en spectroscopie Raman nous encouragent d'étudier davantage l'effet d'une excitation globale pour l'étude de la transition inverse HS \rightarrow PI, induite par une impulsion laser.

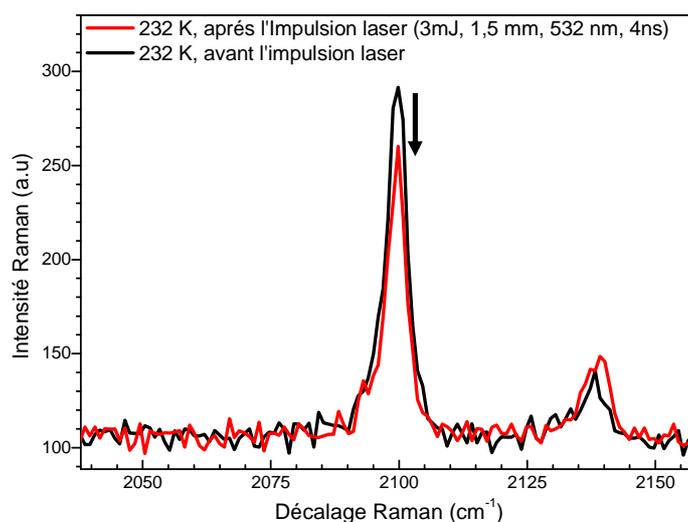


Figure 5-19 : Spectres Raman d'un monocristal du composé **1** avant et après l'application d'une impulsion laser (3mJ, 1,5 mm, 532 nm, 4ns) à 232 K en mode refroidissement (à 0,5 K de la température de transition).

5.10 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons examiné la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par une impulsion laser focalisée dans les monocristaux du composé **1** à travers une imagerie optique résolue en temps (ms). Par rapport, aux études antérieures du phénomène de la PIPT (Transition de Phase Photo-Induite), nous apportons deux originalités dans l'étude de la dynamique de la transition de phase : premièrement, l'excitation est effectuée dans un petit volume du cristal grâce à une impulsion laser focalisée. Deuxièmement, le changement de phase détecté n'est pas moyenné sur tout le cristal par un détecteur ponctuel ou spectroscopique, mais il est imagé par un détecteur matriciel (caméra CCD).

L'analyse de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par une impulsion focalisée révèle une nouvelle facette de la dynamique de la TS. Nous avons montré qu'une impulsion localisée peut amorcer la transition dans un cristal de taille micrométrique *via* un mécanisme de nucléation-croissance. Un phénomène d'auto amplification est alors clairement mis en évidence dans le composé à transition de spin étudié. Généralement, il est plus facile d'induire cette transition, en excitant des sites bien spécifiques tels que les bords des cristaux et les sites de nucléation « naturels ». D'autre part, nous avons imagé, pour la première fois, des domaines de spin transitoires de taille sous-critique. Ces domaines ont une longue durée de vie, de plusieurs secondes, et des tailles micrométriques conséquentes. Nous avons proposé une approche thermodynamique, qui examine l'effet des contraintes élastiques locales exercées par le cristal à l'état PI sur le domaine HS, induit localement par l'impulsion focalisée. En particulier, nous avons montré que, si les contraintes élastiques locales sont faibles, le domaine HS est faiblement perturbé et se propage donc dans tout le cristal. Un second cas de figure est aussi envisageable : si le germe HS subit des fortes contraintes locales, l'énergie libre du système est fortement altérée et l'état HS devient localement métastable. Nous observons alors une relaxation du domaine HS vers la PI qui donne lieu à des domaines de spin transitoires.

Ces études devront nous conduire à des résultats clefs dans la perspective de la réalisation des systèmes photo-commutables à très fort rendement grâce aux effets coopératifs intrinsèques de ces matériaux. En effet, la dynamique de la propagation de la paroi des domaines HS induits par l'impulsion laser dans les monocristaux du composé **1** est remarquablement lente. D'autre part, il a été malheureusement impossible de résoudre par nos expériences d'imagerie optique l'étape de la nucléation très rapide, (<10 ms) mais nous avons montré que *le chauffage induit par l'impulsion laser peut (au moins partiellement) expliquer cette étape de commutation du domaine HS initial*. Par ailleurs, les mesures d'imagerie infrarouge ont montré que la dissipation de la chaleur est effectuée à une échelle de l'ordre de la milliseconde (<100 ms). Ceci signifie que, contrairement à la nucléation, la propagation de la phase HS n'est pas due à l'échauffement par l'impulsion laser, elle est plutôt un phénomène coopératif intrinsèque du composé. *La dynamique de la paroi des domaines induit par le laser est gouvernée par le mouvement des dislocations et par l'absorption de la chaleur latente*. Nous rapportons aussi la présence d'un temps d'incubation attribué à l'accumulation des contraintes aux niveaux des parois des domaines.

L'excitation en multi-sites a permis de mettre en évidence des interactions de longues portées et des directions privilégiées de la propagation des domaines. Ces directions sont vraisemblablement contrôlées par les champs de contraintes dans le matériau.

Nous avons aussi présenté un second moyen de contrôle de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin, outre que les micro-ablations, se basant sur des défauts réversibles qui peuvent « s'écrire » par la lumière et « s'effacer » par la température.

Ce travail révèle pour la première fois, la faisabilité d'une expérience pompe-sonde ultra-rapide à l'intérieur de la boucle d'hystérésis, il serait intéressant d'examiner le rôle du rapport du volume excité/volume du cristal sur la stabilité du domaine induit par l'impulsion. Les interactions du domaine induit par le laser avec les bords du cristal et les différentes inhomogénéités présentes dans le cristal sont intéressantes à analyser afin de pouvoir contrôler le processus de la nucléation et croissance dans ces matériaux. Cette étude est

possible en analysant les interactions entre les défauts réversibles (domaines HS) et irréversibles (micro-ablations) dans un même système. De même, la reproductibilité de la dynamique spatio-temporelle induite par l'impulsion laser ouvre des perspectives pour l'ingénierie des matériaux à transition de spin. Ces études montrent que le déplacement de la paroi des domaines de spin contrôlé par les contraintes est une étape lente mais efficace dans la transition de spin.

Une autre perspective consiste à limiter la taille du spot d'excitation à quelques dizaines de nanomètres à l'aide d'une excitation en champ proche optique par une pointe SNOM. De plus, la détection du changement d'état de spin pourrait être effectuée en champ proche comme en champ lointain.

6 Conclusions Générales et Perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite soit par la température ou bien par une impulsion laser. Les conclusions de ce travail de thèse peuvent être résumées en trois points principaux :

1- La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température

Dans un premier temps, la dynamique spatio-temporelle a été caractérisée par imagerie optique et par micro-spectroscopie Raman dans des monocristaux du composé $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (composé **1**) et du composé $[\text{Fe}(\text{meta}'\text{-Me}_2\text{-bapbpy})(\text{NCS})_2]$ (composé **2**) qui sont deux matériaux à transition de spin fortement et faiblement coopératifs, respectivement.

La spectroscopie et l'imagerie directe des domaines de spin ont été rapportées, pour la première fois, dans un composé coopératif à transition de spin. Dans certaines conditions, la structure de domaines dans le composé **1** est stable pour un temps d'observation de plusieurs heures. Nous confirmons que le processus de nucléation des domaines de spin dans le composé **1** est favorisé par les interfaces (les bords des cristaux et autres défauts microstructuraux). Par contre dans le composé présentant une transition de spin graduelle (composé **2**) aucune séparation de phase n'a pu être détectée. Au regard de la théorie classique de nucléation, ces résultats sont attendus. Nous en apportons ainsi une preuve expérimentale pour les composés à transition de spin.

En revanche, l'analyse locale et détaillée de la vitesse de la paroi des domaines dans le composé **1** nous a permis de rapporter une vitesse de propagation très lente de l'ordre du micromètre par seconde. Cette dynamique de propagation, nous conduit à suggérer que le déplacement de la paroi des domaines dans un monocristal du composé **1** est conditionné par un mécanisme d'accumulation et relaxation des contraintes. La séparation des deux phases de spin crée des distorsions locales considérables, qui se propagent dans le cristal lors de l'avancement de la paroi.

Comparée à d'autres techniques de caractérisation, la microscopie optique permet de détecter quantitativement la fraction de spin, les températures de transition et la forme de la boucle d'hystérésis d'un objet unique sans moyenniser les propriétés sur un ensemble de monocristaux ou de particules. Nous avons ainsi relevé que la dynamique de la transition de spin peut considérablement varier d'un monocristal à un autre. Cette observation est directement liée aux propriétés intrinsèques des cristaux, telles que les propriétés structurales et élastiques (contraintes, défauts microstructuraux, etc.).

Ce travail a aussi révélé une propagation en sens opposés de la phase HS et PI, qui est expliquée par la présence de molécules résiduelles ou d'un gradient de température dans les monocristaux. Par ailleurs, une dynamique plus rapide a été détectée pour les branches ascendantes des deux boucles d'hystérésis ; ce phénomène a été attribué à l'activation thermique de la mobilité des parois de domaines. Enfin, nous expliquons le processus de la multi-nucléation de la phase BS par l'existence de fortes contraintes locales résultantes de la présence de macles.

En termes de perspectives à court terme pour cette partie, il est intéressant de détecter les molécules résiduelles par spectroscopie Raman, afin de conclure sur l'origine de la réversibilité spatiale de la transition de spin dans les monocristaux du composé 1. La distribution de l'état de spin dans la paroi des domaines reste à ce jour très peu explorée. Des mesures spectroscopiques avec une résolution spatiale optimisée en permettraient d'extraire des informations uniques concernant la distribution spatiale des champs de contraintes au voisinage des parois de domaines de spin. De plus, des expériences en holographie optique et/ou en microscopie confocale pourraient nous fournir des informations intéressantes sur la séparation des phases en 3D.

