



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Spécialité: Chimie

Présentée et soutenue par

Amal AKOU

Le 17 Septembre 2012

Matériaux Moléculaires Bistables : Application comme Capteurs de Gaz

JURY

M. Guillem AROMI, Professeur à l'Université de Barcelone, Rapporteur

M. Gilles LEMERCIER, Professeur à l'Université de Reims, Rapporteur

Mme Saïoa COBO SANTAMARIA, Maître de conférences à l'Université de Grenoble, Examinatrice

M. Philippe DEMONT, Professeur à l'Université de Toulouse, Examineur

M. Lionel SALMON, Chargé de recherche au CNRS, Toulouse, Membre Invité

M. Azzedine BOUSSEKSOU, Directeur de recherche au CNRS, Toulouse, Directeur de thèse

Ecole doctorale : Sciences de la Matière

Unité de recherche : Laboratoire de Chimie de Coordination

Directeurs de thèses : Azzedine Bousseksou et Lionel Salmon

A la mémoire de mon père

**Je n'aurais pas pu faire mieux pour toi, toi qui aurais tant aimé de nous
voir grandir, là où tu es, tu dois être fière de moi tout comme maman**

**A celle qui a attendue avec patience le fruit de sa bonne éducation et qui
m'a indiqué la bonne voie en me rappelant toujours que la volonté fait
toujours des grands hommes**

Emma

A mes frères et sœurs. Surtout Anouar, Anis et Wissem
Si je suis arrivée là c'est pour vous, je vous aime beaucoup
A mon frère Bariz et sa femme Dalila et ma petite nièce Amaly

Remerciement



Tous d'abord, toute ma gratitude ne pourra exprimer ma reconnaissance et mon respect à mon cher pays l'Algérie en particulier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique qui m'a accordé une bourse pour conduire ce travail.

Mes remerciements vont vers Messieurs Denis NEIBECKER, directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier Azzedine BOUSSEKSOU, mon directeur de thèse, Lionel SALMON mon co-directeur de thèse et Gabor MOLNAR de m'avoir donné un encadrement efficace, sans oublier leur soutien, surtout leur patience et le temps qu'ils m'ont consacré pendant ces trois ans. Si ce travail a pu être mené, c'est grâce à leurs conseils pour mes recherches ainsi que leur soutien dans les moments difficiles tout au long de ce travail. Je ne les remercierai jamais assez pour leurs qualités humaines. Encore Merci. A Carlos BARTUAL, je n'arrive pas à trouver les mots pour te remercier, tu étais toujours là pour moi, Gracias. Et sans que j'oublie William NICOLAZZI, qui est toujours là avec sa théorie.

Un vif remerciement à Gilles LEMERCIER et Gillem AROMI d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. A Philippe DEMONT et Saioa COBO SANTAMARIA d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont vers tous les membres de l'équipe p permanents ou non : Lionel R, Salma, Gautier, Manuel, Helena, Olena, Simon, Edna, Tarik... A Khaldoun, toi qui veux toujours me casser me disant *لعلك كرسك* merci pour tout Khaldoun, tu étais non seulement un collègue de travail mais aussi un vrai frère. A mi amor Kabylo de Colombiano Carlos Q, toi qui me disais que ce n'est pas HALAL cette fois ci je te dis que c'est HALAL. A Illia, toi qui demandais aux autres de me tuer «tue la» merci beaucoup de m'avoir supporté et dieu merci, je suis toujours vivante *дядкую illouchka*. Merci beaucoup à Gaëlle pour le temps que tu as consacré pour la correction de ma thèse. Merci à Xin et Zhao d'avoir partagé le bureau avec moi, ce qui m'a aidé à améliorer mon anglais même si

je n'ai pas eu le Toeic; mais je sens vraiment que mon niveau est plus le même.
????????????????.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble de l'équipe NBS (LAAS, Toulouse) en particulier à Christophe Thibault.

Je tiens à remercier le service technique du LCC, J.-F. MEUNIER et A. MARI (mesures magnétiques), G. OLLIVIER (analyses élémentaires), L. VENDIER (cristallographie).

Je suis très reconnaissante à Philippe MARCHAL, Ingénieur de Recherche CNRS - Physicien qui m'as mis en contact avec ces collègues de Laboratoires de Chimie des Fluides Complexes et d'Irradiation, CEA, Marcoule. Un vif remerciement à Arnaud POULESQUEN, Frédéric GOETTMANN et Adeline DANNOUX-PAPIN qui m'ont intégré dans leurs groupes de recherche pour un post doc.

Un grand merci aux membres de ma famille notamment ma chère maman qui n'arrête pas de me conseiller et de m'encourager. Si je suis vraiment arrivée ici c'est grâce à toi yem. A mes sœurs Sadjia et Nacima qui sont toujours là pour leurs frères, merci beaucoup. Ainsi qu'une pensée à Madiha, Mounir, Hamza (Fares), Anouar, Anis et Wissem. A mon chère frère Bariz et sa femme Dalila et leurs petite fille Amalya. Sans oublier Mouhand Chrif qui a été toujours là pour nous. A toute la famille AKOU avec un double ou un seul K.

Merci à mes amis de A à Z pour l'ambiance du bled surtout celle de la Kabylie, Tinmirth a lé jeunes. A mes chères Hadjila, Faiza, Ahlem, Dehya, Lamia et Kahina.

Résumé de thèse

Les matériaux moléculaires à transition de spin (TS) offrent de nombreuses opportunités en termes d'applications dans le domaine de l'électronique, du stockage de l'information, de l'affichage numérique, de la photonique et du photo-magnétisme. Parmi les différentes familles de composés à TS, nous avons choisi de travailler avec les polymères de coordination qui présentent une bistabilité proche de la température ambiante. Le choix judicieux des ligands et des contre-ions permettent de moduler les propriétés finales de ces composés, et même dans certains cas de combiner de façon synergétique des propriétés physiques différentes. Les travaux développés dans ce mémoire tentent de répondre aux différentes questions liées au défi de l'échelle nanométrique des matériaux à TS. La synthèse, l'élaboration de couches minces, leur nanostructuration et l'ingénierie de matériaux inorganiques bistables, ainsi que leurs propriétés physiques sont présentées. Par ailleurs, une nouvelle technique de détection de la transition de spin est développée : la diffraction optique basée sur la modulation de l'indice de réfraction d'une structure périodique de motifs à transition de spin en raison du changement contrôlé de l'état de spin du matériau. Cette approche est également utilisée comme protocole pour la détection de molécules invitées en raison des interactions de ces molécules avec le réseau à transition de spin qui vient modifier le signal de diffraction. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un projet ANR (intitulé CHEMOSWITCH), qui vise à explorer selon une approche multidisciplinaire (chimique/physique/nanotechnologique), fondamentales et appliquées, l'effet et la sélectivité d'adsorption de gaz (ou de vapeur) sur les propriétés de transition de spin de nanomatériaux en étudiant le changement leurs propriétés optiques. Ces nano-objets pourraient faire l'objet d'applications industrielles dans le domaine des capteurs de gaz et, de façon plus exploratoire, pourraient permettre la réalisation de dispositifs pour la photonique (filtres optiques, guides d'ondes, réseaux de diffractions adressables, ...).

Table des matières

Introduction générale	1
A. Introduction à la transition de spin	
A.1. Phénomène de transition de spin	3
A.1.1. Généralités sur la transition de spin.....	3
A.1.2. Transition de spin thermique	6
A.1.2.1. Notion de coopérativité et caractéristiques des transitions	6
A.1.2.2. Aspects thermodynamiques.	9
A.1.3. Transition de spin sous autres stimuli.....	11
A.1.4. Méthode de détection de la transition de spin.....	15
A.2. Choix des matériaux à transition de spin	17
A.2.1. Les composés de la famille des triazoles	18
A.2.2. Les composés de la famille des clathrates d'Hoffman.....	22
A.2.3. Adsorption des molécules invitées par des composés polymériques à transition de spin.....	25
A.3. Transition de spin à l'échelle nanométrique	32
A.3.1. Etat de l'art sur l'élaboration des nanoparticules.....	32
A.3.2. Etat de l'art sur l'élaboration des couches minces	36
A.4. Détection de la transition de spin à l'échelle nanométrique	41
A.4.1. Détection par les plasmons de surface.....	42

A.4.2. Détection par la Fluorescence	42
A.5. Objectifs de ce travail de thèse.....	44
B. Etude d'absorption sur le Composé massif de chlathrate d'Hofmann {Fe(bpac)Pt(CN)₄}	
B.1. Synthèse et caractérisation du composé {Fe(bpac)Pt(CN)₄}.....	45
B.1.1. Synthèse du complexe {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄] }	46
B.1.2. Analyses chimiques	46
B.1.2.1. Microanalyse	46
B.1.2.2. Analyses thermiques.....	47
B.1.3. Etudes des propriétés physiques.....	48
B.1.3.1. Micro-spectroscopie Raman	48
B.1.3.2. Mesures magnétiques.....	49
B.2. Insertion de vapeurs de molécules par diffusion sur la poudre.....	50
B.2.1. Protocole expérimental	51
B.2.2. Adsorption de vapeurs des molécules hétérocycliques	53
B.2.2.1. Analyses chimique.....	53
B.2.2.2. Etude des propriétés physiques.....	55
B.2. 3. Adsorption des vapeurs de molécules benzéniques.....	57
B.2.3.1. Analyses chimique.....	58
B.2.3.2. Etude des propriétés physiques.....	59

B.2.3.3. Micro-spectroscopie Raman.....	62
B.2.4. Adsorption des vapeurs de molécules de diphenylacétylène.....	63
B.3. Insertion de molécules lors de la cristallisation du polymère.....	65
B.3.1. Protocole expérimental.....	65
B.3.2. Diffraction des rayons X sur monocristal.....	66
B.3.2.1. Structure cristalline du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xTCB$	66
B.3.2.2. Structure cristalline du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xIB$	70
C. Caractérisations et adsorption du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ élaboré en couches minces	
C.1. Elaboration et caractérisation des couches minces du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.....	73
C.1.1. Elaboration des couches minces.....	73
C.1.1.1. Préparation des substrats.....	73
C.1.1.2. Choix de la couche d'accrochage.....	73
C.1.1.3. Elaboration des couches minces par la méthode d'assemblage séquentielle.....	74
C.1.2. Caractérisation topographique des couches minces.....	76
C.1.3. Mesures physiques.....	78
C.1.3.1. Spectroscopie Infrarouge (Réflectance spéculaire)	78
C.1.3.2. Spectroscopie Raman.....	79

C.2. Adsorption des molécules aromatiques sur les couches minces	82
C.2.1. Adsorption des vapeurs de molécules hétérocycliques (pyridine, pyrazine et triazine)	83
C.2.1.1. Caractérisation par micro-spectroscopie Raman.....	83
C.2.1.2. Effet de l'adsorption des molécules sur le comportement de transition de spin des films minces.....	86
C.2.2. Adsorption de molécules mono halogène de benzène (IB, BrB, CB)	91
C.3. Micro- et nano-structuration des couches minces de {Fe(bpac)Pt(CN)₄}	92
C.3.1. Micro et nanostructuration des couches minces.....	92
C.3.1.1. Dépôt de la résine.....	93
C.3.1.2. Reproduction des motifs sur la résine.....	94
C.3.1.3. Développement ou révélation de la résine.....	94
C.3.1.4. Transfert des motifs.....	94
C.3.2. Caractérisation des dépôts.....	95
C.3.2.1. Caractérisation par AFM.....	95
C.3.2.2. Micro-spectroscopie Raman.....	96
D. Etude des réseaux de diffraction à transition de spin	
D.1. Caractéristiques des réseaux de diffraction	100

D.1.1. Equation d'un réseau de diffraction.....	100
D.1.2. Les différents types de réseaux de diffraction.....	102
D.1.3. Fabrication des réseaux de diffraction.....	104
D.1.4. Théorie des réseaux de diffraction.....	106
D.1.4.1. Point sur les différentes théories.....	106
D.1.4.2. Théorie de transmittance.....	107
D.2. Réseaux à transition de spin réalisés à partir du complexe	
de {[Fe(hptrz)₃](OTs)₂}.....	114
D.2.1. Préparation des réseaux du composé {[Fe(hptrz) ₃](OTs) ₂ }.....	114
D.2.1.1. Fabrication du timbre en PDMS.....	114
D.2.1.2. Préparation de la solution de {[Fe(hptrz) ₃](OTs) ₂ }.....	117
D.2.1.3. Micro moulage assisté par un solvant (SAMIM)	118
D.2.2. Caractérisation des réseaux de motif du composé	
{[Fe(hptrz) ₃](OTs) ₂ }.....	119
D.2.2.1. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	119
D.2.2.2. Mesures de diffraction optique.....	122
D.2.3. Détection de la transition de spin par diffraction optique.....	129
D.2.4. Mesure de l'indice de réfraction.....	137
D.2.5. Théorie de la diffraction.....	143
D.2.5.1. Comparaison entre la théorie et l'expérience	143
D.2.5.2. Effet de la variation de l'épaisseur du film sur l'efficacité diffractée..	146

D.2.5.3. Détermination de la fraction haut spin.....	147
D.2.6. Etudes de l'adsorption de vapeurs sur les réseaux de diffraction	
Du composé {[Fe(hptz) ₃](OTs) ₂ }: Vers les capteurs de gaz	148
D.2.6.1. Adsorption de molécules d'eau.....	149
D.2.6.2. Adsorption des vapeurs de méthanol sur un réseau de diffraction {[Fe(hptz) ₃](OTs) ₂ }.....	151
D.2.6.3. L'effet du méthanol sur le matériau massif de {[Fe(hptrz) ₃](OTs) ₂ }..	154
D.3. Réseaux de motifs du complexe {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}	155
D.3.1. Préparation des réseaux.....	155
D.3.1.1. Photolithographie.....	156
D.3.1.2. Transfert des motifs.....	158
D.3.2. Caractérisation des réseaux.....	158
D.3.2.1. Caractérisation par Microscopie AFM.....	158
D.3.2.2. Diffraction Optique.....	159
D.3.3. Détection de la transition de spin par la diffraction optique.....	160
D.3.4. Etude de l'effet de la réduction de l'épaisseur sur la transition de spin.....	165
D.3.5. Adsorption des molécules aromatiques dans les réseaux du Composé {Fe(bpac)[Pt(CN) ₄]}	169
D.3.5.1. Effet de l'adsorption des vapeurs de molécules d'halogène de	

benzène (IB, BrB et CB) sur le comportement de la transition de spin des réseaux de diffraction.....	169
D.3.5.2. Etude de l'effet de la réduction de l'épaisseur sur l'adsorption de molécules invitées et sur la transition de spin.....	170
Conclusions et perspectives.....	174
Bibliographie.....	177
Annexes.....	188

Introduction générale

A l'échelle micrométrique, les matériaux présentent la plupart du temps les mêmes propriétés physiques que celles mesurées à l'échelle macroscopique. En revanche, à l'échelle nanométrique, les matériaux peuvent présenter des propriétés physiques qui s'éloignent de celles du composé massif. Il est par conséquent impératif de mieux comprendre ces phénomènes liés à la réduction de taille des matériaux pour développer les nanotechnologies. L'étude fondamentale de ces nanomatériaux est donc nécessaire et représente un défi majeur actuel. Elle permettra de mieux appréhender ces phénomènes dans le but de développer des applications futures.

Les matériaux moléculaires à transition de spin (TS) offrent de nombreuses opportunités en termes d'applications dans le domaine de l'électronique, du stockage de l'information, de l'affichage numérique, de la photonique et du photo-magnétisme. Parmi les différentes familles de composés à TS, nous avons choisi de travailler avec les polymères de coordination qui présentent une bistabilité proche de la température ambiante. Le choix judicieux des ligands et des contre-ions permettent de moduler les propriétés finales de ces composés et même dans certains cas, de combiner de façon synergétique des propriétés physiques différentes. Les travaux développés dans ce mémoire tentent de répondre aux différentes questions liées au défi de l'échelle nanométrique des matériaux à TS. La synthèse de matériaux inorganiques bistables, leur élaboration en couches minces, leur nanostructuration ainsi que leurs propriétés physiques sont présentées. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un projet ANR (intitulé CHEMOSWITCH) qui vise à explorer selon une approche multidisciplinaire (chimique/physique/nanotechnologique, fondamentales et appliquées), l'effet et la sélectivité d'adsorption de gaz (ou de vapeur) sur les propriétés de transition de spin de nanomatériaux en étudiant le changement de leurs propriétés optiques. Ces nano-objets pourraient faire l'objet d'applications industrielles dans le domaine des capteurs de gaz et, de façon plus exploratoire, pourraient permettre la réalisation de dispositifs pour la photonique (filtres optiques, guides d'ondes, réseaux de diffraction adressables, ...).

Ainsi, suivant ces différents objectifs, ce manuscrit sera divisé en quatre parties :

Dans la partie A seront présentés en premier lieu quelques rappels historiques et théoriques sur le phénomène de transition de spin et les matériaux présentant des propriétés particulières permettant d'entrevoir des applications dans les domaines de l'affichage et du stockage de données. Dans un second lieu sera réalisé un état de l'art sur ces matériaux à l'échelle nanométrique et sur les diverses stratégies récemment développées pour détecter la transition de spin des nanomatériaux.

La partie B sera dédiée à la synthèse et l'étude de l'adsorption de molécules aromatiques sur les propriétés du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ à l'échelle macroscopique. Les effets de ces molécules exercés au sein de la structure de ce composé et la relation entre la nature de ces effets et la température de transition des matériaux seront abordés.

La partie C présentera l'élaboration et la caractérisation des films minces et des nanostructures du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ainsi que l'effet des molécules invitées sur leurs propriétés.

Enfin, la partie D sera consacrée à l'étude de la transition de spin par une nouvelle technique dans ce domaine : la diffraction optique basée sur la modulation de l'indice de réfraction d'une structure périodique de motifs à transition de spin provenant du changement contrôlé de l'état de spin du matériau. Cette approche est également utilisée comme protocole pour la détection de molécules invitées en raison des interactions de ces molécules avec le réseau à transition de spin qui vient modifier le signal de diffraction.

Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives envisageables seront regroupés dans la conclusion.

A. Introduction à la transition de spin

A.1. Phénomène de transition de spin

A.1.1. Généralités sur la transition de spin

Le phénomène de transition de spin a été découvert en 1931 lors de l'observation d'un «comportement magnétique inattendu» sur des trithiocarbonates du Fe(III).^[1] Vingt cinq ans plus tard, en 1956, la notion d'équilibre de spin fut évoquée.^[2] En 1959, cette notion d'équilibre de spin a été expliquée sur des exemples de composés de nickel(II) tétracoordinés par la faiblesse de l'écart énergétique entre les niveaux triplets et singulets.^[3] Les auteurs de ces travaux auraient ainsi prévu qu'une conversion de spin peut être induite sous l'effet de la température par peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. Cette hypothèse fut vérifiée en 1961 par le suivi du moment magnétique du composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]\text{I}_2$ en fonction de la température.^[4] Il est maintenant admis que le phénomène de transition de spin peut s'observer lorsque la force du champ de ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d.

Le phénomène de transition de spin peut intervenir pour un certain nombre d'ions métalliques appartenant à la première série des métaux de transition et plus particulièrement ayant des configurations électroniques $3d^4$ à $3d^7$ comme dans des composés de Fe(III)^[1,5], Fe(II)^[6,7], Co(II)^[8], Co(III)^[1,9], Mn(II)^[10] et Mn(III)^[11].