En outre, il serait intéressant d'étudier l'effet de la *géométrie du cristal* sur le nombre et la forme des domaines de spin. Cette étude serait conditionnée par la synthèse de cristaux de bonne qualité cristallographique et de différentes géométries (aiguille, hexagonale..).

La stabilité de la structure des domaines montre la faisabilité d'une étude en microscopie optique des *cycles mineurs* dans les boucles d'hystérésis d'un

monocristal du composé **1**. Ces expériences pourraient donner des indications sur la nature des interactions entre les domaines de spin.

Ce travail a permis la caractérisation de la dynamique de la transition de spin dans des matériaux massifs. Par ailleurs, la micro- et la nano-structuration de ces composés en couches minces qui conservent le phénomène de la transition de spin a été déjà démontrée (Cobo, Molnár, Real, & Bousseksou, 2006). On peut commencer à étudier la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin dans des *couches minces de matériaux à transition de spin* tels que le $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_2$ et $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$. Des études systématiques de la dynamique de la transition de spin peuvent être effectuées en fonction de l'épaisseur et la géométrie des couches minces. Ces dernières sont potentiellement intéressantes dans des buts applicatifs tels que les capteurs de gaz, les dispositifs d'affichage et de micro-thermométrie et les mémoires moléculaires. A titre d'exemple, des études récentes dans notre équipe montrent la sensibilité de ces systèmes nanostructurés à de faibles variations de température qui sont détectables par fluorescence et qui ouvrent ainsi des perspectives prometteuse vers leur utilisation en micro-thermométrie (Quintero, et al., 2010) (Salmon, et al., 2010). L'étude de la dynamique spatio-temporelle de ces systèmes permettra la compréhension et donc le contrôle de leurs réponses face aux différents stimuli.

Enfin, en 2010 il a été montré que le caractère coopératif de la transition de spin persiste dans des nanoparticules de taille très réduite ~ 3 nm (Tokarev & al, 2010). Plusieurs questions fondamentales de l'effet de la réduction de taille sur *la dynamique spatio-temporelle dans les nano et micro-objets* s'émergent : Par quelles dynamiques ces systèmes, contenant une centaine de centres de fer, transitent-ils ? Sont-ils convertis en tant qu'un mono-domaine ? Les effets de surface très importants à basses tailles, favorisent t-il un mécanisme de nucléation-croissance ?

2- La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin : effet des interactions avec les microstructures

Dans l'étude de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin, il s'avère fondamental de comprendre comment l'échelle microscopique des défauts est

reliée à l'échelle macroscopique de la transition de spin dans un monocristal (approche micro-macro). L'étude en fonction des défauts naturellement existants dans les monocristaux ne peut pas être systématique car leur présence n'est pas maîtrisée par l'expérimentateur. Néanmoins, la reproductibilité de la dynamique de la transition de spin dans les monocristaux du composé **1**, nous a conduits à étudier l'effet de défauts structuraux injectés artificiellement. Nous avons choisis l'ablation laser qui est une méthode « d'écriture directe » permettant une modification localisée de la matière dans les microcristaux.

Nous avons montré que la nucléation peut s'effectuer au niveau d'un site prédéterminé par l'expérimentateur suite à une micro-ablation dans le cristal qui réduit localement la barrière d'énergie de nucléation. Nous avons rapporté en conséquence une modification des températures de nucléation des nouvelles phases de spin. Par exemple dans un monocristal du composé **1**, la température de nucléation de la PI a été baissée, au niveau de la micro-ablation, de $\sim 0,5$ K. La transition est totalement achevée avant que la nucléation intrinsèque ne soit thermiquement activée.

La modification du site de nucléation a aussi donné lieu à une modification de la propagation de la paroi des domaines de spin. Les micro-ablations ouvrent ainsi une possibilité très originale de *contrôle* de la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin.

A titre de perspectives pour cette partie, bien que la méthode de l'ablation laser permette une écriture directe dans l'échantillon à l'aide des impulsions nanoseconde très énergétiques, d'autres techniques peuvent aussi être utilisées. Il est possible d'effectuer des modifications de surface et des ablations avec des impulsions laser ultra-rapides (fs) réduisant l'impact de l'altération structurale des zones autour de la micro-ablation. Il est aussi possible d'injecter des nano-ablations en champ proche optique (NSOM : « Near Field Scanning Optical Microscopy »). Cette approche présente l'avantage de produire *des défauts structuraux de tailles nanométriques* et d'étudier leurs effets sur le matériau massif et sur des systèmes à transition de spin de plus petite taille.

Toutefois, l'injection des micro-ablations est une technique de modification non réversible de l'échantillon, par conséquent cette approche présente quelques

désavantages. En effet, l'étude de l'effet des micro-ablations ultérieures ne peut être considérée indépendamment des premières micro-ablations. A titre explicatif, la quantification de la modification de la barrière d'énergie en fonction de l'emplacement du site de la micro-ablation (au milieu du cristal, près du bord, ...) dans un même monocristal a été impossible sans tenir compte des différentes micro-ablations présentes et susceptibles d'interagir et de modifier la distribution de l'énergie de nucléation dans le cristal. Nous étions donc confrontés à la difficulté de trouver des cristaux de tailles et de microstructures identiques. Pour des études ultérieures, il est nécessaire d'élaborer *des échantillons de tailles et de morphologies contrôlés*. Les couches minces peuvent être de bons candidats pour cette étude.

De plus, on peut imaginer que *la nature des défauts injectés* pourrait être contrôlée afin de favoriser la nucléation sélective des phases HS ou BS. Le paramètre clef de cette étape serait une modification locale contrôlée des liaisons intermoléculaires qui engendrerait des pressions locales pouvant stabiliser ou déstabiliser un état de spin par rapport à un autre.

Au final, l'existence des défauts microstructuraux pourrait être un avantage ou un désagrément selon la nature de l'application. Par ailleurs, ils constituent un défi majeur dans la production de dispositifs technologiques. Par conséquent, la prise en considération et la compréhension de leurs effets sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin devrait permettre une utilisation appropriée des défauts structuraux pour introduire des sites de nucléation prédéterminés ou des sites de piégeage de la paroi des domaines.

3- La dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par une impulsion laser

La troisième et dernière partie de ce travail a concerné la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par une brève impulsion laser de l'ordre de quelques nanosecondes. Nous avons utilisés deux méthodes pour l'excitation des monocristaux du composé **1** par l'impulsion laser nanoseconde. Premièrement, l'éclairement global du monocristal montre qu'il est possible de

déclencher un phénomène de nucléation et croissance dans le cristal malgré une excitation homogène du cristal par l'impulsion laser. Dans un second temps, nous avons étudié l'effet d'une impulsion laser focalisée sur la dynamique de la transition de spin. L'impulsion de rayon $\sim 1,5 \mu\text{m}$ excite un petit volume du monocristal à transition de spin. La transformation localisée a été abordée, pour la première fois, dans le cadre de ce travail de thèse.

Nos études dans la branche ascendante de la première boucle d'hystérésis du composé **1** ont révélé qu'un germe de taille fini est formé dans et autour du volume éclairé. Le mécanisme de la transformation de ce domaine n'est malheureusement pas résolu par notre banc expérimental. Néanmoins, il a été possible de suivre la dynamique de la transition de spin suite à l'impulsion avec une résolution de la milliseconde. Le germe à l'état HS est déstabilisé par les énergies d'interface et des contraintes élastiques qui jouent un rôle fondamental dans sa durée de vie.

Nous notons que la transition de spin par l'impulsion laser est plus facilement déclenchée proche des bords du cristal et des sites de nucléation intrinsèques ; un phénomène d'auto amplification est alors observé. Toutefois, dans les mêmes conditions d'excitation et en changeant uniquement le site d'excitation, la relaxation de ces domaines HS dans la phase intermédiaire a été nettement mise en évidence, malgré leurs tailles micrométriques importantes $\sim 1000 \mu\text{m}^3$. En effet, nous suggérons, **une dépendance spatiale de la taille critique** du domaine HS induit.

Nous avons proposé une approche thermodynamique simple pour expliquer les observations spatio-temporelles. En particulier, nous avons montré que si les contraintes élastiques locales sont faibles, l'énergie libre du système est faiblement modifiée et la phase HS reste stable. Par contre, si le germe HS est localisé dans des fortes contraintes locales, le double puits de l'énergie libre est fortement perturbé et l'état HS devient localement métastable. Dans ce cas de figure, le germe de l'état HS relaxe pour retrouver l'état initial du système.

Le chauffage induit par l'impulsion laser peut partiellement expliquer la commutation du domaine HS initial. En revanche, les mesures IR ont montré que la dissipation de la chaleur est effectuée à l'échelle de la milliseconde, plus

courte par rapport au temps observé lors de la propagation ou la relaxation du domaine HS (~la seconde). Ceci signifie que contrairement à la nucléation, la propagation de la phase HS n'est pas due à l'échauffement de l'impulsion laser. Elle est plutôt due à un phénomène coopératif intrinsèque au composé. En effet, la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin rapportée suite à l'application de l'impulsion laser dans les monocristaux du composé **1** est lente (~ la seconde). C'est l'étape finale d'un processus multi-échelles, gouvernée par la relaxation des contraintes élastiques et par l'absorption de la chaleur latente.

Perspectives à court et à plus long termes.

Ce travail a démontré qu'il est possible d'induire des domaines HS métastables dans la boucle d'hystérésis dont la durée de vie est inférieure à la seconde. Nous envisageons donc en première perspective de réaliser des expériences pompe-sonde. Un spectromètre équipé d'un détecteur ICCD avec une résolution nanoseconde a été couplé au microscope optique, dans le même banc expérimental afin d'étudier les premières étapes de la transition induite par l'impulsion laser. Cette expérience peut être réalisée également sous une pression hydrostatique externe, appliquée à l'échantillon afin de moduler ces propriétés élastiques.