L'intérêt de ces composés réside donc dans le fait qu'ils possèdent deux états électroniques correspondant à deux états de spin : par exemple pour un ion $3d^6$ il s'agit de l'état haut spin, HS, magnétique ($S = 2$) et l'état bas spin, BS, non magnétique ($S = 0$). Historiquement, l'étude de ces matériaux a coïncidé avec le développement de la spectroscopie Mössbauer qui permet de déterminer précisément le pourcentage des états BS et HS. La commutation BS \leftrightarrow HS s'accompagne de modifications des propriétés optiques et structurales à l'état solide et de nombreuses techniques permettent de suivre ce phénomène. L'ion libre Fe(II) possède une configuration électronique $[\text{Ar}]3d^6$ où les cinq orbitales d sont dégénérées. Lorsqu'il est complexé à six ligands, il adopte une configuration octaédrique qui entraîne la levée de dégénérescence des orbitales d en niveaux de symétrie t_{2g} triplement dégénérés (correspondant aux trois orbitales dxy, dxz et

dyz) et en niveaux de symétrie e_g doublement dégénérés (correspondant aux deux orbitales dx^2-y^2 et dz^2) de plus haute énergie. La différence d'énergie Δ qui sépare les deux niveaux t_{2g} et e_g est corrélée au champ cristallin par l'expression $\Delta = 10 Dq$, où Dq est défini comme le paramètre de force du champ ^[12] $Dq \propto \frac{\mu}{R^5}$ avec μ le moment dipolaire et R la distance métal-ligand. L'énergie du champ cristallin dépend alors de la symétrie (ici octaédrique) ainsi que de la nature des ligands impliqués dans le complexe. La levée de dégénérescence des 5 orbitales d entraîne la formation de deux niveaux d'énergies. Ainsi les électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes selon les valeurs relatives du champ de ligands et de l'énergie d'appariement, Π , des électrons :

Dans le cas où $\Delta \gg \Pi$, les électrons s'apparient dans les orbitales de plus basse énergie t_{2g} , en violant la règle de Hund. La résultante de spin électronique est nulle. C'est l'état bas-spin (BS, 1A_1), diamagnétique.

Dans le cas où $\Delta \ll \Pi$, les électrons occupent le maximum d'orbitales possibles suivant la règle de Hund. Il y a quatre électrons célibataires et le spin électronique résultant est $S = 2$. C'est l'état haut spin (HS, 5T_2), paramagnétique.

Dans le cas où $\Delta \sim \Pi$, le système peut passer d'un état à l'autre sous l'influence de plusieurs facteurs externes à savoir une variation de température, une pression, une irradiation lumineuse, l'application d'un champ magnétique ou électrique et enfin par l'influence des analytes chimiques (molécules insérées dans la structure).^[13,14] La condition pour que la transition de spin thermique se produise est que la différence d'énergie entre les états HS et BS soit de l'ordre des énergies thermiquement accessibles $k_B T$:

$$\Delta E^0 = E_{HS}^0 - E_{BS}^0 \sim k_B T \quad \text{A.1}$$

La figure A.1.1.1 montre le diagramme d'occupation des orbitales d pour un ion Fe(II) et le phénomène de transition de spin.

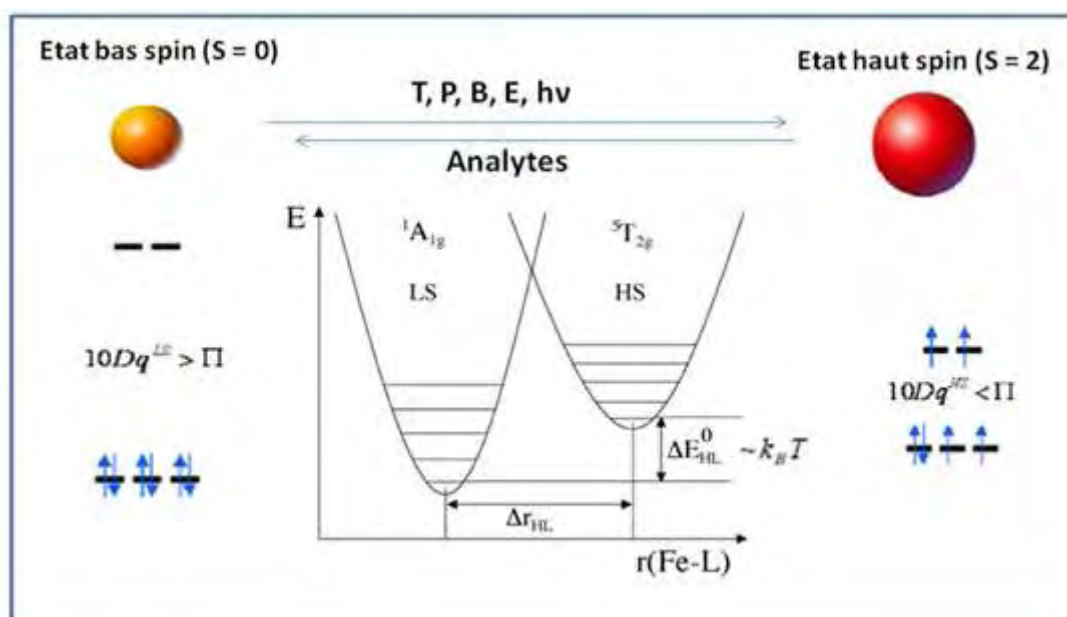


Figure A.1.1.1 : Diagramme des niveaux d'énergie et d'états de spin de l'ion Fe(II) dans un environnement octaédrique

Le diagramme de Tanabe-Sugano de la **figure A.1.1.2** montre pour un ion de configuration d^6 dans un environnement octaédrique les énergies en termes spectroscopiques correspondant aux niveaux fondamentaux et excités en fonction du champ de ligands $10Dq$. Il est aisé de voir dans ce diagramme qu'un état 5T_2 correspond à l'état haut spin, stabilisé par les champs faibles alors que l'état 1A_1 correspond à l'état bas spin, stabilisé par les champs forts. Pour des complexes avec un champ de ligand proche de la valeur critique (Δ_c), où Π et $10Dq$ ont des valeurs similaires et où la différence d'énergie entre les états HS et LS est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique ($k_B T$), une TS provoque le changement du paramètre $10Dq$.

Ce phénomène peut être considéré comme un transfert électronique intra-ionique. Dans l'état HS, la population des sous-ensembles anti-liants e_g entraîne une augmentation des distances métal-ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin engendre non seulement des changements des propriétés magnétiques et optiques mais aussi une modification des propriétés vibrationnelles ainsi que des propriétés structurales à l'état solide. En effet, la transition HS \rightarrow BS s'accompagne donc d'une contraction des longueurs de liaison métal-ligand. Cet effet a une double origine : d'une part, l'effet de rétro-donation qui est dû au meilleur recouvrement des orbitales t_{2g} du métal avec les orbitales π^* vacantes du ligand dans l'état BS et d'autre part le recouvrement des orbitales e_g vacantes du métal et des orbitales occupées du ligand, favorisant ainsi des interactions de type σ .

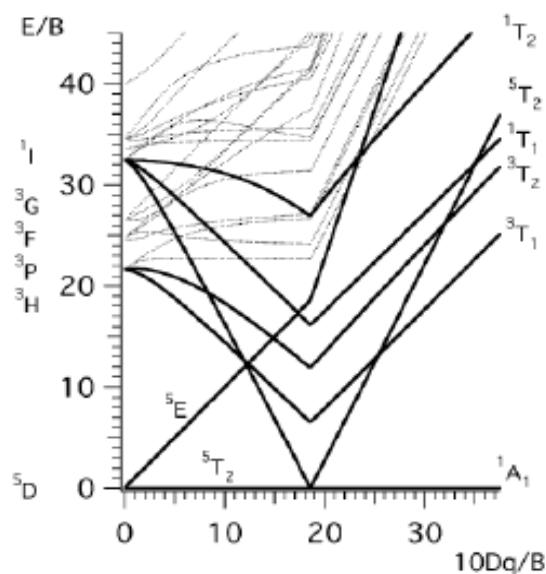


Figure A.1.1.2. - Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion de configuration d^6 en symétrie octaédrique.

En se basant sur les diagrammes de la *figure A.1.1.1* et *A.1.1.2*, comme $10Dq$ dépend de la longueur de liaison métal-ligand ($\frac{10Dq^{HS}}{10Dq^{BS}} = \left(\frac{r_{HS}}{r_{BS}}\right)^n$) et comme Π varie peu, la différence d'énergie $\Delta E^\circ = E^\circ_{HS} - E^\circ_{BS}$ peut être estimée en fonction de $10Dq_{HS}$ ou $10Dq_{BS}$ suivant le **tableau A.1**.

Tableau A. 1. Valeurs du champ cristallin associées à un état HS ou BS pour l'ion $Fe(II)$.

	HS	HS \leftrightarrow BS	BS
$10 Dq^{HS} (cm^{-1})$	< 10000	~ 11000 - 12500	-
$10 Dq^{BS} (cm^{-1})$	-	~ 19000 - 22000	> 23000
$\Delta E^\circ (cm^{-1})$	< 0	0-2000	> 2000

Ainsi, pour des complexes ayant un champ cristallin Δ proche de Π , c'est-à-dire $\Delta E^\circ = 0-2000 \text{ cm}^{-1}$, le système peut passer d'un état à l'autre sous l'effet de la température.

A.1.2. Transition de spin thermique

A.1.2.1. Notion de coopérativité et caractéristiques des transitions

Le phénomène de transition de spin a été décrit en phase liquide et en phase solide. Divers comportements ont été observés. Dans le cas des liquides, la transition s'effectue

toujours d'une façon graduelle en raison des faibles interactions coopératives entre les centres métalliques. En phase solide, la transition peut être graduelle (faibles interactions), abrupte, avec ou sans hystérésis (plus fortes interactions). Le type de transition est directement relié aux interactions intermoléculaires, autrement dit à la coopérativité.

La *figure A.1.2.1* représente les différents types de transition observés.

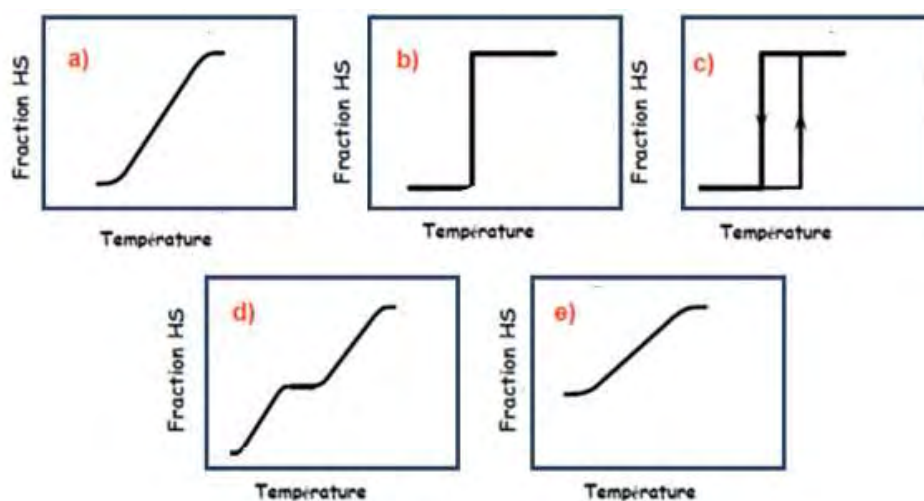


Figure A.1.2.1 : Différents types de transition de spin possibles : (a) graduelle ; (b) abrupte ; (c) avec hystérésis ; (d) en deux étapes ; (e) incomplète

➤ La transition peut être graduelle et complète (a) ou graduelle et incomplète (e), cette dernière correspondant aux composés dont les ions Fe(II) sont en faibles interactions. Chaque centre Fe(II) subit le phénomène de TS en faible synergie avec les centres voisins. Ce type de transition est généralement rencontré dans des systèmes fortement dilués ou dans le cas de ligands très encombrants. Dans les deux cas, les sites de Fe(II) sont très éloignés. Une transition incomplète s'explique par la transition partielle des sites métalliques. Alors que certains sites subissent une transition, les autres restent HS ou BS sur tout l'intervalle de température. Ainsi, un résidu HS peut être enregistré à basse température et inversement un résidu BS à haute température.^[15] Ces fractions résiduelles peuvent avoir plusieurs origines : il est possible que les variations structurales qui accompagnent le phénomène de transition de spin ne soient pas homogènes sur la totalité du matériau (présence de défauts). En outre, ce comportement peut être expliqué en termes de cinétique de transition de spin : à basse température, cette cinétique peut être suffisamment lente pour favoriser le phénomène de "spin freezing" c.-à-d. le blocage de l'état haut spin. Dans ce cas, des travaux ont révélé la possibilité du passage d'une

transition incomplète à une transition complète par l'application d'une pression externe^[16] ou par l'insertion de molécules invitées dans ces matériaux.^[17]

➤ La transition peut s'effectuer de façon abrupte (b). Cette situation est observée dans le cas des composés beaucoup plus coopératifs. La propagation du changement d'état de spin dans le matériau est accélérée grâce aux interactions d'origine élastique entre les molécules.^[18]

➤ La transition peut être aussi accompagnée d'une boucle d'hystérésis (c), celle-ci conférant au système un effet mémoire sur un intervalle de température qui pourrait être mis à profit dans l'élaboration de dispositifs de stockage d'information ou d'affichage numérique^[19] (*figure A.1.2.2*) ou de commutation moléculaire.^[20] De façon générale, la présence d'une hystérésis peut être associée soit à un changement de phase cristallographique, soit à la présence de fortes interactions à longue portée au sein du matériau.



Figure A.1.2.2 : Exemple d'affichage à base de matériaux à TS.

➤ La transition de spin peut aussi s'effectuer en deux étapes (d). La première transition en deux étapes fut observée sur un complexe de Fe(III) en 1981^[21] en présence de deux sites cristallographiques distincts dans le cristal mais également dans les systèmes mono ou binucléaires où l'environnement des atomes métalliques est identique. Dans ces systèmes, des interactions à courte portée (qui stabilisent les paires HS-BS) rentrent en compétition avec des interactions à longue portée conduisant ainsi à une transition de spin en deux étapes. On peut citer comme exemple le complexe binucléaire $\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\text{bpym}\}$ dans lequel l'augmentation du volume de la sphère de coordination d'un des deux centres lors de la TS donne lieu à une augmentation de la barrière d'énergie

entre l'état HS et BS pour le deuxième centre métallique.^[22] Cet effet dû à une interaction générée par le premier centre métallique conduit à un décalage de la température de transition du deuxième centre vers les plus hautes températures, générant ainsi une transition de spin en deux étapes.

A.1.2.2. Aspects thermodynamiques

Les interactions entre les molécules dans le cas d'un système en phase solide jouent un rôle prépondérant sur les caractéristiques macroscopiques du système. Deux approches ont été employées pour décrire le rôle de ces interactions :

➤ L'approche dite « moléculaire » prend en compte les interactions entre les molécules qui perturbent le système.^[23a] La thermodynamique statistique permet alors de corréler les paramètres microscopiques avec l'expérience. Le premier modèle utilisant cette approche a été décrit par Wajnflasz en 1970.^[23b] Il utilise l'Hamiltonien de spins fictifs pour modéliser les interactions entre chaque centre métallique, chacun des centres étant un système à quatre niveaux (deux états BS et deux états HS). La résolution du problème est faite dans l'approximation du champ moyen. Ce modèle a été amélioré en le ramenant à un Hamiltonien type Ising à deux niveaux pour ne garder que les ingrédients physiquement réalistes.^[24]

➤ La seconde approche dite macroscopique utilise les lois de la thermodynamique classique des solutions régulières et ne tient pas compte de la structure intrinsèque du système considéré.^[25-27] Dans ce modèle, on considère une répartition aléatoire de molécules HS et BS dans un solide. L'énergie libre du système (équation A.2) s'exprime en fonction de la constante d'interaction intermoléculaire (Γ) et de l'entropie de mélange d'une solution idéale de molécules BS et HS (S_{mix}).

$$\begin{cases} G = \gamma_{BS}G_{BS} + \gamma_{HS}G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma\gamma_{HS}(1 - \gamma_{HS}) \\ S_{mix} = -R[\gamma_{BS}\ln(\gamma_{BS}) + \gamma_{HS}\ln(\gamma_{HS})] \end{cases} \quad \text{A.2}$$

γ_{BS} et γ_{HS} désignent respectivement les fractions molaires bas spin et haut spin.

On peut exprimer l'enthalpie libre du système en considérant G_{BS} comme origine des énergies. Dans ce cas, $\Delta G = G_{HS} = \Delta H - T\Delta S$ et G s'écrit :

$$G = \gamma_{HS} \Delta H + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) - RT[(1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + \gamma_{HS} \frac{\Delta S}{R}] \quad \text{A.3}$$

L'équilibre thermodynamique du système ($(\partial G / \partial \gamma)_{T, P} = 0$) permet d'exprimer la température en fonction de la fraction molaire HS (équation A.4) :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) + \Delta S} \quad \text{A.4}$$

Pour $\gamma = 0,5$, c'est-à-dire lorsqu'il y a autant d'entités BS que d'entités HS, nous retrouvons l'expression de la température de transition $T_{1/2} = \Delta H / \Delta S$. L'équation (A.3) permet de rendre compte de l'évolution de la fraction HS, γ_{HS} , en fonction de la température T . Plusieurs types de transition peuvent être envisagés suivant la nature des interactions au sein du système. Suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire Γ , les transitions de spin peuvent être :

- Graduelles, pour des valeurs de $\Gamma < 2RT_{eq}$, ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires faibles.
- Abruptes, pour $\Gamma \approx 2RT_{eq}$, ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires fortes.
- Abruptes avec hystérésis pour des valeurs de $\Gamma > 2RT_{eq}$, ce qui est caractéristique d'interactions intermoléculaires très fortes (transition de phase du premier ordre).

La **figure A.1.2.3** résume les trois types de transitions de spin selon la valeur de Γ qui quantifie les interactions au sein du réseau.

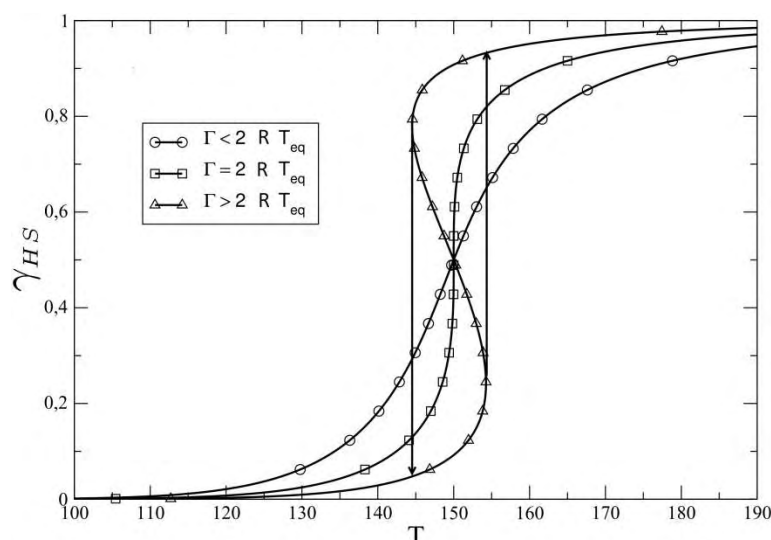


Figure A.1.2.3 : Variation de la fraction HS en fonction de la température pour différentes valeurs de Γ . $\Delta H = 12000 \text{ J.mol}^{-1}$, $\Delta S = 80 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Gamma = 1500 \text{ J.mol}^{-1} (< 2RT_{eq})$, $\Gamma = 2500 \text{ J.mol}^{-1} (= 2RT_{eq})$ et $\Gamma = 3000 \text{ J.mol}^{-1} (> 2RT_{eq})$.^[28]

A.1.3. Transition de spin sous d'autres stimuli

Nous venons de voir la modification de l'état de spin induit par un changement de température. Au fil des années, il a été montré que les perturbations extérieures telles que la pression,^[29-31] le champ magnétique,^[32] la lumière^[33-36] mais aussi l'influence d'analytes^[13,14] pouvaient également induire une transition de spin. Ainsi, une augmentation de la pression induit un déplacement de la température de transition vers les hautes températures.^[37] La pression appliquée sur l'échantillon stabilise l'état BS de plus petit volume et augmente la température de transition.^[38]

Cette dépendance de la température de transition avec la pression est généralement donnée par la loi de Clausius-Clapeyron :

$$\delta T_{1/2} = \Delta P \frac{\Delta V_{HL}}{\Delta S_{HL}} \quad \mathbf{A.5}$$

La **figure A.1.3.1** montre une illustration de ce phénomène pour le composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$.^[41]

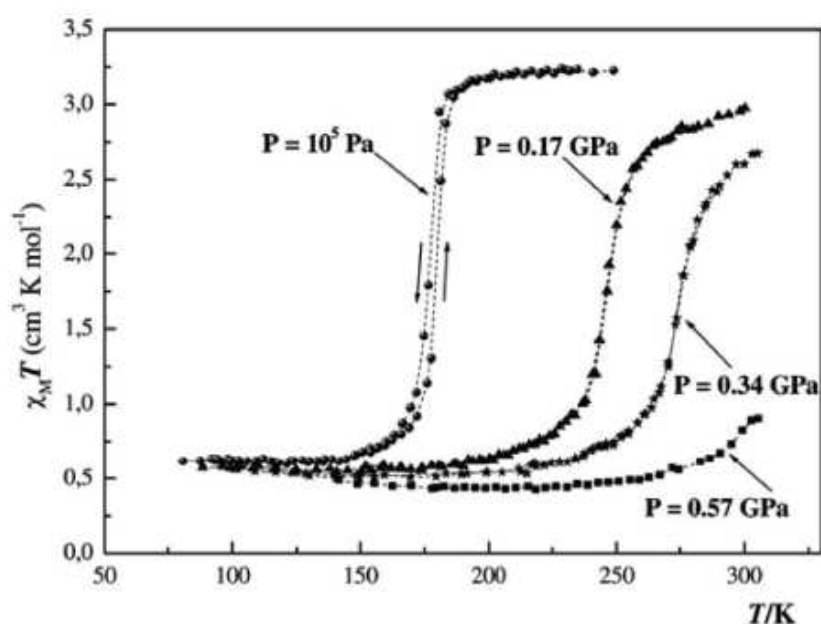


Figure A.1.3.1 : Évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, à différentes pressions, du composé $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ ^[39]

Des études de pression ont également été effectuées sur des composés présentant une transition incomplète avec environ 50 % seulement de conversion dans l'état BS à basse température. Un exemple est donné pour le composé $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)$ ^[40] pour lequel l'application d'une dizaine de kbar de pression induit une transition complète. Des études effectuées par notre équipe ont montré que l'application croissante de pression de quelques kbar sur le composé polymérique $\{\text{Fe}(\text{3-méthylpyridine})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ (qui naturellement présente une transition incomplète avec un cycle d'hystérèse), induit une transition complète en deux étapes avec une hystérèse à 3 kbar.^[41]

L'influence du champ magnétique est reliée à la stabilisation de l'état de plus haut spin, à savoir l'état HS pour l'ion fer(II) grâce à l'effet Zeeman. Ainsi, notre équipe a reporté l'effet d'un champ magnétique pulsé de 32 T sur le complexe $\{\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2\}$ ^[42a] $\{\text{Co}(\text{II})\{\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}\}(\text{py})_2\}$ ($\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}$ = N,N'-éthylène bis(3-carboxysalicylaldimine, py = pyridine).^[42b] En se plaçant au pied de la TS du composé, l'application d'un pulse magnétique a permis d'accroître la proportion de fer(II) dans l'état HS. Ce phénomène a été observé tout au long de la branche ascendante BS \rightarrow HS (**Figure A.1.3.2**).

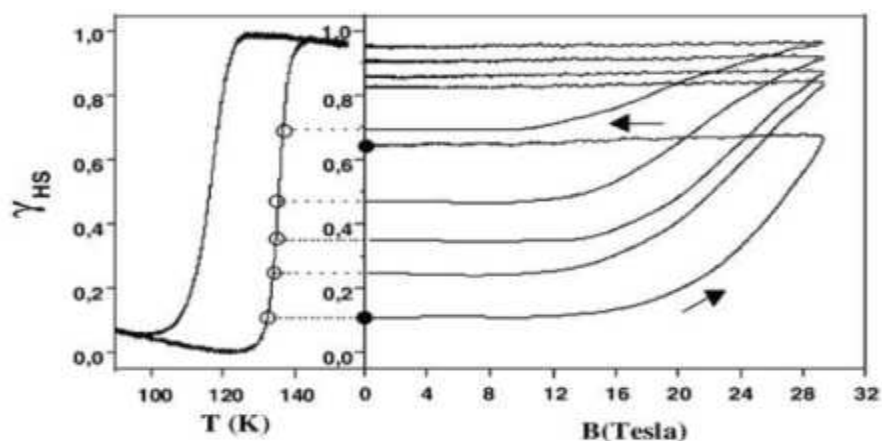


Figure A.1.3.2 : Effet d'un champ magnétique pulsé sur $[\text{Co(II)}\{\text{H}_2(\text{fsa})_2\text{en}\}(\text{py})_2]$,^[42b]

La transition de spin peut être également induite par la lumière. Plusieurs expériences ont été réalisées :

➤ L'effet de la lumière a été rapporté pour la première fois par McGarvey *et al.* en 1982. Ces auteurs décrivent l'utilisation d'un laser pulsé pour perturber l'équilibre entre l'état singulet (1A) et l'état quintuplé (5T) sur divers complexes du Fe(II) en solution.^[43] Par la suite, Descurtins *et al.*^[44] ont découvert l'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping) en irradiant à 530 nm à 20 K le composé à transition de spin $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Le système bascule ainsi dans l'état HS métastable avec une durée de vie de 10^6 s. Le passage de l'état initial BS vers l'état métastable HS est probablement un processus « indirect » qui a été mis en évidence par Hausser *et al.* sur le même matériau par irradiation à 820 nm.^[45-46] Le mécanisme de cet effet est illustré sur la **figure A.1.3.3**.

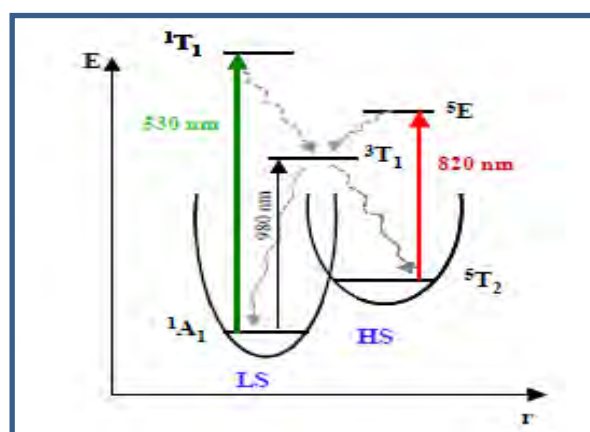


Figure A.1.3.3 : Diagramme de Jablonski représentant les effets LIESST direct (980 et 530 nm) et reverse-LIESST (800 nm):: cas du complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Les flèches ondulées représentent des relaxations non radiatives.

➤ L'effet LD-LISC (Ligand Driven - Light Induced Spin Crossover) a été reporté par Zarembowitch et al. dans le but d'obtenir des composés photo-commutables à des températures plus élevées que celles de l'effet LIESST.^[47] Ces études consistent à introduire des ligands photo-isomérisables dans le complexe.^[48] Par irradiation avec une longueur d'onde correspondant à l'isomérisation cis-trans du ligand, la force du champ de ligand et le comportement de transition de spin changent.^[49] Un exemple est donné avec le composé $\{Fe(stpy)_2(NCS)_2\}$ qui présente une transition graduelle autour de 180 K avant l'irradiation, puis après l'irradiation, il reste à l'état HS quelle que soit la température (*figure A.1.3.4*).

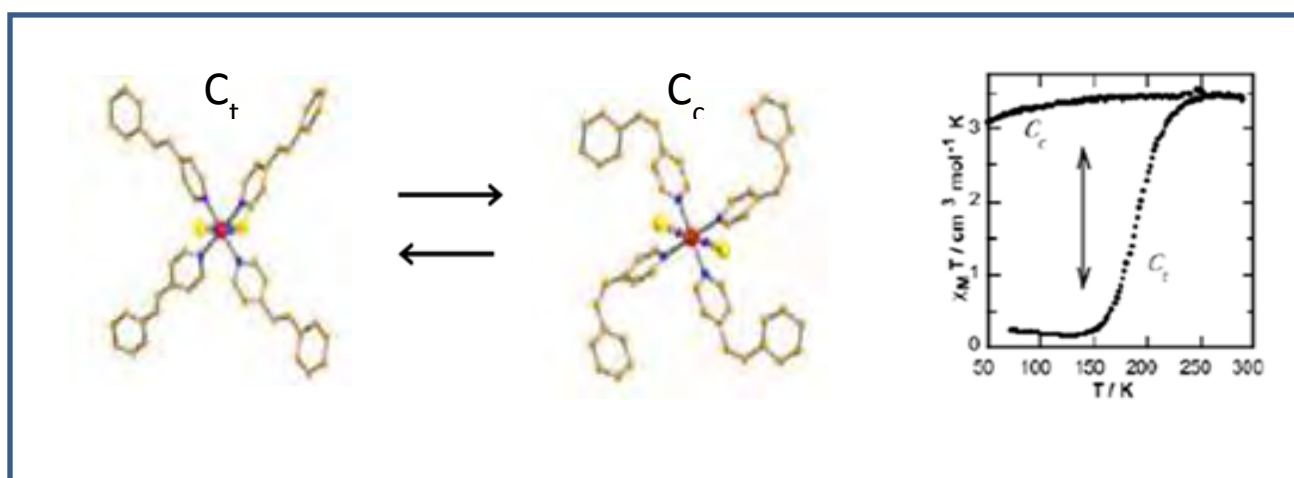


Figure A.1.3.4 : Susceptibilité magnétique $\chi_M T$ en fonction de T avec (C_c) et sans (C_t) irradiation lumineuse pour le composé $\{Fe(stpy)_2(NCS)_2\}$

➤ Une commutation peut être également obtenue au sein de la boucle d'hystérésis d'un matériau à TS en appliquant un laser pulsé (8 ns). La première transition BS \rightarrow HS photo-induite a été observée pour le complexe $[Fe(pmbia)_2(NCS)_2]$ à la température de 170 K.^[50] Il est à noter que le changement inverse BS \rightarrow HS n'a pas été observé.

Au sein de notre équipe, des effets de photo-commutation à température ambiante pour le composé $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ ont pu être mis en évidence.^[51] Le procédé consiste à envoyer une impulsion lumineuse dans la zone métastable à l'intérieur de la boucle d'hystérésis de ce composé. Dans la zone métastable de la branche ascendante de l'hystérésis, le système est dans l'état BS et l'application d'une impulsion laser peut faire basculer totalement la partie irradiée du composé dans l'état HS (et inversement dans la zone métastable de la branche montante de l'hystérésis) (*figure A.1.3.5*).

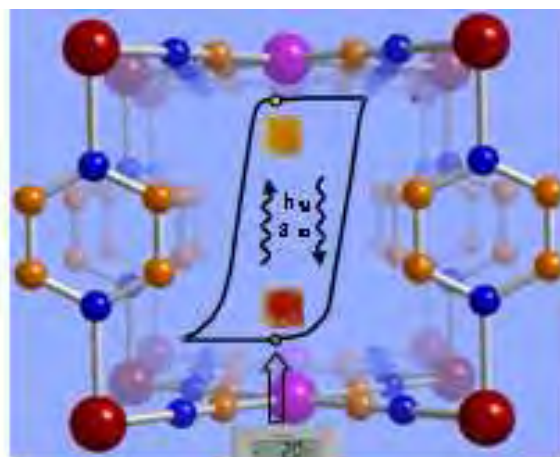


Figure A.1.3.5 : Photo-commutation à température ambiante dans le cycle d'hystérésis du composé $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ avec une impulsion laser de 8 ns, d'une longueur d'onde de 532 nm et d'une énergie de 20 mJ/cm^2 [51]

A.1.4. Méthodes de détection de la transition de spin

Les complexes à transition de spin subissent des variations drastiques au niveau des propriétés structurales mais aussi au niveau des propriétés électroniques, magnétiques et optiques. La détection de la transition de spin peut être mise en œuvre d'une manière simple en mesurant la fraction molaire de l'état HS (ou l'état BS), γ_{HS} (ou γ_{BS}), en fonction de différents paramètres (T, P, B, ...). Par conséquent, les mesures magnétiques et optiques sont les principales techniques expérimentales utilisées pour les études quantitatives de la transition de spin. [52, 53] Le suivi de la transition de spin peut être réalisé par plusieurs techniques :

✓ Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, χ (T)

Cette mesure a toujours été la principale technique de caractérisation des composés à transition de spin. [54,38] Pour des échantillons à l'état solide, un magnétomètre peut être utilisé. Le produit χT pour un matériau à TS est déterminé par la dépendance thermique des contributions γ_{HS} et γ_{BS} selon $\chi(T) = \gamma_{HS} \chi_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) \chi_{BS}$. Connaissant les susceptibilités des états HS et BS purs, la fraction molaire de l'état HS (γ_{HS}) peut être facilement déterminée et représentée en fonction de T pour obtenir la courbe de la TS. Cette approche nécessite toujours une calibration par une technique spectroscopique.

✓ Spectroscopie Mössbauer

C'est une méthode standard pour la caractérisation des composés à transition de spin en particulier dans le cas du fer(II), basée sur l'absorption nucléaire résonante du rayonnement γ . Le déplacement isomérique δ et le dédoublement quadripolaire ΔE_Q sont les paramètres qui caractérisent la transition de spin, qui diffèrent de façon significative entre les deux états HS et BS. ^[55]

✓ Mesures de la chaleur spécifique

Les paramètres thermodynamiques comme les changements d'enthalpie et d'entropie peuvent être estimés par mesures calorimétriques. Ces méthodes permettent de remonter à la température de transition. ^[56] $T_{sq} = T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

✓ Mesures spectroscopiques vibrationnelles

Les spectroscopies infrarouge et Raman sont très utilisées car la force des liaisons chimiques change spectaculairement d'un état à l'autre. ^[57-61]

✓ Diffraction des rayons X (DRX) et études structurales

La transition thermique des composés à transition de spin à l'état solide est toujours accompagnée par des changements importants des distances métal-ligand, ce qui peut entraîner un changement de 1 à 15 % du volume de la maille élémentaire. ^[55] Ainsi, la détermination de la structure cristalline à des températures variables en dessus et en dessous de la température de transition est très instructive sur la nature des phénomènes de TS dans les solides. La dépendance en température des rayons X sur poudre peut être un diagnostic approprié sur la nature de la transition de spin et sur les changements des paramètres de mailles.

✓ Mesures de la réflectivité ou de l'absorption optique

Ces mesures sont basées sur le changement des propriétés optiques du matériau lors de la transition de spin. ^[62] En effet, pour de nombreux systèmes, les bandes d'absorption sont dues

aux transitions entre les états électroniques des centres métalliques. En raison des règles de sélection de spin, différentes bandes apparaissent dans les états HS et BS : ainsi, par exemple, l'état HS du Fe(II) est généralement peu coloré, alors que l'état BS est plus foncée. Cependant, ces changements peuvent être occultés (à l'oeil) par l'absorption des ligands. Notons aussi que les transitions MLCT dépendent aussi de l'état de spin du système.

✓ Mesures diélectriques

Il a été également montré que pour certains composés, le changement d'état de spin est également accompagné d'une importante variation de la permittivité diélectrique complexe dans une large gamme de fréquences. ^[63]

A.2. Choix des matériaux à transition de spin

L'un des principaux intérêts des composés à transition de spin est leur bistabilité qui pourra permettre à plus ou moins long terme leur utilisation dans différents domaines comme les systèmes d'affichage numérique ou comme différents types de capteurs.

Pour ces différentes utilisations, il est important que les systèmes à transition de spin présentent des transitions coopératives pour que les domaines d'existence de chacune des formes du complexe soient bien séparés. Par ailleurs, pour des effets mémoires, une hystérésis est nécessaire. L'observation de la coopérativité n'est pas la seule caractéristique requise pour ces composés en vue de leur utilisation pratique. D'autres paramètres doivent être contrôlés. En particulier, il convient que la transition de spin ait lieu à une température proche de la température ambiante, que le composé soit stable et que ses propriétés de transition de spin soient reproductibles sur un très grand nombre de cycles d'utilisation. Malheureusement, pour de nombreuses raisons, la synthèse de tels composés est encore très difficile. Le nombre de paramètres qui contrôlent la transition de spin et son allure est très grand. Bien entendu, les ligands jouent un rôle primordial, mais aussi tout ce qui est susceptible de modifier la structure tel que les contre-anions et le solvant et les molécules invitées.

Les résultats obtenus avec les polymères à transition de spin viennent conforter l'intérêt du choix de la stratégie polymérique pour la synthèse de systèmes hautement coopératifs que ce soit sous forme de chaînes 1D ou de réseaux 3D. Dans cette optique,

plusieurs travaux se sont orientés vers la synthèse de polymères plus coopératifs et de différentes dimensionnalités. Deux grandes familles de composés polymériques à transition de spin centrent l'intérêt des chercheurs : la famille des composés triazoliques^[64] et la famille des clathrates de type d'Hofmann.^[65]

A.2.1. Les composés de la famille des triazoles

On relève dans la littérature quelques complexes à transition de spin sous forme de chaînes polymériques avec le ligand 1, 2, 4-triazole (Htrz).^[64] Ces complexes forment des chaînes linéaires, chaque ion fer(II) étant lié à chacun de ses voisins par trois ligands pontant (**figure A.2.1.1**). Les six atomes donneurs qui composent la sphère de coordination sont donc identiques. Les contre-ions se trouvent entre les chaînes de même que, dans certains cas, des molécules de solvant non coordonnées. Les systèmes de cette famille présentent des transitions de spin abruptes avec hystérésis. Celles-ci peuvent être très larges comme par exemple plus de 40 K pour le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$.^[66-67] Cette coopérativité élevée peut s'expliquer par les courtes distances fer-fer et par la rigidité des ligands triazole.

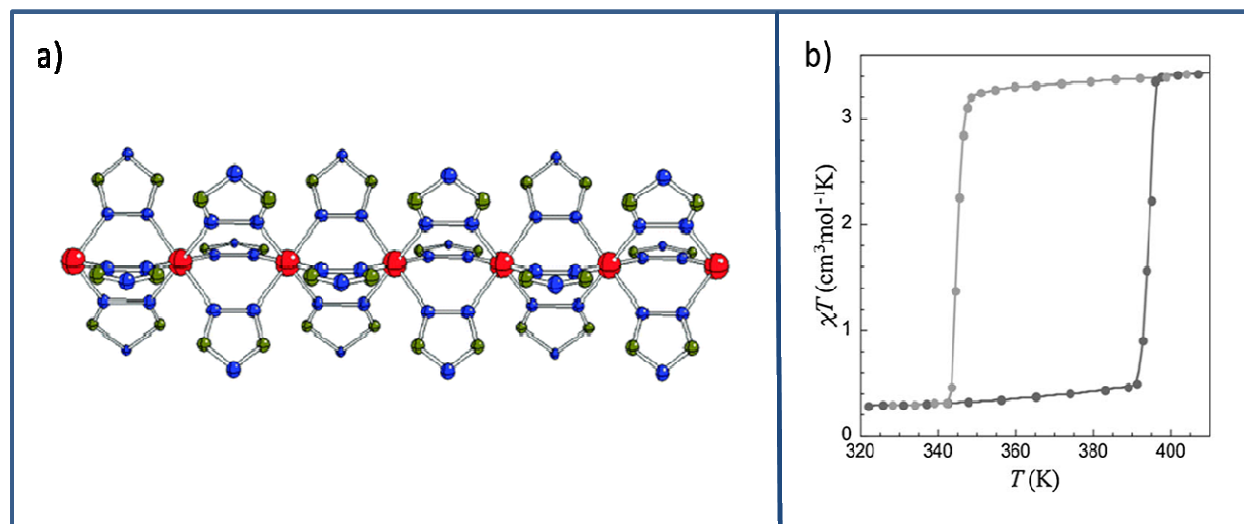


Figure A.2.1.1 : a) Fragment du polymère 1D $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$ et b) comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_2$

Les propriétés de ces polymères peuvent être influencées par des variations (i) du substituant sur la position N4 du ligand triazole, (ii) des contre-anions non-coordinés et (iii) des molécules de solvant et leur teneur dans le composé. Une série de composés polymériques de formule $[\text{Fe}(4\text{-R-1,2,4-triazole})_3](\text{anion})_2.n\text{Solv}$ (R = amino, alkyl, hydroxyalkyl) a ainsi

été rapportée par plusieurs groupes de recherche.^[68-69] La force de l'effet donneur du substituant R en position N4 peut être modifiée, ce qui entraînera une légère variation du champ de ligands autour des ions fer(II) et par conséquent une modification de la température de transition $T_{1/2}$. Par exemple, l'ajustement de la composition d'un système à ligands mixtes, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a permis la préparation d'un matériau avec une transition de spin abrupte et d'une large hystérésis centrée à température ambiante.^[70] Ceci est l'un des prérequis pour une éventuelle application comme dispositif optique.^[71] La nature du substituant en position 4 du ligand triazole peut aussi avoir une forte influence sur la taille des chaînes de l'oligomère ainsi que sur le caractère coopératif de la transition de spin.^[72] La nature et la taille de l'anion ainsi que sa capacité à former des liaisons intermoléculaires ont un effet sur la température $T_{1/2}$. Cet effet est illustré par l'étude de la série de complexes $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$ avec $\text{A} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{triflate}$ ou $p\text{-toluènesulfonate}$ (**figure A.2.1.2**).^[73] Le passage de l'anion perchlorate au paratoluène sulfonate entraîne une augmentation de la température $T_{1/2}$ de près de 150 K.