Les premiers résultats obtenus concernant la commutation HS → PI dans le composé **1** ne sont pas à ce stade concluants. Néanmoins, l'étude pourrait être continuée avec des cristaux de faibles dimensions. L'éclaircissement global et le changement de la longueur d'onde d'excitation, par exemple dans le rouge, représentent des voies prometteuses pour diminuer la compétition entre les deux effets (photo- et thermo-induits).

Des expériences d'imagerie optique dans le domaine spectral visible et infrarouge avec une résolution temporelle importante pourraient permettre de conclure quant au rôle de l'échauffement induit par l'impulsion laser. Dans ce but, nous envisageons également de déposer des agents fluorescents à la surface des monocristaux du composé **1**. L'imagerie thermique fluorescente et/ou IR pourrait être ensuite confrontée à des simulations numériques des transferts thermiques par éléments finis. Par ailleurs, des simulations numériques ainsi que des expériences plus poussées en lumière polarisée résolues en temps

pourraient indiquer la nature et la dynamique des contraintes agissant sur les parois de domaines induits par l'impulsion laser.

Enfin, le phénomène d'auto-amplification mis en évidence dans les composés à transition de spin, ouvre des perspectives très prometteuses dans la réalisation des dispositifs à fort rendement de conversion grâce à l'interaction de la lumière avec les matériaux coopératifs à transition de spin.

7 Bibliographie

Alam, M., Stocker, M., Gieb, K., Müller, P., Haryono, M., Student, K., et al. (2010). *Angew. Chem. Int. Ed.* , 49, 1159.

Arcis-Castillo, Z., Zheng, S., Siegler, M. A., & Roubeau, O. (2011). *Chem. Eur. J.* , 17, 14826.

Avrami, M. (1941). *J. Chem. Phy* , 7, 177.

Baker, W., & Bobonich, H. (1964). *Inorg.Chem.* , 3, 1184.

Ballhausen, C., & Liehr, A. (1959). *J. Am. Chem. Soc.* , 81, 538.

Becker, R., & Doring, W. (1935). *Ann. Phys.* 24, 719.

Boillot, M.-L., Chantraine, S., Zarembowitch, J., Lallemand, J.-Y., & Prunet, J. (1999). *New J. Chem.*, 179 .

Bonhommeau, S., Molnár, G., Cobo, S., Ostrovskii, D., & Bousseksou, A. (2009). *Polyhedron* , 28, 1610.

Bonhommeau, S., Molnár, G., Galet, A., Zwick, A., Real, J.-A., McGarvey, J. J., et al. (2005). *Angew. Chem., Int. Ed.* , 44, 4069.

Bonhommeau, S., Molnár, G., Goiran, M., Boukheddaden, K., & Bousseksou, A. (2006). *Phys. Rev. B* , 74, 064424.

Bonnet, S., Molnár, G., Costa, J. S., Siegler, M., Spek, A., Bousseksou, A., et al. (2009). *Chem. Mater.* 21 , 1123.

Bonnet, S., Siegler, M., Costa, J. S., Molnár, G., Bousseksou, A., Spek, A., et al. (2008). *Chem. Commun* , 5619.

Boukheddaden, K., Linares, J., Codjovi, E., Varret, F., Niel, V., & Real, J. A. (2003). *J. Appl. Phys* , 93, 7103.

Bousseksou, A., Constant-Machado, H., & Varret, F. (1995). *J. Phys. I* , 5, 747.

Bousseksou, A., McGarvey, J., Varret, F., Tuchagues, J.-P., Real, J., Andrew C., D., et al. (2000). *Chem. Phys. Lett.* , 318, 409.

- Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L., & Nicolazzi, W. (2011). *Chem. Soc. Rev.* (40), 3313.
- Bousseksou, A., Nasser, J., Linares, J., Boukheddaden, K., & Varret, F. (1992). *J Phys I France* , 1381.
- Buerger, W., & Groen, L. (1957). *Discussions of Faraday Soc* , 23, 183.
- Buhks, E., Bixon, M., & Jortner, J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* , 102, 2918.
- Buron-Le Cointe, M., Ould Moussa, N., Trzop, E., Moreac, A., Molnar, G., Toupet, L., et al. (2010). *Phys. Rev. B* , 82, 214106 .
- Cambi, L., & Gagnasso, A. (1931). *Atti. Accad. Naz. Linei.* , 13, 809.
- Cavallini, M., Bergenti, I., Milita, S., Ruani, G., Salitros, I., Qu, Z. R., et al. (2008). *Angew. Chem., Int. Ed* 47 , 8596.
- Chernyshov, D., Höstettler, M., Tornroos, K., & Bürgi, H.-B. (2003). *Angew. Chem. Int. Ed.* , 42, 3825.
- Chernyshov, D., VangdalB., Tornroos, K., & Burgi, H. (2009). *New J. Chem* , 33, 1277.
- Chong, C., Berini, B., Boukheddaden, K., Codjovi, E., Linarès, J., Garcia, Y., et al. (2010). *Phys. Status Solidi A* 207, No. 5 , 1227.
- Chong, C., Mishra, H., Boukheddaden, K., Denise, S., Bouchez, G., Collet, E., et al. (2010). *J Phys Chem B* , 1975.
- Chong, C., Slimani, A., Varret, F., Boukheddaden, K., Collet, E., Ameline, J.-P., et al. (2011). *Chem Phys Lett* 504 , 29.
- Cobo, S., Molnár, G., Real, J.-A., & Bousseksou. (2006). *Angew. Chem. Int. Ed.* , 45, 5786.
- Cobo, S., Ostrovskii, D., Bonhommeau, S., Vendier, L., Molnár, G., Salmon, L., et al. (2008). *J. Am. Chem. Soc* 130 , 9019.
- Cobo, S., Ostrovskii, D., Bonhommeau, S., Vendier, L., Molnár, G., Salmon, L., et al. (2009). *J. Am. Chem. Soc* , 130, 9019.
- Collet, E., Moisan, N., Baldé, C., Bertoni, R., Trzop, E., Laulhé, C., et al. (2012). *Phys. Chem. Chem. Phys* , 14, 6192.
- Constant-Machado, H., Stancu, A., Linares, J., & Varret, F. (1986). *J.Phys.chem.solids* , 51, 1518.

- Constant-Machado, H., Stancu, A., Linarès, J., & Varret, F. (1998). *IEEE Transactions on Magnetics* 34 , 2213.
- Costa, J., Lappalainen, K., de Ruiter, G., Quesada, M., Tang, J., Mutikainen, I., et al. (2007). *Inorg. Chem.* , 46, 4079.
- Davidson, M., & Abramowitz, M. (2002). Optical Microscopy. *Encyclopedia of Imaging Science and Technology* , 1106.
- Decurtins, S., Gütllich, P., Köhler, C. P., Spiering, H., & Hauser, A. (1984). *Chem. Phys. Lett* , 13, 1.
- Ebbesen, T. W., Genet, C., & Bozhevolnyi, S. I. (2008). *Physics to day* , 44.
- Ehrenfest. (1933). *Proc.Acad.Sci.Amst* (36), 153.
- Enachescu, C., Constant-Machado, H., Nenendez, N., Codjovi, E., Linarès, J., Varret, F., et al. (2001). *Physica B* , 306, 155.
- Enachescu, C., Stoleriu, L., Stancu, A., & Hauser, A. (2011). *J.App.Phys* , 109, 07B111.
- Enachescu, C., Stoleriu, L., Stancu, A., & Hauser, H. (2009). *Phy Rev Lett* , 102, 257204.
- Everett, D. (1954). *Transactions of the Faraday Society* , 50, 1077.
- Everett, D. (1955). *Transactions of the Faraday Society* , 51, 1551.
- Evrettn, D., & SMITH, F. (1953). *Transactions of Faraday Society* , 1987.
- Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E., & White, A. H. (1969). *Inorg. Chem.* , 8, 1837.
- Ewald, A; Martin, R; Ros, I; White, A. (1964). *Proc. Roy. Soc. A* , 280, 235.
- Fouche, O., Degert, J., Jonusauskas, G., Baldé, C., Desplanche, C., Létard, J., et al. (2009). *Chem. Phys. Lett* , 469, 274.
- Freysz, E., Montant, S., Létard, S., & Létard, J. (2004). *Chem. Phys lett* , 394, 318.
- Galle, G., Deldique, D., Degert, J., Freysz, E., Forestier, T., & Létard, J. F. (2010). *Appl. Phys. Lett.* , 96, 041907.
- Ganguli, P., Gütllich, P., & Müller, E. (1982). *Inorg. Chem* , 21, 3429.

- Garcia, Y., & Gütlich, P. (2004). Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds. Dans *Spin Crossover in Transition Metal Compounds in Top Curr Chem* (Vol. 234, pp. 49-62). Springer-Verlag 2004.
- Garcia, Y., Kahn, O., Rabardel, L., Chansou, B., Salmon, L., & Tuchagues, J. (1999). *Inorg. Chem* , 38, 4663.
- Goodwin, H. A. (2004). Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. Dans *Spin Crossover in Transition Metal Compounds in Top Curr Chem* (Vol. 234, pp. 23-47). Springer-Verlag 2004.
- Goujon, A., Gillon, B., Debede, A., Cousson, A., Gukasov, A., Jeftic, J., et al. (2006). *Phys. Rev. B* , 73, 104413.
- Goujon, A., Varret, F., boukheddaden, K., Chong, C., Jeftic, J., Garcia, Y., et al. (2008). *Inorg. Chim. Acta*, 361 , 4055.
- Griffith, J. (1956). *Proc. Roy. Soc* , 235, 23.
- Grunert, C. M., Schweifer, J., Weinberger, P., Linert, W., Mereiter, K., Hilscher, G., et al. (2004). *Inorg. Chem* , 43, 155.
- Gütlich, P. (1981). *Structure and Bonding* , 44, 83.
- Gütlich, P., Hauser, A., & Spiering, H. (1994). *Angew. Chem* , 33, 2024-2054.
- Gütlich, P., Ksenofontov, V., & Gaspar, A. B. (2005). *Coordination Chemistry Reviews* , 249, 1811.
- Hauser, A. (1991). *J chem Phys* , 94, 2741.
- Hauser, A. (1992). *Chem. Phys. Lett* , 192, 65.
- Hauser, A. (1995). *Comments Inorg. Chem.* 17 , 17.
- Hauser, A. (2004). Light-Induced Spin Crossover and the High-Spin Low-Spin Relaxation. Dans *Spin Crossover in Transition Metal Compounds in Top Curr Chem 234* (pp. 155--198). Springer-Verlag 2004.
- Hauser, A., Gütlich, P., & Spiering, H. (1986). *Inorg. Chem.* , 25, 4245.
- Herbstein, F. (2006). *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 62, no. 3 (341-383).

Huby, N., Guérin, L., Collet, E., Toupet, L., Ameline, J., Cailleau, H., et al. (2004). *Phys Rev. B* , 69, 020101.

Jeftic, J., Hinek, R., Cappelli, S., & Hauser, A. (1997). *J. Phys.Chem. B*, 101 .

Jeftic, J., Varret, F., Hauser, A., Roubeau, O., Matsarski, M., & Riviera, J.-P. (1999). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 335 , 511.

Johnson, W., & Mehl, R. (1939). *Trans AIME* , 135, 416.

Jorgensen, C. (1962). *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*. Pergamon.

Kahn, O. (1994). *La Recherche* , 25, 160.

Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*. New York: VCH.

Kahn, O., & Martinez, C. (1998). *Science* 279 , 44.

Köhler, C., Jakobi, R., Meisner, E., Wiehl, L., Spiering, H., & Gütlich, P. (1990). *J. Phys. Chem. Solids.* , 51, 239.

König, E., & Madeja, K. (1966). *Chem. Commun* , 61.

König, E., Ritter, G., Kulshreshtha, S., Waigel, J., & H.A.Goodwin. (1984). *Inorg. Chem* , 23, 1896.

Koningsbruggen, P. V., Maeda, Y., & Oshio, H. (2004). Iron(III) Spin Crossover Compounds. Dans *Spin Crossover in Transition Metal Compounds in Top Curr Chem* (Vol. 233, pp. 259-324). Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004.

Krivokapic, I., Chakraborty, P., Bronisz, R., Enachescu, C., & Hauser, A. (2010). *Angew. Chem., Int. Ed.*49 , 8509.

Krivokapic, I., Enachescu, C., Bronisz, R., & Hauser, A. (2008). *Chem Phys Lett* 455 , 192.

Krivokapic, I., Enachescu, C., Bronisz, R., & Hauser, A. (2008). *Inorg Chim Acta* 361 , 3616.

Landau, L., & Lifshitz, E. (1958). *Statistical Physics*. london: Pergamon Press.

Li, B., Wei, R., Tao, J., Huang, R. B., Zheng, L. S., & Zheng, Z. (2010). *J. Am. Chem. Soc* , 132, 1558.

Liu, H., Fujishima, A., & Sato, O. (2004). *Appl. Phys. Lett* , 85, 2295.

- Lorenc, M., Hébert, J., Moisan, N., Trzop, E., Servol, M., Buron-Le Cointe, M., et al. (2009). *Phys. Rev. Lett* , 103, 028301.
- Madeja, K., & E. König, E. (1963). *J. Inorg. Nucl. Chem.* , 25, 377.
- Martin, J.-P., Zarembowitch, J., Bousseksou, A., Dworkin, A., Haasnm, J., & Varret, F. (1994). *Inorg. Chem.* , 33, 6325.
- Matouzenko, G. S., Luneau, D., Molnar, G., Ould-Moussa, N., Zein, S., Borshch, S. A., et al. (2006). *J. Inorg. Chem.Eur* , 267, 1.
- McGarvey, J., & Lawthers, I. (1982). *J. Chem. Soc.* , 906.
- Meissner, E., Köppen, K., Spiering, H., & Gütlich, G. (1983). *Chem. Phys. Lett.* , 95, 163.
- Molnár, G., Bousseksou, A., Zwick, A., & McGarvey, J. (2003). *Chem Phys Lett* , 367, 593.
- Molnár, G., Cobo, S., Real, J., Carcenac, F., Daran, E., Vieu, C., et al. (2007). *Adv. Mater.* 19 , 2163.
- Molnár, G., Guillon, T., Ould Moussa, N., Rechinat, L., Kitazawa, T., Nardone, M., et al. (2006). *Chem Phys Lett* , 423, 152.
- Müller, E., Spiering, H., & Gütlich, P. (1983). *J. Chem. Phys* , 79, 1439.
- Nabarro, F. (1940). *Proc Roy Soc A* , 175, 519.
- Nakano, K., Kawata, S., Yoneda, K., Fuyuhiko, A., Yagi, T., Nasu, S., et al. (2004). *Chem. Commun* , 2892.
- Nasu, K. (2010). *Eur. Phys. J. B* , 75, 415.
- Nasu, K. (2004). *Photoinduced Phase Transition*. Singapore: World Scientific Publishing.
- Ngan, S. C., & Truskinovsky, L. (1999). *J. Mech. Phys. Solids* , 47, 141.
- Nicolazzi, W., Pillet, S., & Lecomte, C. (2008). *Phys. Rev. B* 78 , 174401.
- Nicolazzi, W., Pillet, S., & Lecomte, C. (2009). *Phys. Rev. B* , 80, 132102.
- Nishino, M., Boukheddaden, K., Konishi, Y., & Miyashita. (2007). *Phys. Rev. Lett.* , 98, 247203.
- Nishino, M., Enachescu, C., Miyashita, S., Boukheddaden, K., & Varret, F. (2010). *Phys. Rev. B* , 020409.
- Nishino, M., Miyashita, S., & Boukheddaden, K. (2003). *J. Chem. Phys* , 118, 4594.

- Ogawa, Y., Koshihara, S., Koshino, K., Ogawa, T., Urano, C., & Tagaki, H. (2000). *Phy Rev Lett* , 84, 3181.
- Orgel, L. (1955). *J. Chem. Phys.* , 23, 1819.
- Ould Moussa, N., Ostrovskii, D., Garcia, V. M., Molnár, G., Tanaka, K., Gaspar, A. B., et al. (2009). *Chem Phys. Lett* , 477, 156.
- Pillet, S., Bendeif, E., Bonnet, S., Shepherd, H., & Guionneau, P. (2012). *Phys. Rev. B* , 86, 064106.
- Pillet, S., Hubsch, J., & Lecomte, C. (2004). *Eur. Phys. J. B* , 38, 541.
- Pillet, S., Hubsch, J., & Lecomte, C. (2004). *Eur. Phys. J. B* 38 , 541.
- Pillet, S., Lecomte, C., Sheu, C.-F., Lin, Y.-C., Hsu, I.-J., & Wang, Y. (2005). *J. Phys. Conf. Ser* , 21, 221.
- Pillet, S., Legrand, V., Souhassou, M., & Lecomte, C. (2006). *Phys. Rev. B.* , 74, 140101.
- Podzorov, V., Kim, B. G., Kiryukhin, V., Gershenson, M. E., & Cheong, S.-W. (2001). *Phys. Rev. B* (64), 140406.
- Qi, Y., Müller, E. W., Spiering, H., & Gütllich, P. (1983). *Chem. Phys. Lett* , 101, 503.
- Quintero, C., Gural'skiy, I., Salmon, L., Molnár, G. B., & Bousseksou, A. (2012). *J. Mater. Chem* , 22, 3745.
- Quintero, C., Member, I., Molnár, G., Salmon, L., Tokarev, A., Bergaud, C., et al. (2010). 16TH INTERNATIONAL WORKSHOP ON THERMAL INVESTIGATIONS OF ICS AND SYSTEMS. *6th International Workshop on* (pp. 1–5). Barcelone: IEEE.
- RAO, K., & RAO, C. (1978). *phase Transitions in solids*. United States of America: McGraw-Hill Inc.
- Raymo, F. (2002). *Adv. Mater.* , 14, 401.
- Revzin, B. e. (1999). *Phys. Rev. B* , 59, 9144.
- Rotaru, A., Linares, J., Varret, F., Codjovi, E., Slimani, A., Tanasa, R., et al. (2011). *Phys. Rev. B* , 83, 224107.
- Roux, C., Zarembowitch, J., Gallois, B., Granier, T., & Claude, R. (1994). *Inorg. Chem.* , 33, 2273.