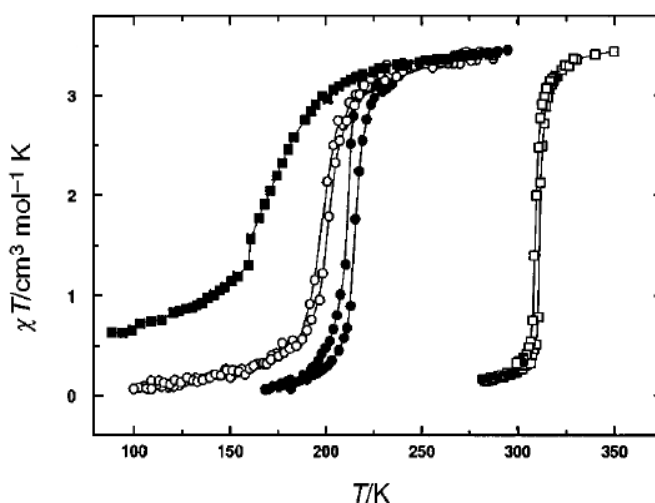


Figure A.2.1.2 : Courbes de susceptibilité magnétique pour les composés $[\text{Fe}(4\text{-amyl-trz})_3](\text{A}_2)$ $\text{A} = \text{ClO}_4$ (■), BF_4 (○), triflate (●), $p\text{-toluènesulfonate}$ (□)

Une corrélation entre le rayon ionique du contre-anion et la température $T_{1/2}$ a également été mise en évidence pour la famille de complexes polynucléaires triazoliques $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{X})_2$ (hyetrz = 4-(2'-hydroxyéthyl)-1,2,4-triazole, $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6$) (**figure A.2.1.3**).^[74] Les composés contenant l'anion le plus volumineux montrent les températures critiques les plus basses (**figure A.2.2.3**).

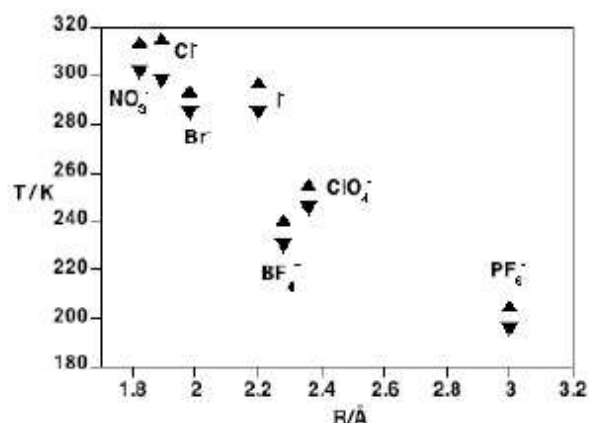


Figure A.2.1.3: Corrélation entre $T_{1/2}$ et le rayon ionique de l'anion dans les composés $[Fe(hyetrz)_3](A)_2$

L'influence des molécules de solvants non coordonnées a également été montrée avec le même complexe $[Fe(hyetrz)_3](A)_2$.^[74] La présence de trois molécules d'eau non coordonnées joue un rôle crucial dans la stabilisation de l'état BS tandis que la présence de molécules de méthanol et de DMF (diméthylformamide) stabilise l'état HS (schéma A.2.1).

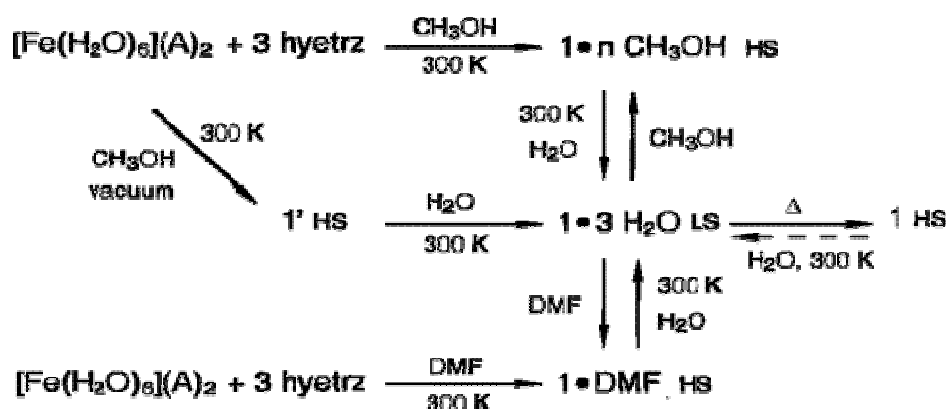


Schéma A.2.1 : Echange des molécules de solvants S non coordonnées et leur influence sur l'état de spin du composé $[Fe(hyetrz)_3]A_2$

Les ligands triazoliques entrent également dans la composition de polymères bi- et tridimensionnels. Le composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (btr = 4,4'-bis-1,2,4-triazole) est un polymère à deux dimensions qui présente une transition de spin avec $T_{1/2} = 134 \text{ K}$ et une boucle d'hystérésis de largeur d'environ 21 K (figure A.2.1.4).^[75] Aucune transition de phase structurale n'est observée lors de la transition de spin, ce qui indique que la présence d'une hystérésis est donc attribuée aux fortes interactions élastiques résultant du caractère polymérique du complexe.^[68] Le complexe bidimensionnel analogue $[Fe(btr)_2(NCSe)_2] \cdot H_2O$ possède une transition avec $T_{1/2} = 214 \text{ K}$ et une hystérésis plus étroite, d'environ 6 K.^[76]

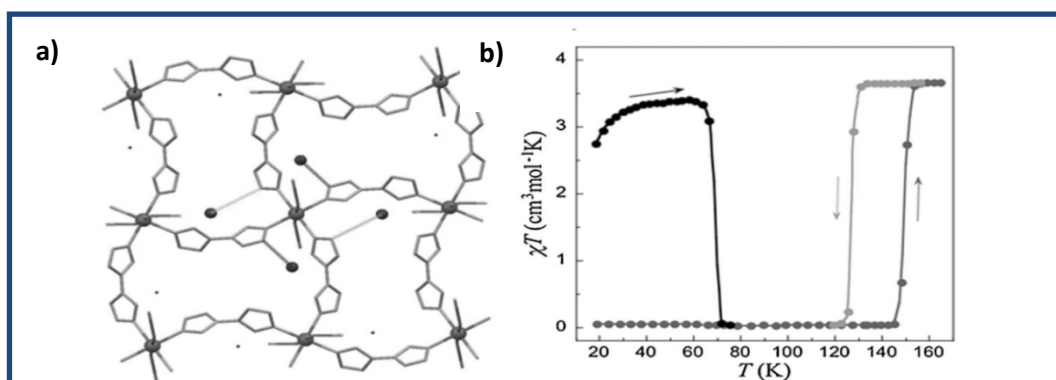


Figure.A.2.1.4: (a) Vue de la structure du composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$, (b) Propriétés magnétiques et relaxation thermique de l'état HS après piégeage photo-induit à basse température.

La boucle d'hystérésis observée pour le composé $[Fe(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ a été détectée avec plusieurs techniques telles que la spectroscopie RMN ^[77] ou la spectroscopie RPE à travers des expériences de dopage avec du Mn et du Cu ^[77] ou par relaxation de muon. ^[78] Le comportement coopératif associé aux fortes interactions élastiques entre les centres métalliques est assuré par la rigidité du ligand btr. Cette hypothèse a été démontrée par l'analyse de solutions gelées de complexes isostructuraux $[Fe_xM_{1-x}(btr)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (avec M = Ni(II) et Co(II)), pour lesquels la largeur du cycle d'hystérésis décroît avec x jusqu'à disparaître complètement pour x = 0,26 et x = 0,37 pour les dérivés du Ni(II) et du Co(II), respectivement. ^[79] L'état métastable obtenu par irradiation lumineuse a été étudié par des analyses structurales des différents états. ^[80,81] Ces études montrent que les états HS piégés thermiquement et par la lumière sont pratiquement identiques et que la transition de spin thermique et l'effet LIESST entraînent des variations structurales identiques. ^[82] Le ligand btr a aussi permis la synthèse d'un polymère à transition de spin 3D, $[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$. ^[83] Ce complexe présente une transition en deux étapes, à $T_{1/2} = 184$ et 222 K, avec une hystérésis de largeur de 3 K pour la première étape (**Figure A.2.1.5**)

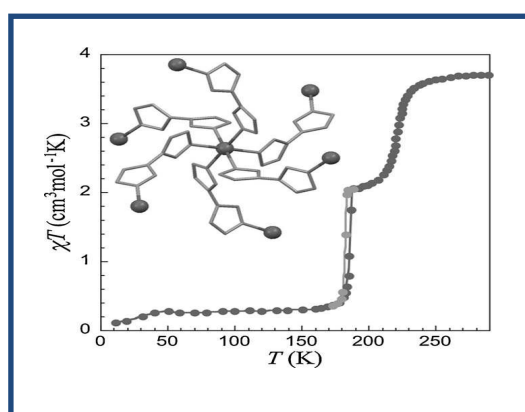


Figure.A.2.1.5: Comportement magnétique du composé $[Fe(btr)_3](ClO_4)_2$

A.2.2. Les composés de la famille des clathrates d'Hofmann

La nécessité d'améliorer « la communication » entre les centres Fe(II) a conduit à la recherche de nouvelles stratégies synthétiques qui permettent d'obtenir non seulement des réseaux plus rigides mais aussi des systèmes plus versatiles du point de vue chimique et structural. En particulier, des systèmes hétéronucléaires présentent une architecture du type $\{Fe(L)_x[M(CN)_y]\} \cdot G$ (composés de type clathrate d'Hofmann) où L est un ligand organique (voir figure ci-dessous), M un métal (comme Ni(II), Pd(II), Pt(II), Ag(I), etc) et G une molécule invitée. Ces composés peuvent être bi- ou tridimensionnels selon le type de ligands utilisés. ^[61-68] Ces matériaux ont stimulé l'intérêt des chimistes puisque des molécules invitées (G), telles que le benzène, le pyrrole, le thiophène ou le furane, peuvent s'insérer entre les couches du réseau cristallin moléculaire. Les premiers composés ont été synthétisés par Hofmann et Küspert en 1897^[84] et leurs structures ont été résolues dans les années 1950 par Powell et Rayner.^[85]

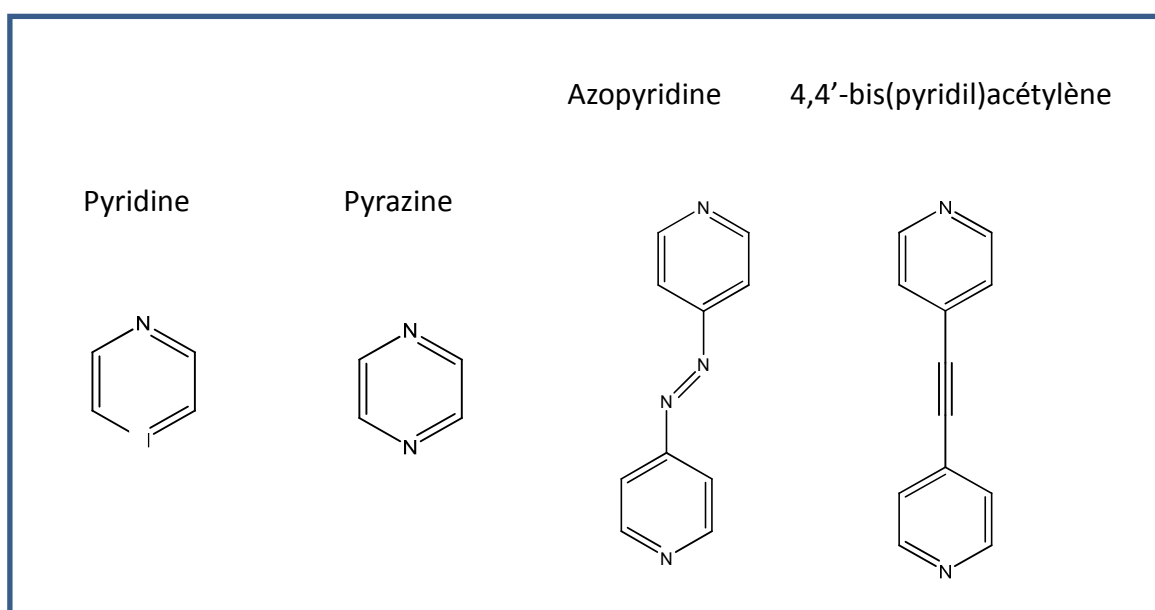


Figure A.2.2.1: Schéma représentant les différents ligands pontant

Le premier composé à transition de spin de cette famille, $\{Fe(pyridine)_2[Ni(CN)_4]\}$, a été étudié par Kitagawa.^[86] Par la suite, le groupe de Real a étudié le même complexe en remplaçant le métal M, ici le nickel par du platine (Pt) ou du palladium (Pd).^[87]

La substitution du groupement pyridine des systèmes 2D $\{Fe(pyridine)_2[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) par un ligand pontant pyrazine a permis à Real *et al.*^[87] d'obtenir des réseaux 3D du type $\{Fe(pyrazine)[M(CN)_4]\} \cdot 2H_2O$. Ces matériaux sont caractérisés par une forte coopérativité et un thermochromisme prononcé. Les propriétés magnétiques des complexes hydratés avec les ligands pyridine et pyrazine ont été comparées sur la **figure A.2.2.2.**^[87] Les dérivés 3D présentent des TS plus coopératives que leurs homologues 2D, avec des hystérésis très larges (entre 20 et 40 K) et à des températures de transition plus hautes. Cette différence ne peut pas être expliquée par la théorie du champ de ligands puisque la pyridine est un ligand à champ plus fort que la pyrazine. Par contre, la pression interne induite par la structure 3D plus rigide peut expliquer la stabilisation de l'état BS dans le cas de la pyrazine.

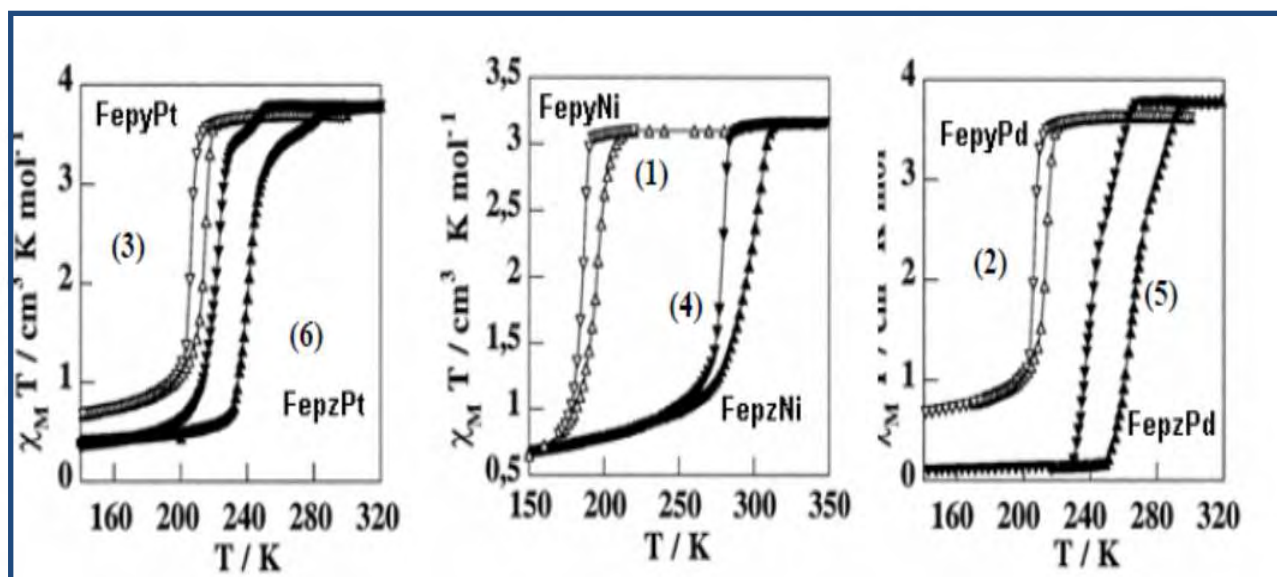


Figure A.2.2.2: Comparaison entre le comportement magnétique des composés $\{Fe(pz)[M(CN)_4]\}$ et $\{Fe(py)_2[M(CN)_4]\}$ ($M = Pt, Pd$ ou Ni)

Il est intéressant de tenter d'élargir cette famille de matériaux en modifiant la nature du ligand pontant. En effet, la base d'une vaste étude est nécessaire pour la compréhension des paramètres qui influencent les propriétés magnétiques de ces complexes et plus généralement de tous les systèmes à transition de spin. En ce sens, une nouvelle série de composés de la famille des clathrates d'Hofmann a été obtenue en collaboration avec le groupe de J. A. Real en remplaçant le ligand pyrazine par le ligand azopyridine.^[88]

En comparant les propriétés physiques pour les deux analogues de pyrazine et d'azopyridine sous leur forme déshydratée (*figure A.2.2.3 (3b)*), on remarque un comportement très différent pour les deux composés. Dans le cas du composé avec le ligand pyrazine, les mesures montrent une transition de spin avec une boucle d'hystérésis de 25 K centrée à température ambiante ($T_{1/2\downarrow} = 284$ K et $T_{1/2\uparrow} = 309$ K) tandis que dans le cas de l'azopyridine, la transition est décalée vers les plus basses températures en montrant un cycle d'hystérésis de 18 K centré à 181 K ($T_{1/2\downarrow} = 172$ K et $T_{1/2\uparrow} = 190$ K).