- Salmon, L., Bousseksou, A., Donnadieu, B., & Tuchagues, J.-P. (2005). *Inorg. Chem* , 44 (6), 1763.
- Salmon, L., Molnár, G., Zitouni, D., Quintero, C., Bergaud, C., Micheau, J.-C., et al. (2010). *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 26 , 5499.
- Schrade, D., Mueller, R., Gross, D., Utschig, T., Shur, V., & Lupascu, D. (2007). *Mechanics of Materials* 39 , 161–174.
- Sethna, J. P. (1993). *Phys. Rev. Lett.* , 70, 3347.
- Shepherd, H. J., Bonnet, S., Guionneau, P., Bedoui, S., Garbarino, G., & Nicolazzi, W. (2011). *PRB* 84 , 144107.
- SHUR, V., RUMYANTSEV, E., & BATCHKO, R. (2005). Correlated Nucleation and Self-Organized Kinetics of Ferroelectric Domains. Dans J. W. Schmelzer, *Nucleation Theory and Applications* (Vol. Ch.6). Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Slichter, C. P., & Drickamer, G. H. (1972). *J. Chem. Phys* , 56, 2142.
- Slimani, A., Varret, F., Boukheddaden, K., Chong, C., Mishra, M., Haasnoot, J., et al. (2011). *Phys. Rev.B* , 35, 094442.
- Slimani, A., Varret, F., Boukheddaden, K., Chong, C., Mishra, M., Haasnoot, J., et al. (2011). *Phys. Rev.B* , 35, 094442.
- Sorai, M., & Seki, S. (1974). *J. Phys. Chem. Solids.* , 35, 555.
- Spiering, H., Meissner, E., Köppen, H., Müller, E., & Gülich, P. (1982). *J. Chem. Phys.* , 68, 65.
- Spriet, C., & Waharte, F. (2006, novembre 20-24). Anatomie et fonctionnement du microscope optique. *Vidéo-microscopie et microscopie confocale des bases à la pratique : du tissu à la molécule unique* . Bordeaux.
- Sugano, S., Tanabe, Y., & Kamimura, H. (1970). *Pure. Appl. Phys.* , 33.
- Tanasa, R., Enachescu, C., Stancu, A., Linares, J., Coddjovi, E., Varret, F., et al. (2005). *Phys Rev.B* , 71, 014431.
- Tokarev, A., & al, e. (2010). *Chem. Commun* .
- Varret, F., Boukheddaden, K., Coddjovi, E., Enachescu, C., & Linares, J. (2004). On the Competition Between Relaxation and Photoexcitations in Spin Crossover Solids under Continuous Irradiation. Dans *Topics in Current Chemistry* (Vol. 234, p. 786).

Varret, F., Slimani, A., Boukheddaden, K., Chnog, C., Mishra, H., Collet, E., et al. (2011). *New J. Chem* , 35, 2333.

Varret, F., Slimani, A., Boukheddaden, K., Chong, C., Mishra, H., Collet, E., et al. (2011). *New J. Chem* , 35, 2333.

Volmer, A., & Weber, A. (1925). *Z. Phys Chem.* 119, 277.

Wajnflasz, J., & Pick, R. (1971). *J. Phys. Colloques* , 32, C1-91.

Watanabe, H., Hirori, H., Molnár, G., Bousseksou, A., & Tanaka, K. (2009). *Phys. Rev. B* , 79, 180405.

Yamada, M., Hagiwara, H., Torigoe, H., Matsumoto, N., Kojima, M., Dahan, F., et al. (2006). *Chem. Eur. J* , 12, 4536.

Yamada, M., Ooidemizu, M., Ikuta, Y., Osa, S., Matsumoto, N., Iijima, S., et al. (2003). *Inorg. Chem.* , 42, 8406.

Zarembowitch, J., & Roux, C. (1992). *Brevet n° 9205928*. France.

Zhi, Y., Liu, D., Sun, J., Yan, A., Zhou, Y., Luan, Z., et al. (2009). *J. Appl. Phys.*105 , 024106.

8 Annexes

8.1 Annexe : Microscopie et techniques de contraste optiques

(Spriet & Waharte, 2006) (Davidson & Abramowitz, 2002)

La reconnaissance de la microscopie optique comme étant une technique d'investigation à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique dans divers disciplines, a réalisé des énormes avancés ses dernières décennies. Pour les microscopistes, le 19^{ème} siècle a été marqué par un grand déverrouillage grâce à la conception des objectifs à grande ouverture numérique, l'élimination des aberrations optiques et la découverte d'une nouvelle méthode d'illumination par August Köhler (en 1893). De nos jours, le progrès réalisé dans l'imagerie digitale et le traitement de signal ouvre des possibilités d'une imagerie optique en temps très court.

8.2 La microscopie optique

Nous rappelons brièvement le principe de fonctionnement d'un microscope optique par un schéma simplifié (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'image d'un objet AB par rapport à un objectif (lentille) est A_1B_1 qui est renversée et très agrandie. A_1B_1 est de son tour un objet réel pour l'oculaire. L'oculaire donne de cet objet une image virtuelle A_2B_2 agrandie. Enfin, l'œil forme une image de l'objet A_2B_2 sur la rétine. Il existe deux principales méthodes pour éclairer l'objet (l'échantillon), l'illumination critique et l'illumination Köhler. Cette dernière est utilisée dans la plupart des microscopes actuels.

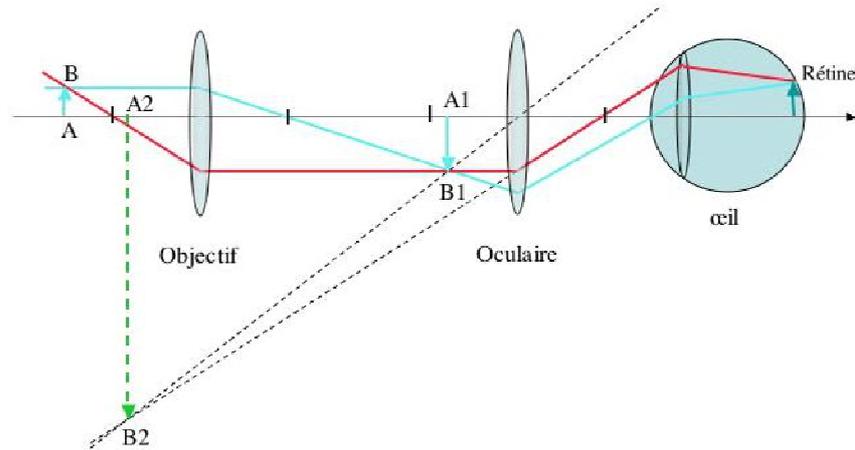


Figure 8-1 : Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un microscope optique.

Illumination critique

Elle consiste à focaliser la lumière de la source sur l'échantillon de sorte que l'image de la source soit projetée sur l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est que la source n'est généralement pas homogène et par conséquent, l'échantillon ne sera pas éclairé uniformément (Figure 8-2).

Illumination Köhler

En 1893, le Professeur August Köhler a rapporté une nouvelle méthode d'illumination qui permet d'éclairer uniformément l'échantillon et d'obtenir la meilleure résolution possible du microscope. En effet, l'image de la source est formée cette fois sur le diaphragme d'ouverture et le condenseur va éclairer l'échantillon avec des rayons parallèles, de façon homogène. Le réglage du diaphragme d'ouverture affecte directement le contraste et la résolution des images (Figure 8-2).

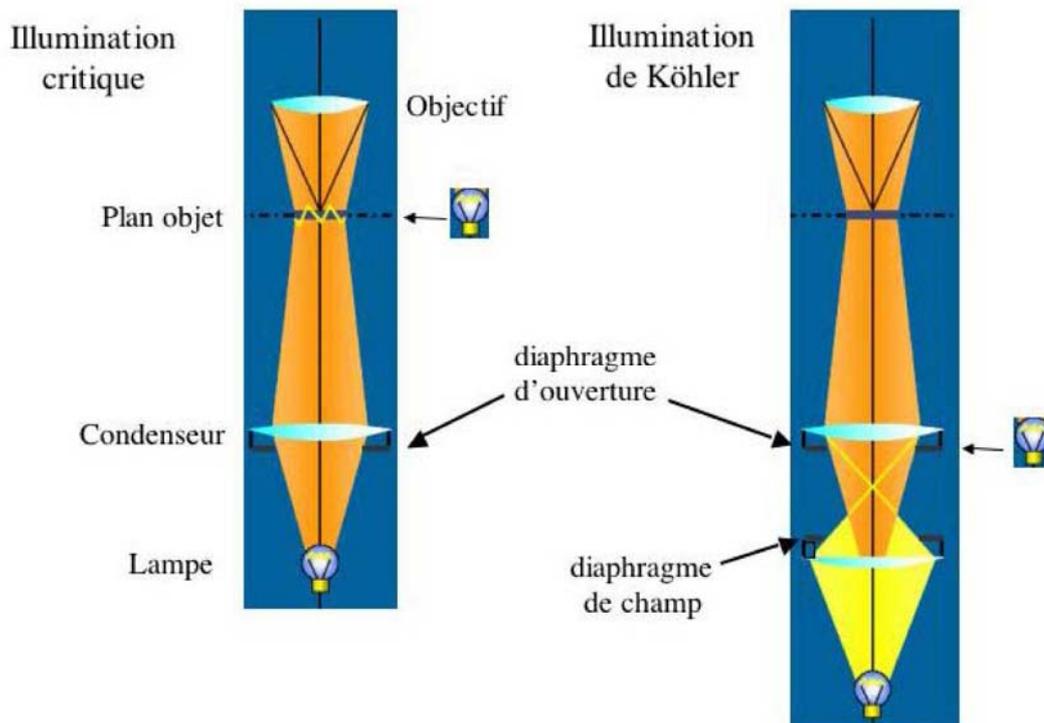
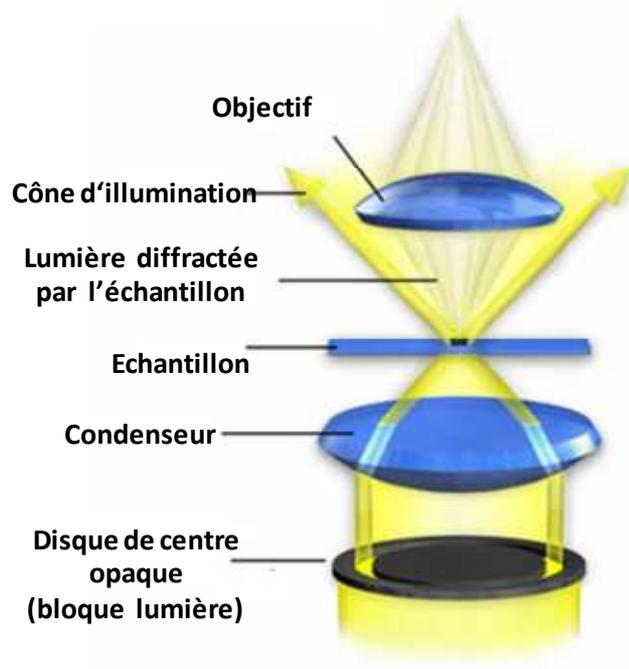


Figure 8-2 : Illumination critique et illumination Köhler.