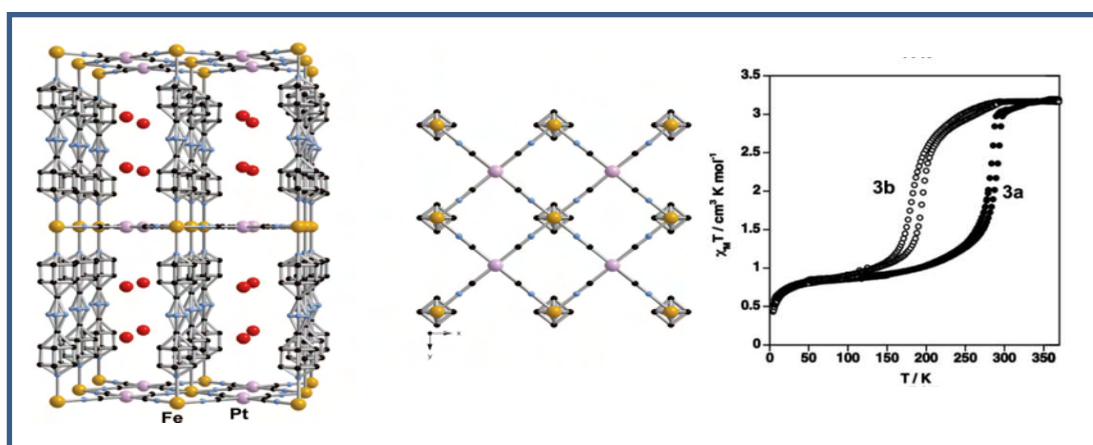


Figure A.2.2.3: Structure et étude magnétique de $[\text{Fe}(\text{azpy})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$ sous formes hydratée (courbe 3a) et déshydratée (3b)

Devant ces résultats et afin d'obtenir un système rigide et susceptible de présenter une plus large taille de pores, nous nous sommes intéressés (collaboration avec le groupe de professeur J. A. Real à Valence) à l'utilisation du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) qui confère au système par sa triple liaison un caractère rigide.^[89-17] La *figure A.2.2.4* montre le comportement magnétique pour les différents analogues $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$). Le comportement magnétique est comparable dans le cas des deux analogues de platine et de palladium. Sous forme hydratée, le complexe avec le palladium présente une boucle d'hystérésis de 20 K centrée à 318 K ($T_{1/2\downarrow} = 308$ K et $T_{1/2\uparrow} = 328$ K) et avec le platine la transition est centrée à 303 K. Après la déshydratation, la transition s'effectue dans les deux cas avec une hystérésis de 57 K centrée à 288 K pour le palladium et de 68 K centrée à 282 K pour le platine. Ces résultats sont différents de ceux obtenus avec les séries des composés avec les ligands pyrazine et azopyridine (Pt et Pd). En effet, après la déshydratation, la température augmente de 100 K et l'hystérésis s'élargit jusqu'au 25 K pour les composés pyrazine^[87] et dans le cas des analogues azopyridine, la température

diminue de 100 K et l'hystérésis augmente de 18 K.^[88] Ces données confirment l'apparition de fortes coopérativités dans le cas des dérivés du ligand bpac. Dans le cas de l'analogue de Ni, la transition s'effectue d'une façon graduelle et incomplète. Cette différence semble être liée à des modifications structurales qui ont pour origine un plus petit rayon ionique du Ni. Il a été également montré pour la première fois que la synthèse des composés $\{Fe(bpac)[M(CN)_4]\}$ par différentes méthodes mène à l'obtention de composés avec différentes compositions chimiques (l'ordre d'introduction des réactifs mène à une composition stœchiométrique différente du complexe).

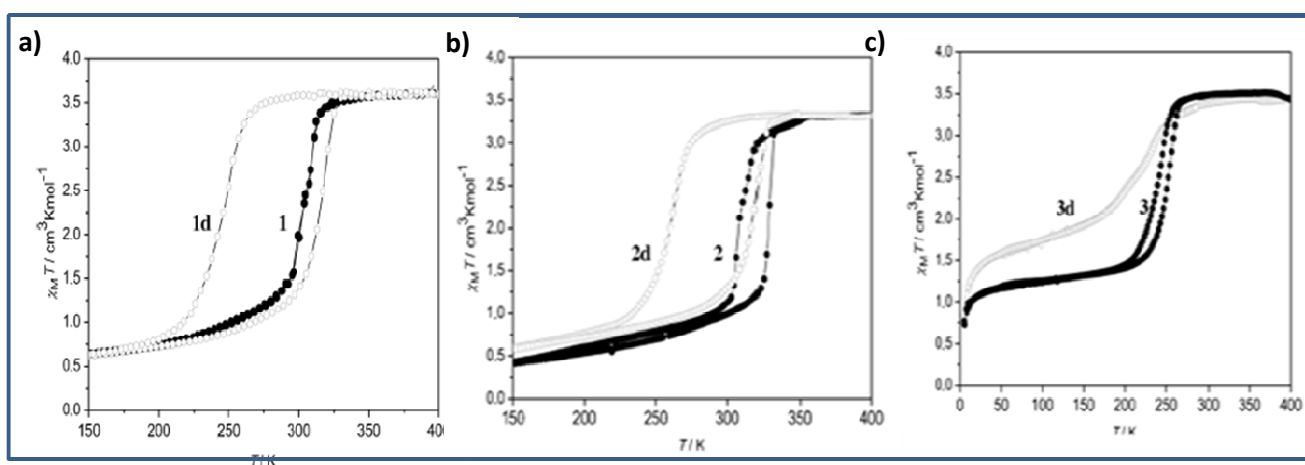


Figure A.2.2.4: Etude magnétique des composés $\{Fe(bpac)[M(CN)_4]\}$ a) $M = Pt$, b) $M = Pd$ et c) $M = Ni$ sous formes hydratée (courbe noire) et déshydratée (courbe blanche)

A.2.3. Adsorption des molécules invitées par des composés polymériques à transition de spin

Les propriétés d'adsorption des polymères poreux sont directement corrélées aux surfaces spécifiques et aux volumes poreux (porosité). Ceux-ci sont déterminés par des mesures d'adsorption de gaz (N_2 , Xe, Kr, CO_2 , Ar, etc.) qui sont intimement liées à la structure et à la composition des matériaux. La dimension des pores de la grande majorité des réseaux se situe entre 3 et 20 Å.

Les polymères de coordination 3D constituent actuellement une partie très importante dans le champ des matériaux poreux et de ce fait, ils sont devenus une nouvelle catégorie dans la classification conventionnelle de ces matériaux. Du point de vue commercial, ces matériaux sont très prometteurs dans les domaines du stockage, de la séparation, de la catalyse hétérogène et des capteurs. En particulier, les polymères à

transition de spin attirent l'attention des scientifiques pour l'intérêt que suscitent leurs cavités à l'échelle nanométrique et les phénomènes de piégeage de molécules invitées associés. On trouve parmi ces composés les clathrates d'Hofmann qui ont des propriétés particulières à plusieurs égards:

- 1) Ils montrent une transition de spin abrupte et complète centrée à température ambiante avec une boucle d'hystérésis allant jusqu'à 50 K. ^[89,90]
- 2) L'état de spin peut être commuté en irradiant l'échantillon avec un laser pulsé à l'intérieur du cycle d'hystérésis. ^[51,91]
- 3) Ils sont susceptibles d'accueillir des molécules dans les cavités de leur réseau. ^[20, 92-94]
- 4) Ces matériaux peuvent être élaborés sous différentes formes : des monocristaux, des nanoparticules ou des couches minces. ^[95-100]

En ce qui concerne le troisième point, Real *et al.* ont récemment rapporté les premiers résultats où le phénomène de transition de spin peut être sensible à l'adsorption de gaz pour un composé 3D de type clathrate d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.^[94] Pour ce système, il a proposé une classification des molécules invitées en fonction de leur interaction chimique avec le réseau et la répercussion sur l'état de spin du matériau. Un exemple est donné sur la **Figure A.2.3.1** dans le cas de l'adsorption de molécules de CS_2 et de benzène. La molécule de CS_2 stabilise l'état BS tandis que la molécule de benzène stabilise l'état HS. De plus, il a montré comment l'adsorption/désorption de ces molécules permet d'obtenir un système à effet mémoire (**figure A.2.3.1**). Quand la désorption des molécules invitées a lieu dans le cycle d'hystérésis, le composé maintient l'état de spin qu'il avait avant la désorption, et ceci indépendamment de l'état initial. Le composé retient l'information de l'adsorption de molécules qui peut à posteriori être détectée par une analyse de l'état de spin.

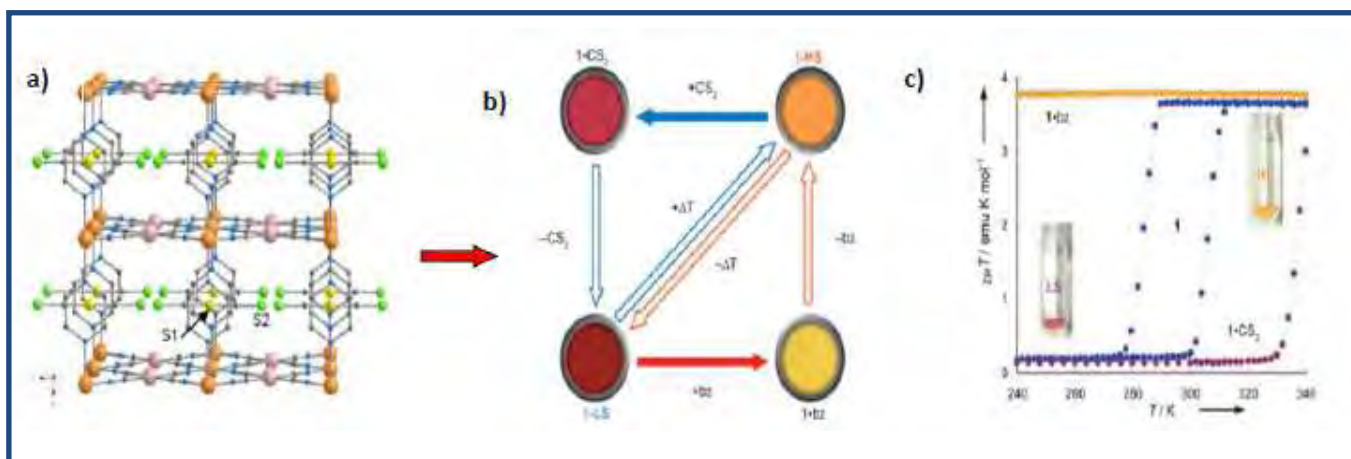


Figure A.2.3.1- a) Structure cristalline du composé $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}CS_2$, b) représentation schématique de l'effet mémoire et c) courbes de magnétisme des composés $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$, $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}bz$ et $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}CS_2$

Avec le même type de réseau, ils ont également essayé d'insérer différents halogènes (iode, brome et chlore). D'après les résultats montrés sur la **figure A.2.3.2**, ils ont constaté que l'effet donneur de l'atome d'azote du pont cyano qui diminue en augmentant l'électronégativité des halogènes, induit une diminution du champ de ligands et de la température de transition.^[93]

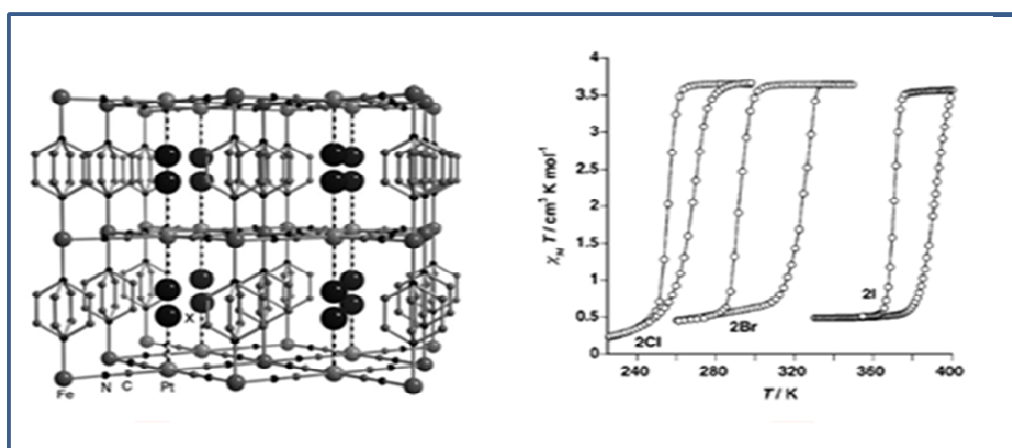


Figure A.2.3.2 : Comportement magnétique des composés $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}X$ ($X = I, Cl, Br$)

Real *et al.*^[65] ont montré également l'influence considérable du nombre de molécules d'eau dans le réseau $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$. L'illustration de cet effet est montrée dans la **figure A.2.3.3**. La présence de $n = 0 - 2$ molécules d'eau n'a aucun effet sur la transition de spin.

En revanche, la transition devient incomplète avec une diminution de la température de transition pour une valeur de n supérieure à 2 et le système devient paramagnétique dans toute la gamme de température pour $n = 5$.

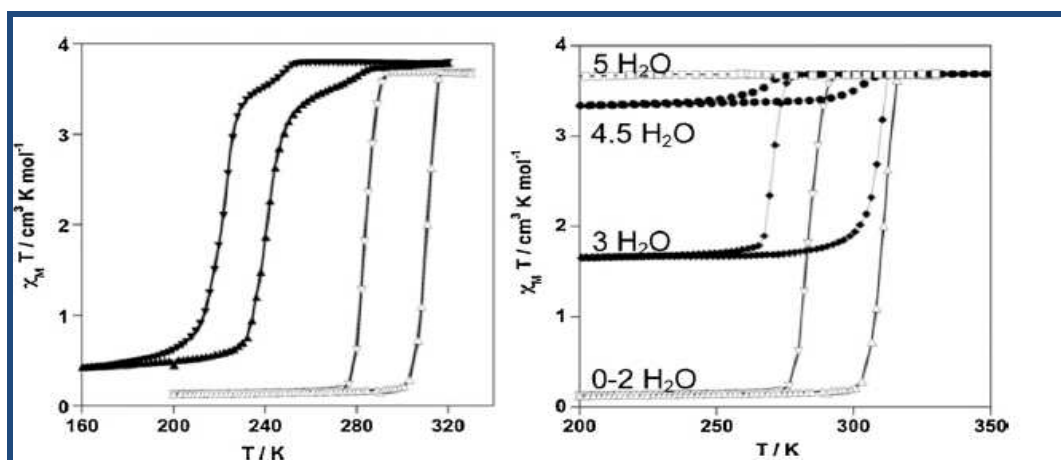


Figure A.2.3.3 : a) Comportement magnétique de $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ avant et après déshydratation b) Influence du nombre de molécules d'eau (n).

Le groupe de Kepert *et al.*^[94] a également travaillé sur le même complexe. Ils ont montré une corrélation entre la dimension de la molécule invitée et la température de transition (*figure A.2.3.4*). Autrement dit, plus grande est la molécule invitée, plus la température de transition est décalée vers les basses températures. Dans certains cas, les molécules adsorbées conduisent à un encombrement stérique du réseau qui empêche la transition de spin.

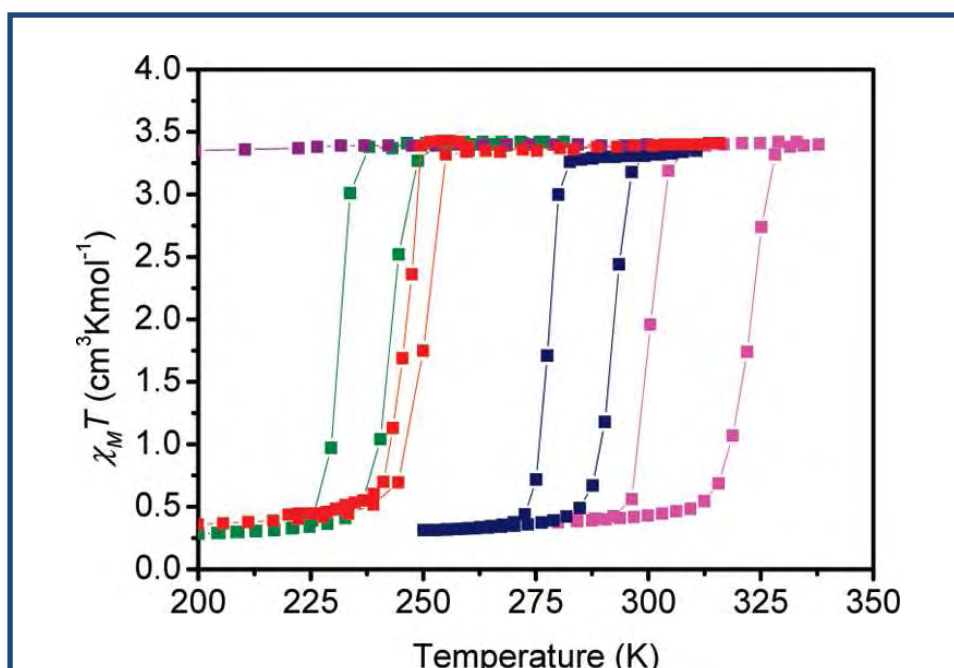


Figure A.2.3.4. Dépendance thermique $\chi_M T$ des composés $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} = 1$ \cdot 0.6 Toluène (violet), \cdot 1.2 Acétone (vert), \cdot 1.5 Ethanol (rouge), \cdot 1.8 Methanol (bleu), and \cdot 1.0 Acétonitrile (rose)

Une corrélation entre la quantité d'iode insérée et les températures de transition a également été mise en évidence par Ryo Ohtani *et al.* dans le réseau $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{I}_n\}$ ($1 \cdot \text{I}_n$).^[101] Il a été montré que les températures de transition lors de la descente en température ($T_{1/2 \downarrow}$) et lors de la montée en température ($T_{1/2 \uparrow}$) sont corrélées de façon linéaire avec la teneur en iode et que tous les échantillons $1 \cdot \text{I}_n$ sont homogènes et subissent une transition de spin abrupte avec une hystérésis autour de 20 K (**Figure A.2.3.5**).

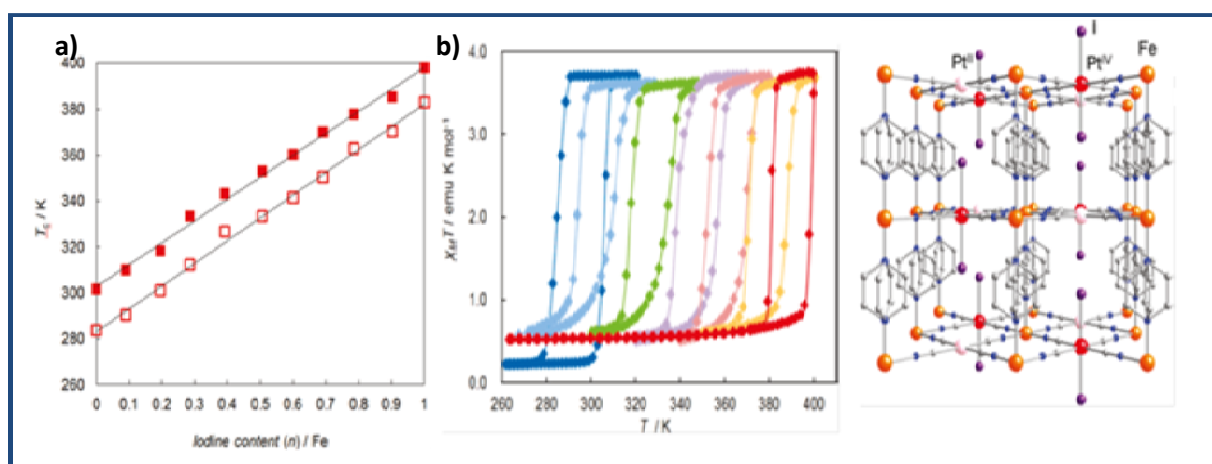


Figure A.2.3.5. a) Corrélation entre $T_{1/2}$ et la teneur en iode (n) b) Comportement magnétique du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot (\text{I}_n)\}$ ($1 \cdot \text{I}_n$); $n = 0.0$ (bleu); 0.1 (bleu); 0.3 (vert); 0.5 (violet); 0.7 (rose); 0.9 (orange)

Dans notre équipe (travaux de thèse de Carlos Bartual^[90]), nous avons également montré l'effet de l'insertion des molécules invitées dans les réseaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Ces composés présentent une sensibilité envers l'humidité et l'adsorption de certaines molécules invitées qui modifient la nature et la température de transition. La **figure A.2.3.6** montre le comportement magnétique des monocristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ sous forme hydratée et déshydratée avant et après l'adsorption de molécules de 2,4,6-trichlorophenol (tcp) (l'insertion a été faite par diffusion en phase liquide). Ces composés présentent initialement une conversion de spin incomplète avec (forme déshydratée) et sans hystérèse (forme hydratée). Par contre, la valeur de χT à basses températures diminue après l'insertion des molécules de tcp, elle passe de 1,5 à 1 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (en accord avec les mesures cristallographiques et en particulier, la distance métal-ligand obtenue à 120 K) et la température de transition est décalée légèrement vers les hautes températures.

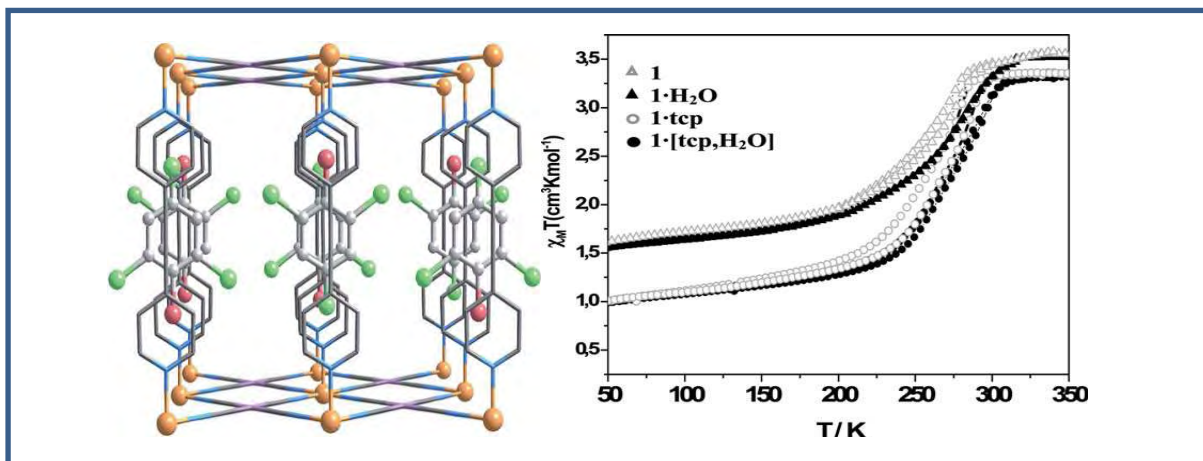


Figure A.2.3.6: Comportement magnétique avant et après déshydratation de monocristaux des composés $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ et $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}tcp$

Très récemment, nous avons montré que l'insertion d'un nombre de plus en plus important de molécules de ligands bpac (x) dans le réseau tridimensionnel $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ s'accompagne de l'augmentation de la coopérativité dans le complexe (la transition est de plus en plus abrupte) et également de la diminution de la fraction résiduelle haut spin à basse température. La **figure A.2.3.7** illustre ces résultats. ^[17]

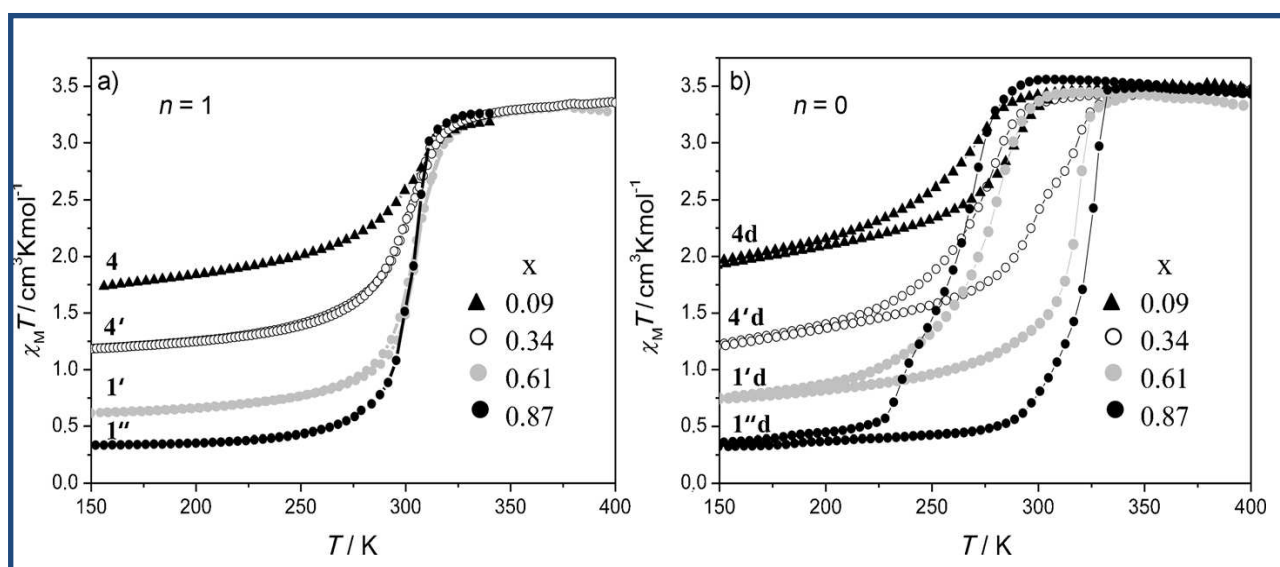


Figure A.2.3.7: Comportement magnétique du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}xbpac$ a) avant et b) après déshydratation.

Plusieurs techniques peuvent confirmer la présence des molécules invitées dans le composé comme les spectroscopies Raman et infrarouge, les analyses élémentaires, l'ATG et l'ATD. Il est à noter également l'utilisation de la diffraction optique pour sonder l'adsorption de molécules invitées. Cette méthode basée sur la variation de l'indice de réfraction a été utilisée dans plusieurs travaux récents, notamment dans le domaine de la bio-détection. Un exemple des travaux de Hupp est donné sur la **figure A.2.3.8** qui illustre ce phénomène avec le composé à transfert de charge vapo-chromiques $[\text{Pt}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4][\text{Pd}(\text{CN})_4]$.^[102] L'exposition des réseaux de diffraction du composé à des vapeurs de chloroforme ou de méthanol conduit au changement de l'indice de réfraction du matériau. Le changement d'indice est accompagné par un changement du degré de contraste d'indice entre la matrice et le milieu environnant (dans ce cas, l'air) et par conséquent par le changement de l'efficacité diffractée du réseau.

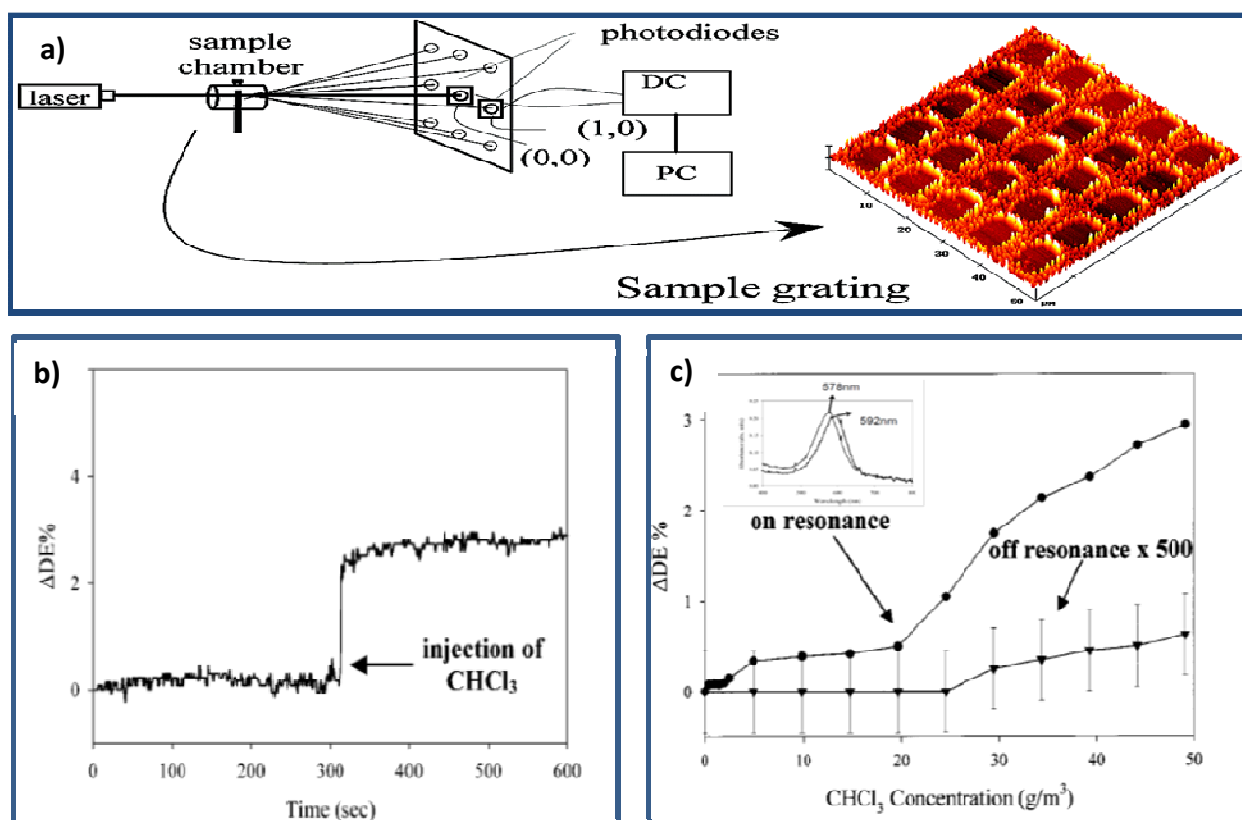


Figure A.2.3.8 : a) Schéma de la mesure de diffraction et image AFM du réseau micronique b) Dynamique d'adsorption de CHCl_3 dans le réseau du composé $[\text{Pt}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{21})_4][\text{Pd}(\text{CN})_4]$ c) variation de l'efficacité diffractée (ΔE) en fonction de la concentration de CHCl_3 .^[102]

A.3. Transition de spin à l'échelle nanométrique

Comme nous venons de le décrire précédemment, les matériaux moléculaires à transition de spin présentent des propriétés ajustables sous une perturbation externe. Il devient donc envisageable d'exploiter ces propriétés pour le stockage de l'information, l'élaboration de capteurs ou même de dispositifs pour l'affichages.^[14,103]

Il existe déjà des composés moléculaires qui possèdent une transition abrupte avec hystérésis centrée à température ambiante.^[71,100] Ceci confère pour cette classe de matériaux un effet mémoire, indispensable pour le stockage de données, où chacun des deux états de spin peut être assimilé à une information binaire en raison de la réponse magnétique (diamagnétique à l'état BS / paramagnétique à l'état HS dans le cas de complexes d'ion fer(II)) et/ou de propriétés optiques.^[104]

L'étape clé que les chimistes veulent dépasser aujourd'hui est la réduction de taille des matériaux à transition de spin. L'élaboration des matériaux à l'échelle nanométrique se fait par plusieurs approches. Actuellement deux voies de recherche sont principalement développées pour la mise en forme des matériaux à transition de spin : la synthèse de nanoparticules ou l'élaboration de films minces d'épaisseur nanométrique.

A.3.1. Etat de l'art sur l'élaboration des nanoparticules

Deux grandes familles de composés à transition de spin centrent actuellement tout l'intérêt des chercheurs : la famille des polymères de type clathrate d'Hofmann et la famille des composés triazoliques.^[105, 106,107]

Les premiers résultats concernant la synthèse de nanoparticules à transition de spin ont été reportés par Létard *et al.*^[108-110] Ils ont pu synthétiser par la méthode des micelles inverses des nanoparticules sphériques de taille moyenne de 70 nm du composé $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$. Ces nanoparticules présentent une transition de spin similaire à celle du composé massif mais avec une boucle d'hystérésis diminuée de moitié (8 K , $T_{c\downarrow} = 303 \text{ K}$ et $T_{c\uparrow} = 311 \text{ K}$).

Avec la même approche, Coronado *et al.* ont réussi à synthétiser des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de taille moyenne 15 nm qui présentent une hystérèse de 43 K de largeur.^[111] Plus tard, les même auteurs ont obtenu des tailles moyennes de

nanoparticules allant jusqu'à $6 (\pm 3)$ nm de diamètre. Ces dernières présentent une transition de spin avec une boucle d'hystérèse de 29 K centrée à 357 K avec une fraction résiduelle élevée à basses températures (33 %).

Récemment, notre groupe a rapporté l'élaboration et l'étude des propriétés d'une suspension de nanoparticules de 4 nm du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2\}$ (tos = tosylate) dans l'octane.^[112] Les spectres UV-Visible montrent la conservation d'une transition de spin abrupte sans hystérésis. Cette suspension a été utilisée pour la fabrication de motifs micrométriques et nanométriques à l'aide d'une méthode de lithographie douce, le tamponnage moléculaire. L'étude Raman des couches micrométriques confirme la transition de spin (*Figure A.3.1.1*).

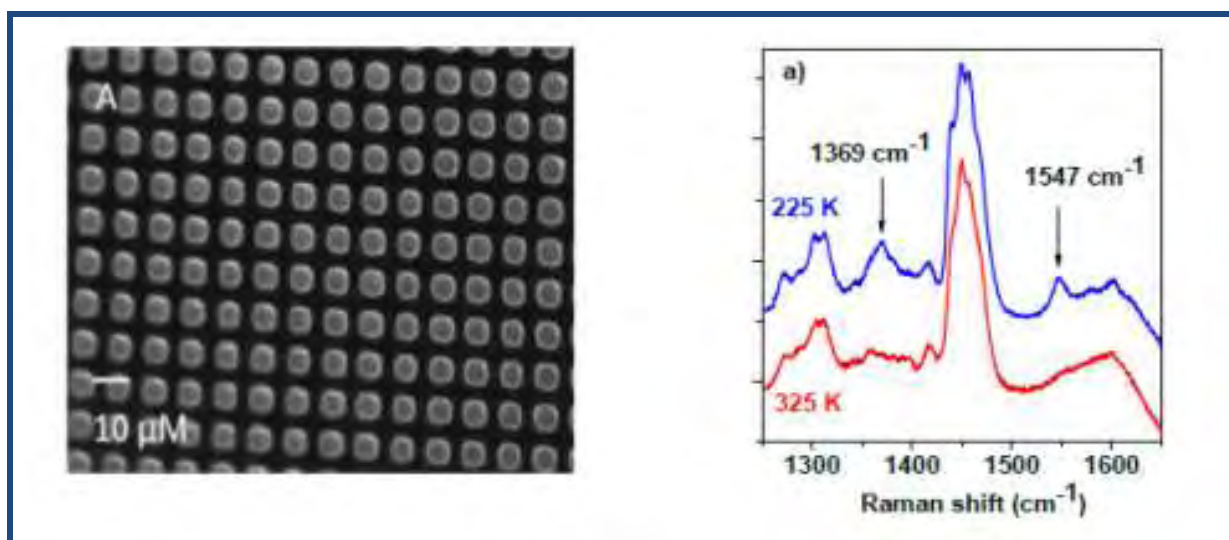


Figure A.3.1.1- Image optique en champ sombre et étude Raman des motifs micrométriques du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{tos})_2\}$

Une étude de l'effet de réduction de taille sur la transition de spin des nanoparticules du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2\}$ a été rapportée par le groupe de Létard.^[113] Ils ont remarqué que la diminution de taille entraîne la disparition de la boucle d'hystérèse tandis que la température de transition n'est pas affectée. D'autre part, ils ont étudié des particules isolées de tailles microscopiques. A l'aide de la microscopie à contraste interférentiel différentielle (DIC), ils sont arrivés à montrer que le comportement magnétique de la poudre pourrait être dû à la superposition des propriétés de nanoparticules de différentes tailles.^[114] La même équipe a mesuré l'effet LIESST sur des nanoparticules de différentes tailles à 10 K.^[115] Les

résultats montrent que l'effet de la lumière ne dépend pas de la taille des nanoparticules et que cet effet a une origine moléculaire tandis que la transition de spin thermique est liée aux interactions coopératives du réseau.

Afin de développer les applications dans le domaine de la thermométrie et de l'imagerie thermique, notre groupe a rapporté la conception d'un dispositif composé de nanofils de nickel recouverts de nanoparticules à transition de spin de très petite taille (3 nm) du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})](\text{tos})_2\}$ dopé par un agent fluorescent approprié, la rhodamine 110.^[116] Il a été montré comment la luminescence peut être utilisée comme sonde de l'état de spin de l'échantillon et par conséquent comme sonde thermométrique (*Figure A.3.1.2*).

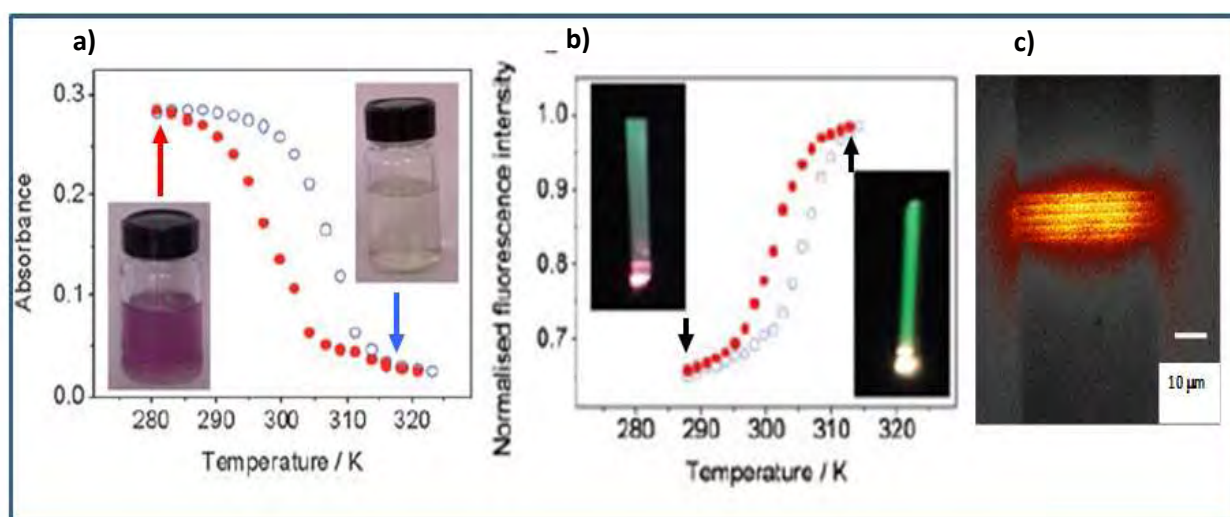


Figure.A.3.1.2: (a) Dépendance thermique de l'absorbance des nanoparticules de 10 nm du composé $\{[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})](\text{tos})_2\}$, (b) dépendance thermique de l'intensité de fluorescence du composé dopé par la rhodamine, (c) image microscopique de fluorescence des nanoparticules déposées sur des fils de Ni.

Récemment, des nanoparticules du complexe $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})](\text{tos})_2\}$ (hptrz = 4-heptyl-1,2,4-triazole) ont été obtenues par la technique des micelles inverses et aussi par des synthèses en milieu homogène (thèse de Illia Gural'skyi).^[117-118] Le choix a été reporté vers ce complexe car sa transition s'effectue au-dessus de la température ambiante.^[74] Cette caractéristique facilite l'étude des propriétés physiques et peut être aussi un atout pour des applications potentielles.

L'ensemble des résultats obtenus avec la famille des triazoles montre que les propriétés de transition de spin ne dépendent pas seulement de la taille mais aussi de la

structure chimique du composé et plus précisément de l'arrangement structural des chaînes. Cet arrangement est influencé par la nature des ligands, par les contre-anions et dans certains cas par la présence de molécules de solvant.

Concernant l'élaboration de nanoparticules du système clathrate d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), trois principaux résultats ont été publiés simultanément.

La technique des micelles inverses a été utilisée dans les deux groupes de T. Mallah^[119] et de J. A. Real^[120] pour préparer différentes tailles de cristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Dans les deux cas, le contrôle de la taille a été obtenu en modifiant la concentration des précurseurs. L'étude des propriétés magnétiques a révélé que le comportement de la transition de spin de ces cristaux est différent de celui de la poudre. En effet, la modification des températures de transition, de la largeur du cycle d'hystérésis, de la coopérativité et des fractions résiduelles semblent être liées à l'effet de réduction de taille de ce composé. La *figure A.3.1.3* montre les images TEM de différentes tailles des monocristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et leur propriétés magnétiques.