8.3 Microscopie optique en champ sombre

Les détails d'une structure de l'échantillon peuvent parfois ne pas être résolus en fond clair. Cette situation peut être améliorée, si on illumine l'échantillon des cotés (obliquement) et ensuite on l'image en fond noir. Un fond noir artificiel peut être créé dans le microscope optique en utilisant un disque opaque qui bloque le passage direct de la lumière depuis la source (Figure 8-3). En réalité, ce disque présente un anneau vide qui permet uniquement le passage d'un faisceau lumineux de forme cylindrique creuse à partir des bords du condenseur. Le trajet de la lumière passée est loin de l'ouverture de l'objectif, il ne peut pas être collecté par ce dernier. Par conséquent, en cas d'absence de tout échantillon dans le chemin optique, aucune lumière n'est collectée par l'objectif, on a alors une image de fond noir (Figure 8-3). En contre partie, si on met un échantillon dans le plan objet, la lumière qui passe à travers l'anneau pourrait illuminer l'échantillon et elle est par conséquent diffractée et donc déviée de son trajet principal et pourrait être collectée par l'objectif. Au final, on obtient

une image de l'échantillon brillant sous fond noir. Cette technique s'appelle microscopie optique en champs noir ou « en champ sombre » par opposition au « champ clair » usuellement utilisé. Il existe des objectifs et de condenseurs commercialisés spécialement pour ce mode d'imagerie, permettent l'optimisation de ce mode de collecte de la lumière oblique. En terme de transformé de Fourier, la technique du champ sombre élimine d'ordre zéro (la lumière non diffractée). Les raies de lumière obliques sont alors diffractées par l'échantillon et résultent à des motifs de diffraction d'ordre premier et d'ordres supérieurs dans le plan focal arrière de l'objectif. L'image de l'échantillon est alors construite à partir de l'interférence de ces ordres dans le plan image. Dans le cas où les échantillons présentent des bords, une différence d'indice de réfraction par rapport au milieu environnemental pourrait avoir lieu. En conséquent, la lumière oblique incidente pourrait être partiellement dévié par l'échantillon qui pourrait ainsi être ainsi collectée par l'objectif. La résolution spatiale de la technique du champ sombre est comparable au champ clair, néanmoins l'interprétation de l'image optique de l'objet doit être soigneusement comparée à d'autres techniques de contraste optique.

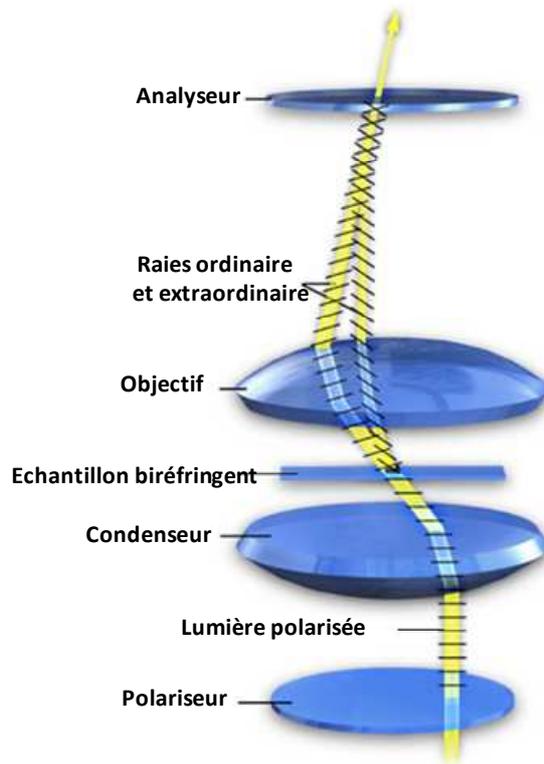


Microscopie optique en champ sombre

Figure 8-3 : Principe de la microscopie optique de transmission en champ sombre.

8.4 Microscopie optique en polarisation croisée de lumière

Avec cette technique de microscopie optique on utilise la lumière polarisée. Cette lumière peut être générée à travers un « polariseur » qui est un filtre optique permettant le passage de l'onde lumineuse suivant une seule direction de vibration. Deux filtres, de ce type, placés successivement, mais perpendiculairement ne laissent aucune lumière passer. Le second filtre est aussi nommé « analyseur » car il analyse la lumière passée par le premier polariseur. Cet arrangement est relativement facile à implémenter dans le microscope. Dans le chemin optique, le polariseur est installé après la source lumineuse permettant l'irradiation de l'échantillon avec une lumière polarisée, et l'analyseur doit être placé (à 90° du premier) après l'objectif qui collecte la lumière à travers l'échantillon (Figure 8-4). Dans cette configuration et sans l'échantillon, l'image obtenue est complètement noire car toute la lumière est bloquée. En revanche en plaçant un échantillon entre les deux polariseurs perpendiculaires, la lumière peut être dépolarisée en traversant l'échantillon et donc l'analyseur permet le passage de cette nouvelle composante de lumière parallèle à son axe de polarisation et une image de l'échantillon peut être formée. Ce cas de figure est relié à la nature de l'échantillon à étudier, et en particulier ces propriétés optiques.



Microscopie optique en lumière polarisée

Figure 8-4 : Principe de la microscopie optique de transmission en polarisation croisée de la lumière.

Beaucoup de solides transparents sont optiquement isotropes, c'est-à-dire leur indice de réfraction est le même dans toutes les directions cristallographiques (ex NaCl). Les cristaux quant à eux, peuvent être classés comme isotropes ou anisotropes suivant leurs axes cristallographiques s'ils sont équivalents ou non équivalents. Dans le cristal isotrope, ses axes cristallographiques équivalents interagissent de la même manière avec l'onde lumineuse incidente indépendamment de l'orientation du cristal. Quand la lumière entre dans un cristal isotrope, elle le transverse avec une seule vitesse. Cependant, un cristal qui est cristallographiquement anisotrope interagit avec la lumière d'une façon directement dépendante de l'orientation de son réseau cristallographique par rapport à la lumière incidente. Deux scénarios sont alors envisageables dans un cristal anisotrope. Le premier quand la lumière entre suivant l'axe optique du cristal, elle passe alors suivant une seule vitesse de la même manière que pour un cristal isotrope. En revanche quand la lumière entre dans une autre direction, elle est séparée en deux composantes qui sont polarisées en deux directions de vibration perpendiculaires. Ces deux composantes lumineuses traversent le

cristal avec deux différentes vitesses. Ce phénomène de double réfraction est appelé **biréfringence**, il est observé dans tous les cristaux anisotropes avec un impact plus au moins important. Une de ces deux composantes lumineuses polarisées traverse le cristal dans toutes ses directions avec la même vitesse, elle est alors appelée « raie ordinaire ». La seconde composante se propage avec une vitesse dépendante de la direction cristallographique du cristal, elle est appelée « raie extraordinaire » en opposition de la première. Il est à noter que le retard entre la raie ordinaire et la raie extraordinaire augmente lorsque l'épaisseur du cristal augmente. La biréfringence d'un cristal est alors définie par :

$$B = | n_e - n_o |$$

où n_e et n_o sont les indices de réfraction extraordinaire et ordinaire. Cette expression est correcte pour toutes les zones d'un cristal anisotrope sauf quand la lumière se propage parallèlement ou orthogonalement à son axe optique. Pour le premier cas, comme déjà expliqué les raies ordinaire et extraordinaire ne sont pas séparées et se propagent à la même vitesse. Quand la lumière incidente est orthogonale à l'axe optique du cristal, les deux raies ne sont pas séparées mais se propagent avec deux vitesses différentes.

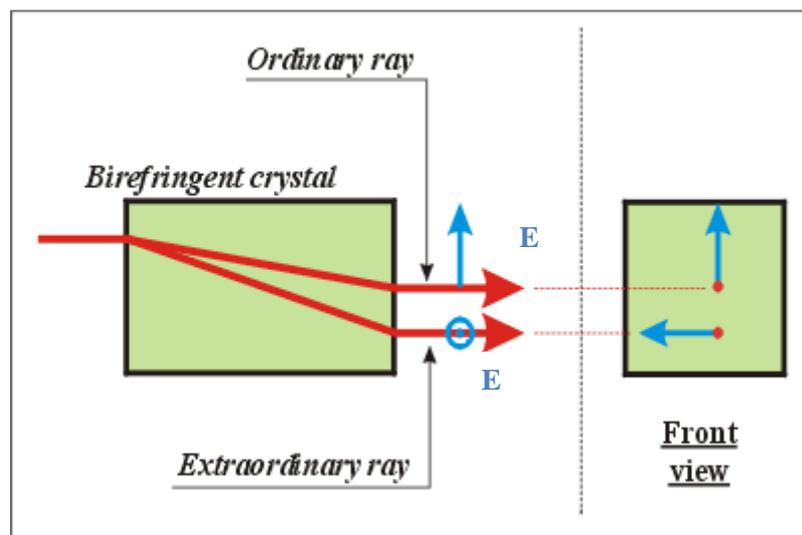


Figure 8-5 : Schématisation du passage d'une lumière incidente dans un cristal anisotrope selon une direction différente de son axe optique. On obtient deux composantes lumineuses « ordinaire » et « extraordinaire » séparées qui sont polarisées perpendiculairement et de vitesses différentes.

8.5 Annexe : Traitement de données (Subroutine Matlab)

Ce programme a pour but de tracer les courbes de transition locales. En effet, il permet de suivre l'intensité de segments de pixel d'une région sélectionnée du cristal en fonction du temps. La valeur de la transmission optique est moyennée sur un ensemble de pixels appartenant à des segments équidistants perpendiculaires à la direction de propagation de la nouvelle phase. Ensuite, le programme cherche la valeur pour laquelle la transmission est égale à 0,5 pour chaque segment de pixel et trace ainsi la courbe de déplacement de la paroi de la nouvelle phase. En dernière étape, le programme fait la dérivée du déplacement pour donner la vitesse instantanée de la nouvelle phase et donne aussi sa vitesse moyenne.

```
clear all;  
close all;
```

```
% Entrer le nom de la séquence d'images Tif à traiter, le temps séparent les  
deux images et la taille en micromètre d'un pixel attention au grossissement de  
l'objectif utilisé.
```

```
fname = input('entrer le nom de fichier avec son extension .tif : ','s');
```

```
dt = input('Entrer le Kinetic cycle time pour la séquence en (s) : ');  
pas_pixel = input('Entrer la taille du pixels ( $\mu\text{m}$ ) : ');
```

```
% Choisir la direction de propagation de la paroi de la nouvelle phase. Une  
moyenne de la transmission optique serait faite sur des segments équidistants de  
pixels perpendiculaires à cette direction de propagation.
```

```
info_direction = menu('Choix de la direction','Ligne','Colonne');
```

```
info = imfinfo(fname);  
num_images = numel(info);
```

```
A = imread(fname);
```

```
%zone_vec = [45 50 45 55];  
[B,zone_vec] = imcrop(A);  
zone_vec = round(zone_vec);  
[B,zone_norm] = imcrop(A);  
zone_norm = round(zone_norm);
```

```

for k = 1:num_images,
    A = imread(fname, k);
    A = double(A);
    %image_A{k} = A;

    B = A(zone_norm(2):zone_norm(2)+zone_norm(4)-
1,zone_norm(1):zone_norm(1)+zone_norm(3)-1);
    A = A(zone_vec(2):zone_vec(2)+zone_vec(4)-
1,zone_vec(1):zone_vec(1)+zone_vec(3)-1);

    [A_ligne A_colonne] = size(A);
    [B_ligne B_colonne] = size(B);

    back_ground = 0;

    for ji=1:B_ligne,
        for ij=1:B_colonne,
            back_ground = back_ground + B(ji,ij)/(B_ligne*B_colonne);
        end;
    end;

    A = A./back_ground;

    if info_direction==1,
        for ji=1:A_ligne,
            ligne = 0;
            for ij=1:A_colonne,
                ligne = ligne + A(ji,ij)/A_colonne;
            end;
            ligne_moyenne(ji,k) = ligne;
        end;

    elseif info_direction==2,
        for ji=1:A_colonne,
            colonne = 0;
            for ij=1:A_ligne,
                colonne = colonne + A(ij,ji)/A_ligne;
            end;
            colonne_moyenne(ji,k) = colonne;
        end;
    end;
end;

if info_direction==1,
    for ji = 1:A_ligne,
        y = (ligne_moyenne(ji,:)-min(ligne_moyenne(ji,:)))/(max(ligne_moyenne(ji,:))-
min(ligne_moyenne(ji,:)));
        x = [1:length(ligne_moyenne(ji,:))].*dt;
        resultat{3*ji-1} = y;
        resultat{3*ji-2} = x;
    end;
end;

```

```

resultat{3*ji} = '-s';

xx = x(1):dt/1e3:x(length(x));
yy = interp1 (x, y, xx, 'cubic');

[yy_max yy_max_indice] = max(yy<0.51 & yy>=0.5);
temps(ji,1) = xx(yy_max_indice);
position(ji,1) = (ji-1)*pas_pixel;
end;
elseif info_direction==2,
    for ji = 1:A_colonne,
        y = (colonne_moyenne(ji,:)-
min(colonne_moyenne(ji,:)))/(max(colonne_moyenne(ji,:))-
min(colonne_moyenne(ji,:)));
        x = [1:length(colonne_moyenne(ji,:)).*dt;
resultat{3*ji-1} = y;
resultat{3*ji-2} = x;
resultat{3*ji} = '-s';

        xx = x(1):dt/1e3:x(length(x));
yy = interp1 (x, y, xx, 'cubic');

        [yy_max yy_max_indice] = max(yy<0.505 & yy>=0.5);
temps(ji,1) = xx(yy_max_indice);
position(ji,1) = (ji-1)*pas_pixel;
end;
end;

info_nucleation = menu('Direction de la propagation','Haut vers Bas // Gauche
vers droite','Bas vers Haut // Droite vers Gauche');

if info_nucleation==2,
    position = abs(position-max(position));
end;

temps = temps - min(temps);
% position = ([1:length(temps)]-1).*pas_pixel;

[temps indice_range] = sort(temps);
position = position(indice_range);

temps2 = temps(1):temps(length(temps))/1e4:temps(length(temps));
position2 = interp1 (temps, position, temps2, 'cubic');

vitesse = diff(position2)./diff(temps2);

plot(resultat{:});
xlabel('Time (s)');
ylabel('Normalized transmittance (arb.unit)');

```

```

print('fig_transmittance.eps','-depsc');
res = [resultat{1}];
for ji = 1:length(resultat)/3,
    res = [res,[resultat{3*ji-1}]];
end;
dlmwrite ('resultat.txt',res,'delimiter',char(9),'precision','%5e');
figure(2);
[AX,H1,H2]=plotyy(temps2,position2,temps2(1:length(vitesse)),vitesse);
xlabel('Time (s)','fontsize',12,'fontweight','b');
ylabel(AX(1),'Displacement of domain bondary in crystal
no1 (μm)', 'fontsize',10,'fontweight','b');
ylabel(AX(2),'Velocity of domain bondary in the crystal
no1 (μm/s)', 'fontsize',10,'fontweight','b');
set(AX(1),'fontsize',10,'fontweight','b');
set(AX(2),'fontsize',10,'fontweight','b');
set(H1,'linewidth',2);
set(H2,'linewidth',2);
dlmwrite ('position.txt',[temps,position],'delimiter',char(9),'precision','%5f');
dlmwrite
('vitesse.txt',[temps2(1:length(vitesse)),vitesse],'delimiter',char(9),'precision','%5f');

saveas(1,[fname(1:length(fname)-4) '_transition.fig']);
saveas(1,[fname(1:length(fname)-4) '_transition.emf']);
saveas(2,[fname(1:length(fname)-4) '_vitesse.fig']);
saveas(2,[fname(1:length(fname)-4) '_vitesse.emf']);

vitesse_moyenne = mean(vitesse);
disp(['La vitesse moyenne de déplacement est : ' num2str(vitesse_moyenne) '
μm/s']);

```

8.6 Annexe : Mesure de l'énergie d'une impulsion laser sous l'objectif x50

Les mesures de l'énergie des impulsions laser ont été effectuées avec un énergie-mètre Melles Griot 13PEM001 la distance focale de l'objectif. Puisque les composantes du montage optique ne changent pas, une interpolation linéaire permet de trouver les valeurs pour des impulsions très faibles ($y \approx 0.326 x$).

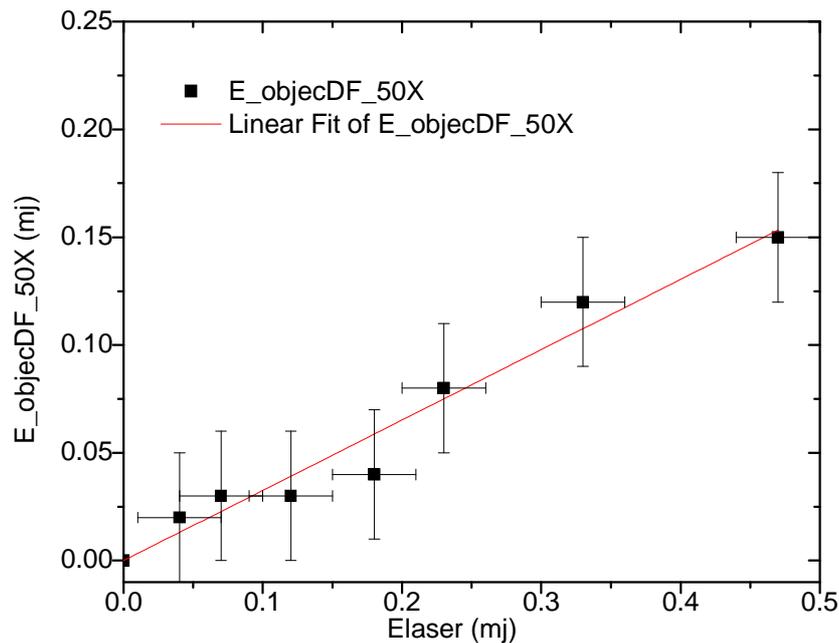


Figure 8-6 : Mesure de l'énergie de l'impulsion à la sortie du laser et sous l'objectif x50 avec le montage expérimental utilisé dans l'étude de la transition de spin.

On peut également calculer la densité d'énergie : $E_s = E/S$ avec $S = \pi * R * R$.
A l'aide de l'objectif 50x, nous avons pu focaliser l'impulsion laser sur un cercle dont le rayon est de **R = 1 μ m**.