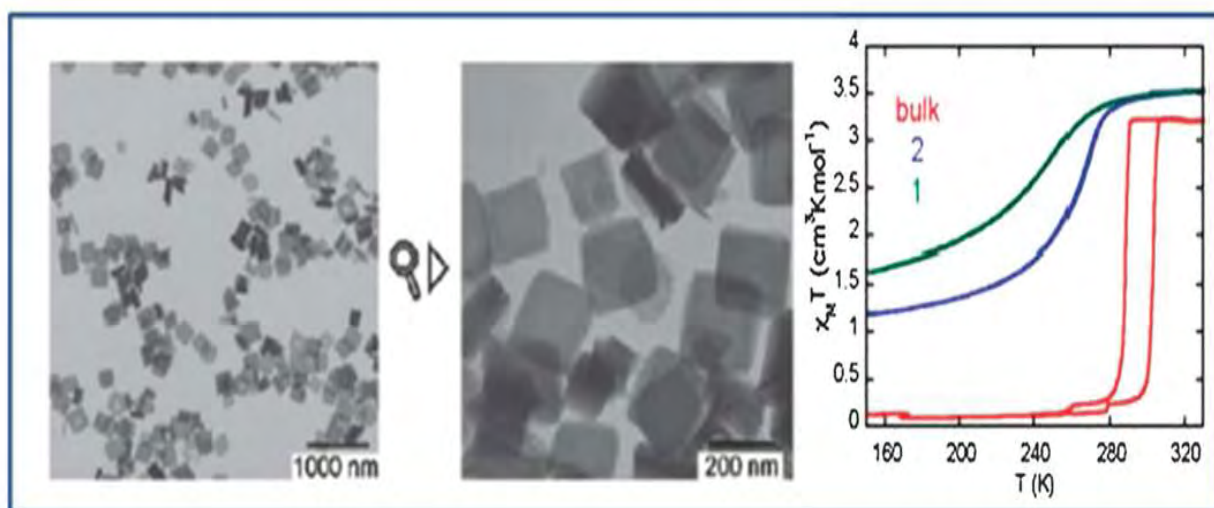


Figure A.3.1.3 : Images MET des monocristaux de différentes tailles du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ et susceptibilité magnétique du composé $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$: poudre (rouge), monocristaux de $15 \times 15 \times 5$ (2) et $8 \times 8 \times 3$ (1) nm^3

Dans notre équipe et en collaboration avec le groupe de Y. Guari, la synthèse de nanoparticules mono-disperses du polymère de coordination 3D à transition de spin $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ de taille 3 - 4 nm a pu être réalisée. Dans ce cas, le bio-polymère chitosan, constitué de pores de taille régulière à l'intérieur desquels se trouvent des fonctions

amines, a été utilisé comme matrice.^[121] Le comportement magnétique de ces nanoparticules montre la conservation d'une transition de spin avec un cycle d'hystérésis. (une hystérésis de 20 K avait été observée pour le matériau massif). La spectrométrie Mössbauer indique une fraction résiduelle BS à haute température d'environ 30 % et une fraction résiduelle HS à basse température d'environ 30 %. La fraction importante de ces centres fer(II) sans transition de spin peut être expliquée par la quantité importante d'atomes de fer situés à la surface des nanoparticules et dont leurs environnements empêchent la transition de spin (**Figure A.3.1.4**).

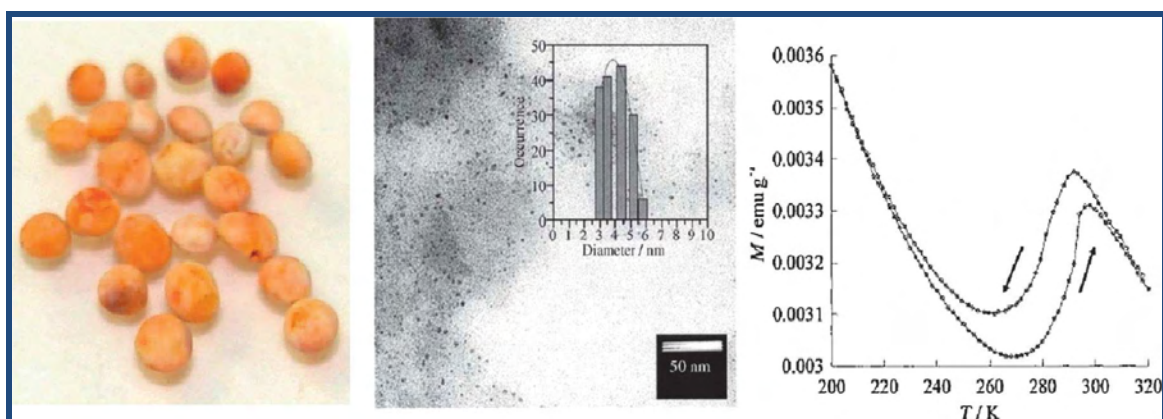


Figure A.3.1.4: Image TEM et comportement magnétique des nanoparticules du composite $\{Fe(pz)[Ni(CN)_4]\}/chitosan$.

A.3.2. Etat de l'art sur l'élaboration des couches minces

Les premières approches utilisées pour l'élaboration des films minces de complexes à transition de spin ont été la technique Langmuir-Blodgett^[122-126] et le spin coating d'un mélange de complexe à transition de spin avec des polymères.^[127-130] Une autre approche est l'utilisation de matrices de silice qui permettent la synthèse de films composites transparents.^[131] L'inconvénient de ces techniques est que les films ne sont pas purs, ce qui peut modifier fortement la transition de spin ainsi que les propriétés optiques et diélectriques.

La technique de l'évaporation sous vide a été utilisée récemment par H. Naggert *et al.* pour préparer des couches minces du composé $[Fe(H_2Bpz)_2(phen)]$ et $[Fe(H_2Bpz)_2(bipy)]$.^[132] Ils ont étudié leurs transitions thermique et induite par la lumière. Ils

ont montré que la $T_{1/2}$ et T_{LIESST} du film sont en accord avec celles du composé massif. Sur la figure ci-dessous est donné le spectre UV/Vis des couches minces de 480 nm du composé $\{Fe(H_2Bpz)_2(phen)\}$ et de 410 nm du composé $\{Fe(H_2Bpz)_2(bipy)\}$ entre 10 et 300 K et la variation thermique de la fraction HS déterminée à partir des spectres UV/vis ainsi que la variation thermique de la susceptibilité magnétique pour le composé massif (*Figure A.3.2.1*).

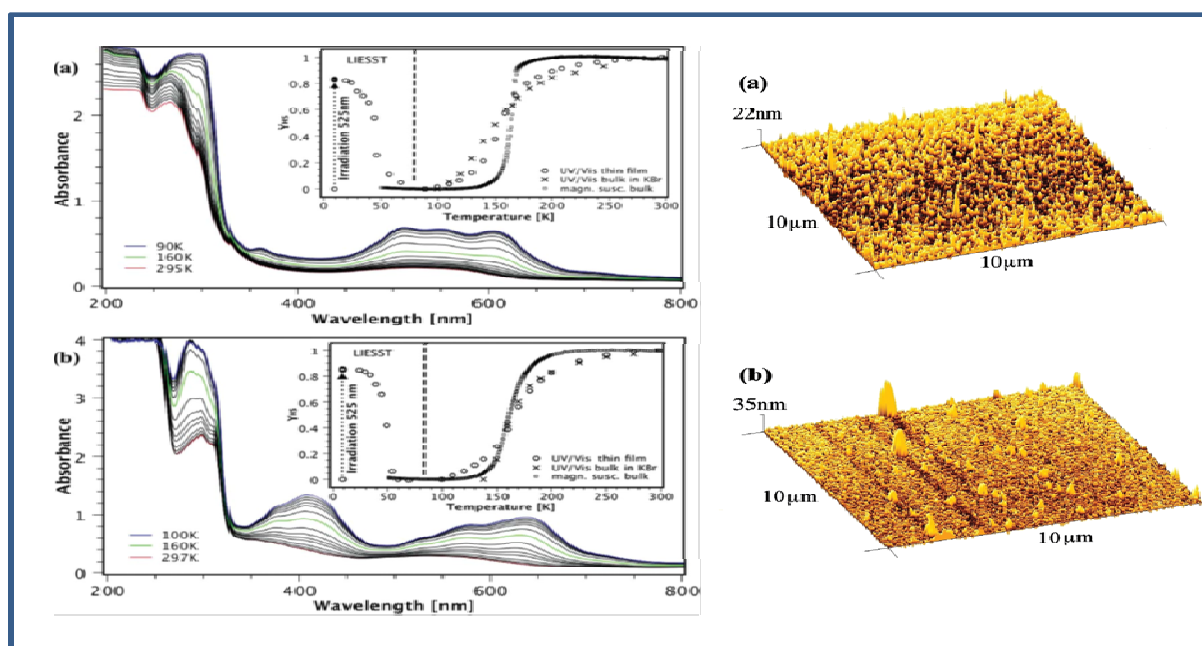


Figure A.3.2.1 : spectre UV/Vis des couches minces de (a) 480 nm du composé $\{Fe(H_2Bpz)_2(phen)\}$ et de (b) 410 nm du composé $\{Fe(H_2Bpz)_2(bipy)\}$ entre 10 et 300 K. Variation thermique de la fraction HS déterminée à partir des spectres UV/vis et variation thermique de la susceptibilité magnétique pour le composé massif

Notre équipe (thèse de T. Mahfoud) ^[133] a également rapporté le dépôt en couches minces du composé $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ (pz = pyrazolyl) par évaporation thermique. Par les mesures d'impédance et de spectroscopie Raman, nous avons pu montrer que les films possèdent les mêmes structures et propriétés que le matériau massif. La *figure A.3.2.2* montre la dépendance thermique de la conductivité de la poudre et de la couche mince du composé $[Fe(HB(pz)_3)_2]$.

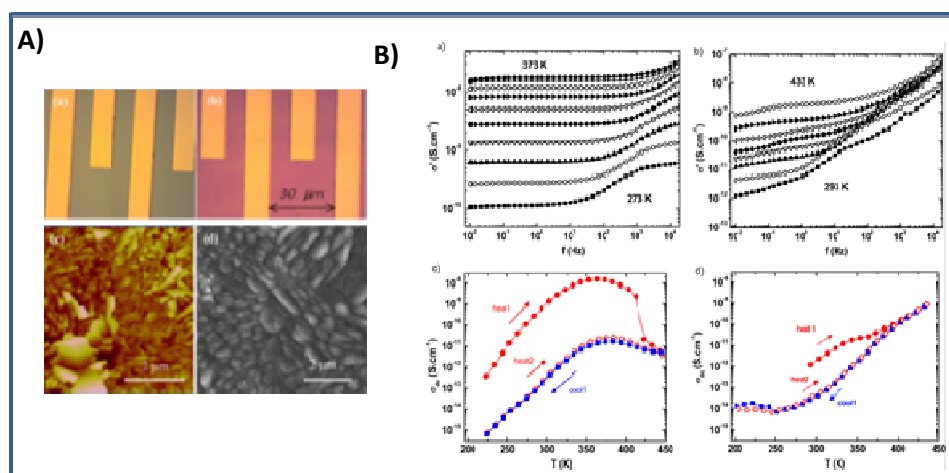


Figure A.3.2.2: A) Image des microélectrodes avant (a) et après (b) déposition du complexe $[Fe(HB(pz)_3)_2]$, images AFM (c) et SEM (d) B) Dépendance thermique de la conductivité de la poudre microcristalline (a, c) et de la couche mince (b, d)

Récemment, des progrès remarquables ont été réalisés dans le domaine de la synthèse des complexes à transition de spin de différentes dimensionnalités dans le but d'améliorer et d'ajuster les propriétés de transition de spin via le contrôle de la coopérativité. Dans notre équipe, nous avons démontré que les complexes 3D représentent également une plateforme intéressante pour la croissance de films possédant des propriétés de transition de spin. En effet, la structure 3D du réseau des composés de type clathrate d'Hofmann permet un assemblage au travers des réactions d'adsorption successives (assemblage couche par couche). Les premiers composés à transition de spin mis sous forme de couches minces sur des surfaces d'or ont été les polymères $\{Fe(pz)[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd, Pt$).^[98] La croissance des composés est réalisée à partir de substrats d'or. Ces substrats sont préalablement fonctionnalisés par une molécule comportant une fonction thiol et sont ensuite immergés successivement dans une solution de chaque composant, formant ainsi le réseau 3D. L'assemblage séquentiel de ces briques moléculaires permet après un certain nombre de cycles d'obtenir une couche mince du polymère de coordination possédant une certaine épaisseur. La caractérisation par spectroscopie Raman de l'état de spin des films minces en fonction de la température (**figure A.3.2.3**) a révélé que les films possèdent aussi des propriétés de transition de spin comparables à celles de la poudre microcristalline; la transition s'effectuant à température ambiante et avec hystérésis. Suite à ce travail, l'élaboration de micro et nanostructures à base de ces couches minces de ces composés par combinaison des techniques de lithographie électronique et de la méthode d'assemblage séquentiel a été publiée (**figure A.3.2.4**). Ainsi, des réseaux de motifs avec des tailles comprises entre 20 μm et 50 nm ont été obtenus.^[99,134]

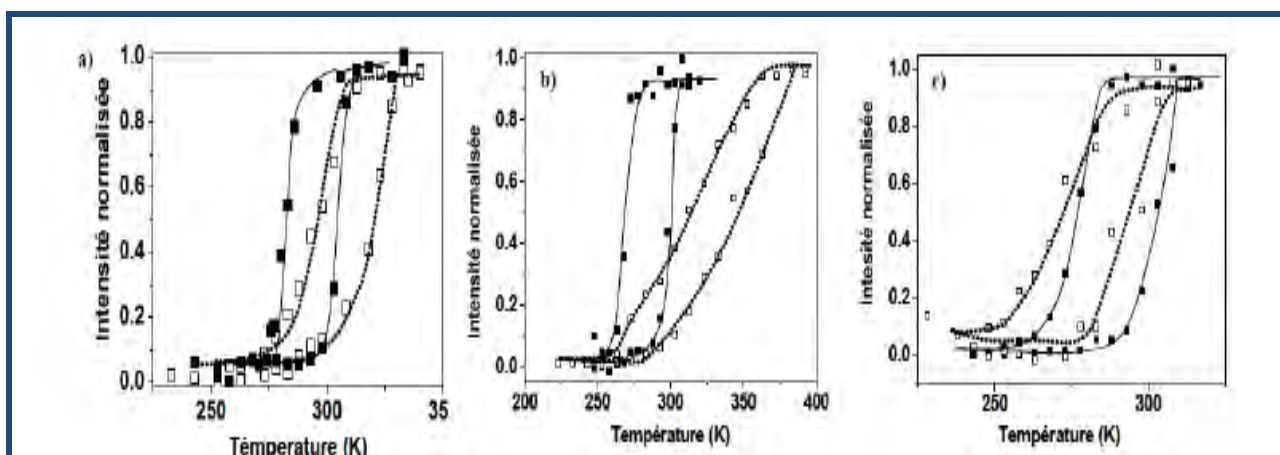


Figure A.3.2.3: Dépendance thermique de l'intensité Raman normalisée pour la poudre (ligne continue) et le dépôt (en pointillé) du complexe a) $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$, b) $\{Fe(pz)[Ni(CN)_4]\}$ et c) $\{Fe(pz)[Pd(CN)_4]\}$

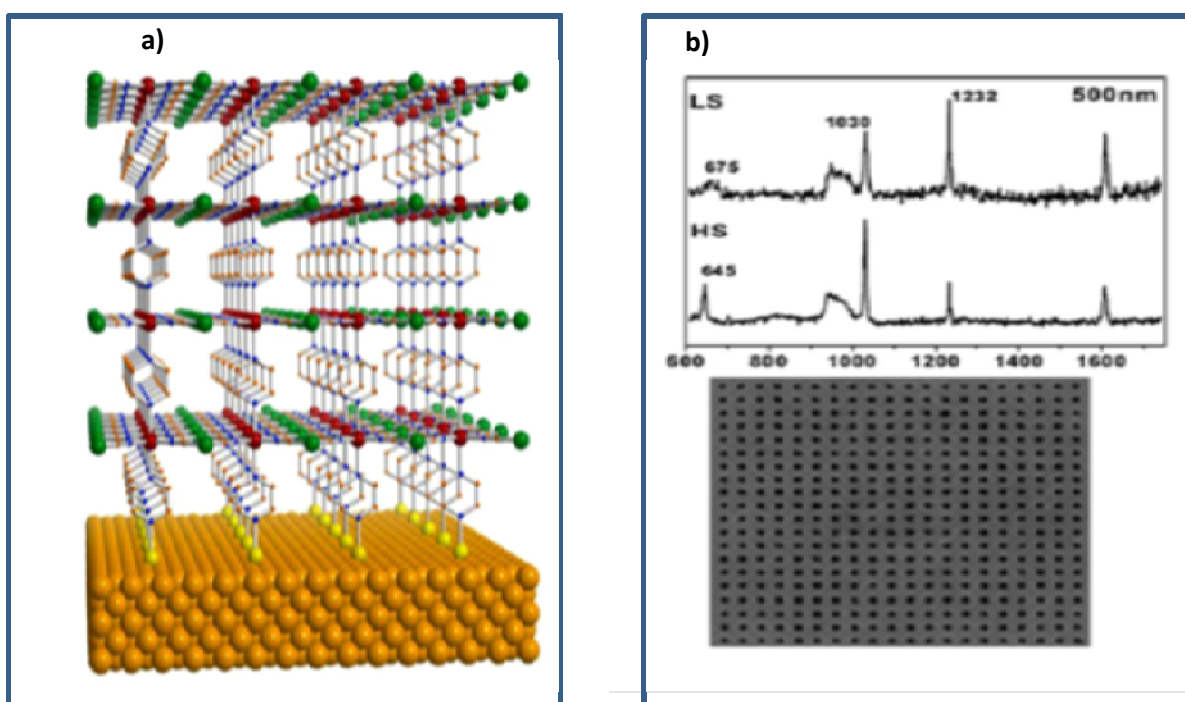


Figure A.3.2.4: a) Schéma du dépôt du composé $\{Fe(pz)[Pt(CN)_4]\}$ b) spectre Raman dans les deux états HS et LS des motifs de 500 nm de large montrés en dessous

Selon le même principe, des couches minces et des nano-motifs du système $\{Fe(azpy)[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd, Pt$ et $azpy = 4,4'$ -azopyridine) ont également été élaborés.^[135] La **figure A.3.2.5** montre les comportements de la transition de spin dans le cas

des couches de 100 nm et de la poudre des composés $\{Fe(azpy)[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) mesurés par spectroscopie Raman. Pour chaque dérivé, les spectres Raman des couches minces et des poudres sous forme déshydratée sont similaires entre 300 K (état HS) et 150 K (état BS). Dans tous les cas, on voit une augmentation de la fraction HS à basse température qui peut s'expliquer par l'effet LIESST. En effet le laser utilisé (633 nm) pour les mesures Raman peut induire le passage de l'état BS vers l'état HS.