8.7 Annexe : Listes des publications

ARTICLES

- 1) S. Bedoui, M. Lopes, W. Nicolazzi, S. Bonnet, S. Zheng G. Molnár and A. Bousseksou, **Triggering a Phase Transition By a Spatially Localized Laser Pulse: Role of Strain**, *Phys. Rev. Lett* 109, 135702 (2012)
- 2) S. Bedoui, M. Lopes, S. Zheng, S. Bonnet, G. Molnár, and A. Bousseksou, **Laser-Induced Artificial Defects (LIADs): Towards the Control of the Spatiotemporal Dynamics in Spin Transition Materials**, *Adv. Mater.* 24, 2475–2478 (2012)
- 3) S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H.J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, **Raman spectroscopic and optical imaging of high spin/low spin domains in the spin crossover complex [Fe(bapbpy)(NCS)₂]**, *Chem. Phys. Lett.* 499, 94–99 (2010)
- 4) H.J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou and G. Molnár. **Pressure-induced two-step spin transition with structural symmetry breaking: X-ray diffraction, magnetic and Raman studies**, *PRB.* 84, 144107 (2011)
- 5) Z.A. Castillo, S. Zheng, M.A. Siegler, O. Roubeau, S. Bedoui, S. Bonnet. **Tuning the transition temperature and cooperativity of bapbpy-based mononuclear spincrossover compounds: interplay between molecular- and crystal-engineering**, *Chem. Eur. J.* 17, 14826 – 14836 (2011)

CONFÉRENCES - SÉMINAIRES

- 1) **Conférence invitée** au EMM-FM (*The First Euro-Mediterranean Meeting on Functionalized Materials*), « **Spin Crossover Molecular Materials from Molecule to Molecular Devices** », 6-10 Septembre 2011, Sousse, Tunisie.
- 2) **Communication orale** à la 4^{ème} réunion du GdR MCM (Magnétisme et Commutation Moléculaires) **Imagerie spectroscopique et optique de la transition de spin dans le complexe [Fe(bapbpy)(NCS)₂]**, 7 Juillet 2010, Montpellier, France.
- 3) **Séminaire** à l'université de Tokyo, Department of Physics “ **Raman spectroscopic and optical imaging of HS/LS domains in spin crossover complexes**” le 05 Novembre 2010, Tokyo, Japon.
- 4) **Séminaire** à l'université de Kyoto, Department of Physics. “ **Raman spectroscopic and optical imaging of HS/LS domains in spin crossover complexes**”, le 01 Novembre 2010, Kyoto, Japon.

Présentation par affiche à MOLMAT-2010 (3rd International Symposium on Molecular Materials), S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, A. Bousseksou : **Spectroscopic imaging of the growth of like-spin domains in single crystals of the spin crossover complex [Fe(bapbpy)(NCS)₂]**, le 5-8 Juillet 2010, Montpellier, France.

Formations et ateliers scientifiques

- Formation à la sécurité Laser (LAAS-CNRS, Toulouse)
- Journée de formation en Thermométrie Infrarouge (MRCT-CNRS, Limoges)
- Formation « Diffraction Rayon X : Résolution de structures ». (LCC, Toulouse)
- Formation prises de parole en publique, Conduite de réunion, Gestion de projet (Cabinet Progress)
- Animation de l'atelier scientifique : La supraconductivité fête ses 100 ans, en Octobre 2011 à Montgailhard.

RESUMÉ DE LA THÈSE EN ANGLAIS

Molecular spin crossover (SCO) complexes are benchmark examples of materials exhibiting bistability and associated structural phase transitions. The spin crossover phenomenon can be triggered by a variety of external perturbations (temperature change, laser pulse, etc.) and entails a spectacular change of different physical properties: color, density, magnetic susceptibility and so on. This phenomenon has been deeply characterized using Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, as well as magnetic and optical methods. However, the in situ observations of the nucleation, the evolution of the phase boundaries and the associated changes of the microstructure have been scarcely reported in spin crossover solids. Much remains unknown concerning the nucleation and growth kinetics for cooperative SCO systems. In this context, we aimed to study the spatial and temporal dynamics of the spin transition using Raman spectral and optical imaging of micro-sized single crystals.

For our experiments we have chosen the molecular spin crossover compound [FeII(bapbpy)(NCS)2] (bapbpy = N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine). This compound shows a two-step spin transition between the high spin (HS) and low spin (LS) states, where both steps are of first order and accompanied by a hysteresis loop. Optical microscopy studies on this compound allowed us to observe the heterogeneous nucleation of different spin domains and to clearly follow their propagation in single crystals. These results were confirmed by Raman spectroscopy and provided us with clear-cut spectroscopic evidence of the coexistence of micro-sized spin state domains. The use of different optical contrast techniques allowed us to determine the velocity of the domain barrier, which was typically around a few micrometers per second. We also carried out also comparative studies of a non cooperative compound [Fe(Meta'Me2(bapbpy)(NCS)2)]. In line with the very gradual character of the SCO in this compound, its spin crossover process is accomplished in a homogenous manner without discernible domain formation. These reproducible observations suggest that it may be possible to modulate or even to control the spatiotemporal development of the SCO phenomenon. We demonstrate that it is possible to radically change the spatiotemporal dynamics of a first-order structural phase transition by ablating micrometric surface-relief defects in the crystal surface of [Fe(bapbpy)(NCS)2]. The idea is to ablate a microstructural defect where the nucleation barrier is reduced to such an extent that nucleation occurs preferentially at this site and the new phase is thus expected to propagate from this new point throughout the crystal. So, we report on pre-determined nucleation, guided motion, and trapping of the phase boundary.

In parallel, we also studied the spin transition induced by a single nanosecond laser pulse. We carried out a conceptually new investigation where the phase transition was triggered by a spatially localized laser pulse within a comparatively large single crystal. The application of the laser pulse leads to the switching of the molecules from the LS to the HS state and a micro-sized HS nucleus is formed in the photo-excited volume. We show that the whole crystal can be transformed to the new phase from this initial domain thanks to a stress-driven self-amplification process. We point out that the key control parameter for the stability of the laser-induced initial domain is the accommodation strain energy. These results have broad implications for the field of photo induced phase transitions. They reveal that the stress-driven phase boundary motion can be a very efficient, but at the same time a rather slow stage of the overall switching process in cooperative systems.

RESUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

Les matériaux à transition de spin présentent un fort potentiel industriel en raison de la possibilité de modulation de leurs propriétés magnétiques, optiques, électriques et mécaniques. Ces propriétés liées à la transition de spin sont principalement caractérisées et étudiées grâce à plusieurs techniques habituelles telles que la spectroscopie Mössbauer, la diffraction des rayons X, mesure d'aimantation ou d'absorption optique etc. En revanche, la distribution spatiale et temporelle des états de spin au cours de la transition a été très peu étudiée dans la littérature. Par conséquent, l'objectif de ce travail consiste à étudier la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin induite par la température ou par une impulsion optique (nanoseconde). L'échantillon principalement étudié est le composé $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ où le «bapbpy» correspond au ligand N-(6-(6-(pyridin-2-ylamino)pyridin-2-yl)pyridin-2-yl)pyridin-2-amine. Ce composé présente une transition de spin thermo-induite en deux étapes et possède une forte coopérativité car ces deux transitions sont du premier ordre, présentant chacune une hystérésis. De plus, des études comparatives avec un deuxième composé faiblement coopératif ont été réalisées et nous ont permis de discuter la dynamique spatio-temporelle en fonction de la force de coopérativité des systèmes. La dynamique de la transition de spin en fonction de la température a été caractérisée par microscopie optique et par cartographie Raman dans des monocristaux. Nous avons réussi à imager la séparation des phases haut spin (HS) et bas spin (BS) au cours de la transition de spin et à obtenir une signature à la fois spectroscopique et optique de la coexistence des « domaines de spin » de taille micrométrique. Grâce à cette étude, nous avons mis en évidence un mécanisme de nucléation hétérogène favorisée par des inhomogénéités structurales (bords du cristal, dislocations, défauts, etc.). Cette nucléation est suivie d'une croissance anisotrope des « domaines de spin » avec une vitesse de l'ordre de quelques micromètres par seconde. L'effet prédominant des défauts structuraux sur la dynamique spatio-temporelle de la transition de spin thermo-induite nous a conduits à étudier la possibilité de concevoir des sites de nucléation artificiels. Dans cet objectif, des défauts microstructuraux par ablation laser ont été créés. Ces défauts ont pour effet de baisser la barrière énergétique de la nucléation et, par conséquent, la température de transition ainsi que la largeur de l'hystérésis sont modifiées. Cette modification des sites de nucléation a permis également de générer un changement dans la direction de propagation des phases HS et BS. Ainsi, un contrôle de la dynamique spatio-temporelle est démontré pour la première fois dans les composés à transition de spin.

La seconde partie de ces travaux a été réalisée sur l'étude de la transition de spin induite par une impulsion laser. En effet, à l'aide d'une impulsion laser (0,1 μJ , 4 ns, 532 nm) focalisée sur une petite zone de quelques micromètres, nous avons réussi à faire commuter des cristaux entiers grâce à un phénomène d'auto-amplification. Des observations importantes sur la taille critique du domaine induit par l'impulsion laser et sur la dynamique des parois de ces domaines ont pu être rapportées. Nous avons ainsi déterminé le rôle crucial des contraintes élastiques locales dans la stabilisation des domaines de spin. Ces études ouvrent de nouvelles perspectives pour la réalisation de systèmes photo-commutables à très fort rendement quantique grâce aux effets coopératifs intrinsèques des matériaux à transition de spin.

Mots clés : Transition de spin moléculaire, Dynamique spatio-temporelle, Nucléation-Croissance, Microscopie optique, Imagerie Raman, Contraintes élastiques.