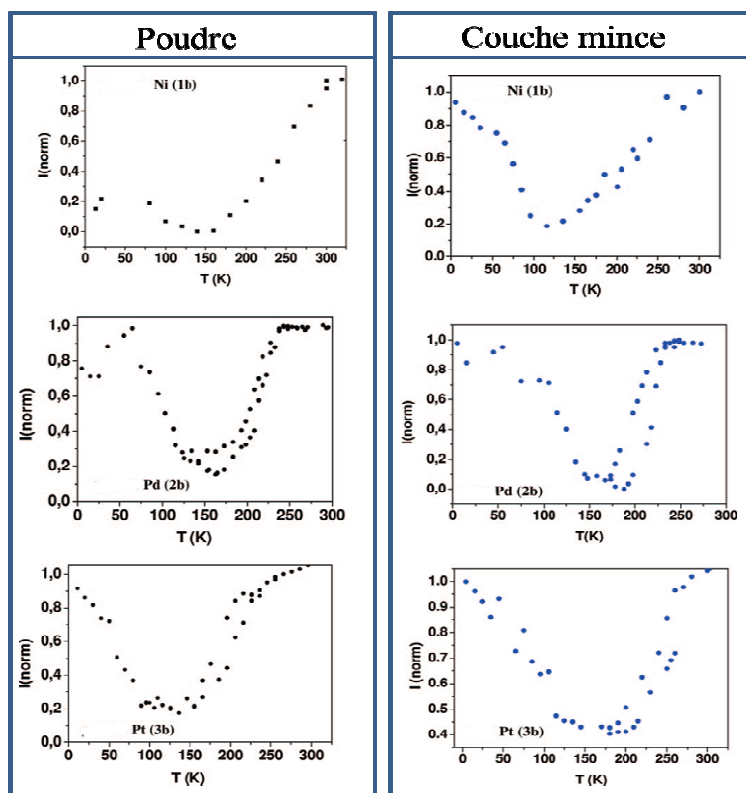


Figure A.3.2.5: Rapport des intensités Raman des modes de vibration à 1497 et 1414 cm^{-1} en fonction de la température pour les composés $\{Fe(azpy)[M(CN)_4]\}$ ($M = Ni, Pd$ ou Pt) sous forme de couches minces et de précipités microcristallins^[137]

Récemment, notre équipe a réussi à maîtriser la croissance de couches minces et à se rapprocher d'un véritable dépôt couche par couche avec une bonne qualité de surface et par conséquent une faible rugosité.^[100] Une étude des différents paramètres expérimentaux a été réalisée à savoir, la nature de la couche d'accrochage,^[136-137] le solvant, la nature des réactifs,^[138] la concentration des réactifs,^[138,139] le temps d'immersion du substrat dans chaque réactif,^[138,139,140] la température de travail^[137] et le nombre et le temps de rinçage.^[138, 140] La **Figure A.3.2.6** montre les images AFM de différents dépôts réalisés avec

les conditions optimisées. La comparaison entre les épaisseurs mesurées expérimentalement et calculées théoriquement (1 cycle correspond à une épaisseur de 7,4 Å) montre un bon accord et une faible rugosité de surface.

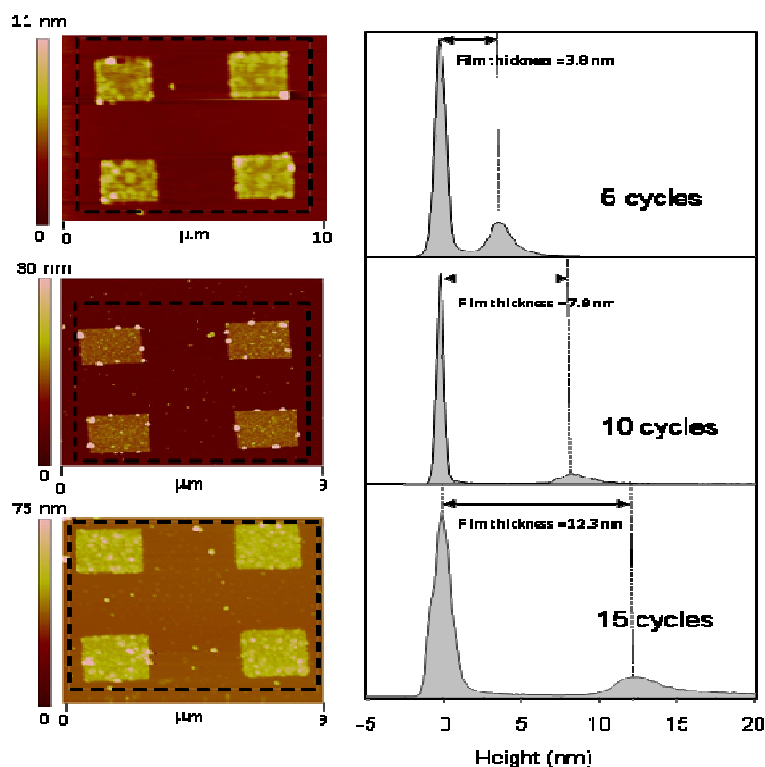


Figure A.3.2.6: Images AFM des dépôts nanostructurés du composé $\{Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]\}$ pour des dépôts de 5, 10 et 15 cycles et histogramme de distribution des hauteurs

A.4. Détection de la transition de spin à l'échelle nanométrique

Le phénomène de transition de spin a été étudié par plusieurs méthodes physiques telles que la susceptibilité magnétique, les mesures de chaleur spécifique, la diffraction des rayons X ainsi la spectroscopie Mössbauer et les spectroscopies vibrationnelles et électroniques.^[13] Ces méthodes combinées à différents stimuli externes fournissent une base solide pour la compréhension des propriétés physiques de ces matériaux. Toutefois, ces techniques deviennent très limitées pour l'étude de matériaux à l'échelle nanométrique en raison d'une part de la faible quantité de matière sondée et d'autre part, de leur résolution spatiale limitée. Par conséquent, le développement de nouvelles approches expérimentales devient indispensable. Pour surmonter cette limitation, des méthodes alternatives ont été développées dans notre équipe.

A.4.1. Détection par les plasmons de surface

Dans le cadre du travail de G. Félix et de K. Abdul-Kader, nous avons pu démontrer expérimentalement que les plasmons de surface délocalisés peuvent être utilisés pour détecter le phénomène de transition de spin dans des films minces nanométriques (de quelques nanomètres d'épaisseur) (**figure A.4.1**).^[141] L'observation d'un décalage de l'angle de résonance des plasmons de surface (SPR) a permis de remonter au changement d'indice de réfraction qui provient du changement de la densité du matériau accompagnant la transition de spin. Ce principe prévoit donc une méthode de détection générique qui devrait être applicable pour la plupart des composés à transition de spin, mais aussi dans le cas de différents matériaux moléculaires commutables présentant des variations structurales (composés à transfert de charge par exemple).

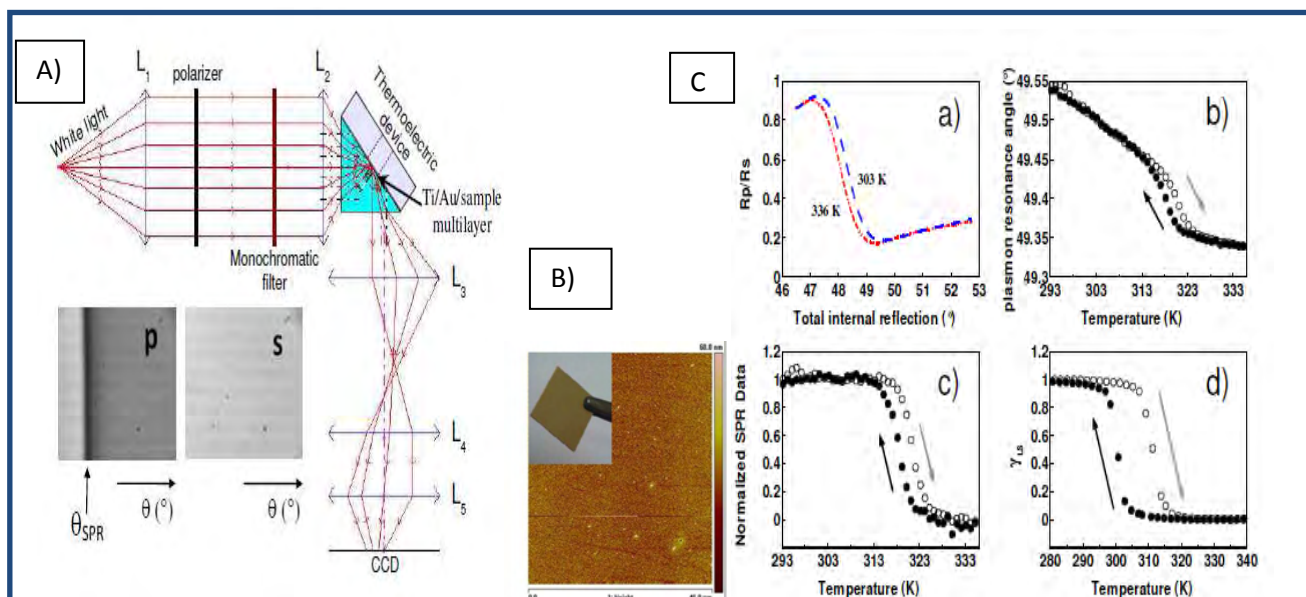


Figure A.4.1: A) Schéma montrant le diagramme de l'expérience SPR. B) image AFM C) (a) Dépendance de l'angle SPR de l'échantillon verre/ Ti (5 nm)/ Au (45 nm)/ $[Fe(hptrz)_3](OTs)_2$ (30 nm) à 303 K (état BS) et 336 K (état HS). ($\lambda = 660$ nm). (b) Dépendance thermique de l'angle de résonance SPR. (c) Normalisation de l'angle SPR. (d) Dépendance thermique de la fraction HS obtenue par l'équation de Maxwell Garnett

A.4.2. Détection par la fluorescence

Notre groupe (thèse de Carlos Quintero) a réussi pour la première fois, à suivre le comportement de la TS par microscopie de fluorescence de nano-objets isolés de 150 nm obtenus par une technique de lithographie douce (**figure A.4.2**).^[142] Les mesures consistent

à suivre la variation de l'intensité de fluorescence de dots nanométriques composites contenant le composé à transition de spin et un agent fluorescent. En effet, la superposition de la longueur d'onde d'absorption du matériau dans un de ses états de spin avec la longueur d'onde d'excitation et/ou d'émission d'un agent dopant judicieusement sélectionné permet de moduler l'intensité de fluorescence du fluorophore lors de la transition de spin. La **figure A.4.2** illustre la procédure utilisée pour la fabrication des nano-motifs du composé à transition de spin et la **figure A.4.3** montre la variation thermique de l'intensité de luminescence normalisée de motifs sélectionnés.

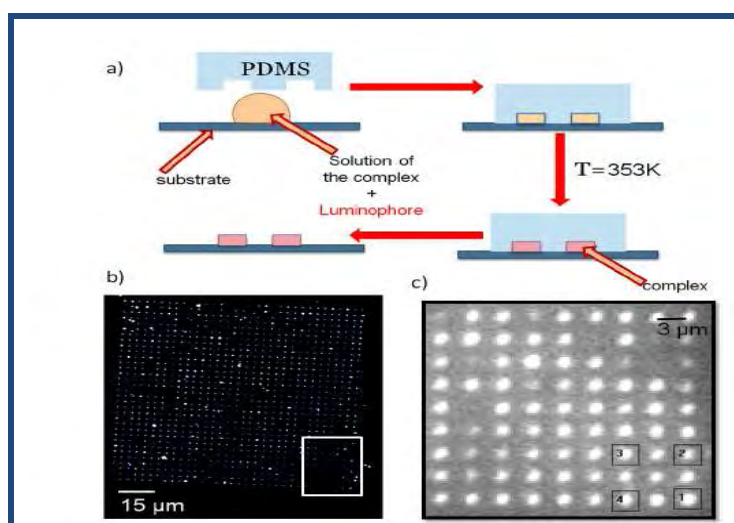


Figure A.4.2. a) Schéma du processus de fabrication des nano-motifs à TS b) Image en champ sombre c) Image en fluorescence des motifs

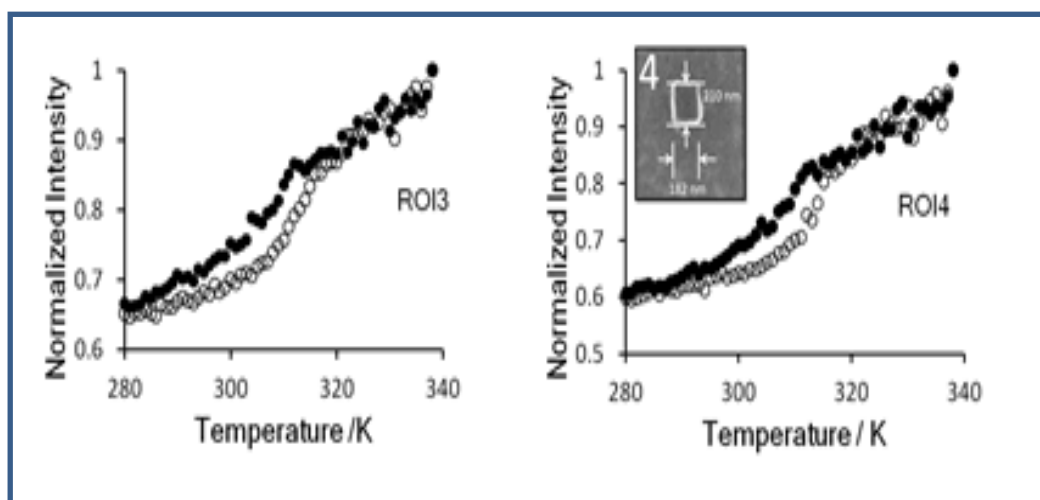


Figure A.4.3. Variation thermique de l'intensité de luminescence normalisée de motifs sélectionnés.

A.5. Objectifs de ce travail de thèse

En se basant sur la bibliographie et les travaux récents de notre équipe, mes recherches se sont focalisées vers les objectifs suivants :

- L'étude de l'effet de réduction de taille des composés de types clathrate et triazoles et en particulier le développement d'une nouvelle technique de détection à l'échelle nanométrique. Cette technique est basée sur des mesures de diffraction à travers un réseau de motifs micro- ou nanométriques fabriqué par différentes techniques de lithographie. L'étude consiste à suivre l'évolution thermique de l'efficacité diffractée (qui est le rapport entre l'intensité diffractée à l'ordre supérieur et l'intensité non diffractée) de réseaux de différentes épaisseurs. Cette variation d'efficacité diffractée répercute le changement d'indice de réfraction du matériau et est liée au changement de densité et d'épaisseur du matériau lors de la transition de spin.

- L'étude des effets des vapeurs de molécules aromatiques (halogènes de benzène et hétérocycles) sur les propriétés de transition de spin des réseaux polymériques 3D à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique. En particulier, l'étude concernera le composé poreux de type clathrate d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{bpac})\}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ qui possède une grande porosité et donc une grande capacité à accueillir ou adsorber des molécules invitées dans sa structure. L'étude de l'effet des molécules invitées dans les pores de ces matériaux sur leurs propriétés de transition de spin nous conduira à considérer ces composés comme matériaux actifs pour le développement de capteurs de gaz.

B. Etude de l'effet de l'adsorption de gaz sur le composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ massif

Une partie de ce travail est consacrée aux matériaux polymériques 3D à transition de spin. Ces matériaux possèdent des réseaux réguliers et stables, permettant l'insertion homogène de molécules invitées qui influencent la coopérativité et la température de transition du système.

L'insertion de molécules dans leur structure induit des changements au niveau de leurs propriétés physico-chimiques (état de spin, conductivité, paramètres optiques et photoniques, etc.). En effet, il a été rapporté sur des composés à transition de spin de type clathrates d'Hofmann $\{\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{L} = \text{pyrazine}^{[92]}$, 2-di(4-pyridyl)éthylène,^[143]), un effet de commutation de l'état de spin, dépendant du nombre et de la nature des molécules invitées adsorbées. Ainsi, notre équipe a montré que pour le composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{bpac} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la présence de molécules de bpac (x) insérées confère au système une forte coopérativité avec apparition d'un cycle d'hystérésis et diminue la fraction résiduelle HS à basse température. De plus, il est à noter que l'adsorption d'une seule molécule d'eau par maille élémentaire change drastiquement le comportement magnétique.^[17]

Dans le cadre de ce travail et en jouant sur les conditions expérimentales de synthèse, nous avons obtenu le composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ avec un réseau contenant peu de molécules insérées (H_2O et bpac) pour réaliser les expériences d'adsorption de différentes molécules aromatiques.

B.1. Synthèse et caractérisation du composé {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}

B.1.1 Synthèse du complexe {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}

Le protocole suivi consiste à faire précipiter le composé dans un milieu où le ligand bpac est en défaut (la synthèse du ligand de bpac est décrite dans l'annexe B.1). Sous une atmosphère d'argon et à une vitesse contrôlée (1 mL.min⁻¹), une solution du mélange méthanol/eau (1:1) contenant 222 mmol de Fe(BF₄)₂·6H₂O et 222 mmol de ligand bpac est ajoutée en goutte à goutte dans une solution aqueuse contenant 222 mmol de K₂Pt(CN)₄·3H₂O. Un précipité jaune orangé se forme et est filtré. Il est lavé avec un mélange méthanol/eau (1:1) puis est séché sous vide.

B.1.2. Analyses chimiques

B.1.2.1. Microanalyses

Le **tableau B.1** montre les résultats des analyses élémentaires de deux échantillons, notés **A** et **B** de formule générale {Fe(bpac)Pt(CN)₄}·H₂O·0.12bpac et {Fe(bpac)Pt(CN)₄}·H₂O·0.19bpac, respectivement.

Tableau B.1 : Analyses élémentaires expérimentales et théoriques pour les échantillons A et B.

Echantillons	A		B	
	exp	theo	exp	theo
C (%)	36,12	36,02	36,86	36,83
H (%)	1,54	1,98	1,42	1,37
N (%)	14,52	14,53	14,78	15,21

Un léger écart est observé entre les valeurs théoriques et expérimentales. Ceci indique la présence d'une faible quantité de molécules de bpac insérées dans le réseau {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]}. La valeur faible d'azote est attribuée à la présence de lacunes (des défauts) de [Pt(CN)₄]²⁻. En effet, la présence du ligand bpac dans le réseau tend à augmenter les pourcentages du carbone et de l'azote (d'après les analyses élémentaires du composé contenant le bpac libre). De plus, la présence des molécules d'eau représente des défauts qui augmentent le pourcentage de carbone

mais aussi diminuent le pourcentage d'azote. Plus précisément, plusieurs unités $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ du réseau peuvent être absentes et remplacées chacune par quatre molécules d'eau coordonnées à quatre atomes de fer (*figure B.1.2.1*). D'autre part, pour compenser la charge positive en excès et conserver l'électronéutralité du système, les anions BF_4^- intègrent la structure.

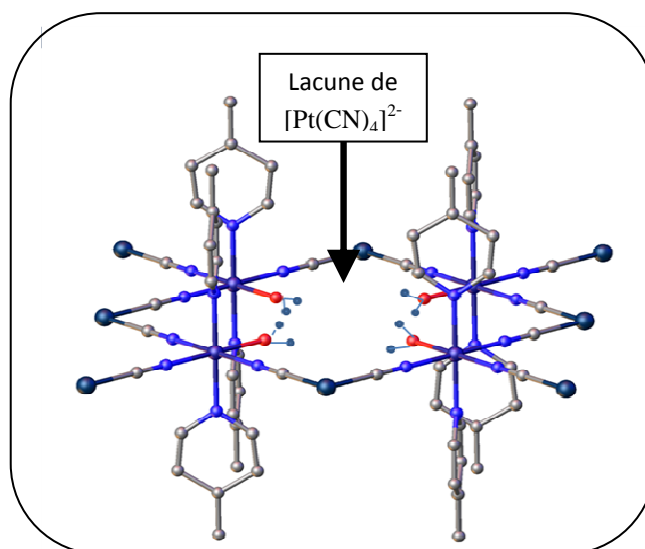


Figure B.1.2.1: Schéma représentant une lacune de $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ remplacée par 4 molécules d'eau dans le réseau du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

B.1.2.2. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (réalisées avec l'appareil Perkin-Elmer 2400 série II) permettent de vérifier l'estimation faite avec les analyses élémentaires. La *figure B.1.2.2* montre les pertes de masse des échantillons **A** et **B**. La présence d'environ une molécule d'eau a été mesurée pour chaque complexe. De plus, le comportement montre une perte de masse graduelle vers 500 K pour les deux échantillons qui correspond au départ des molécules de bpac libres dans le réseau, suivi par la décomposition de ce dernier.

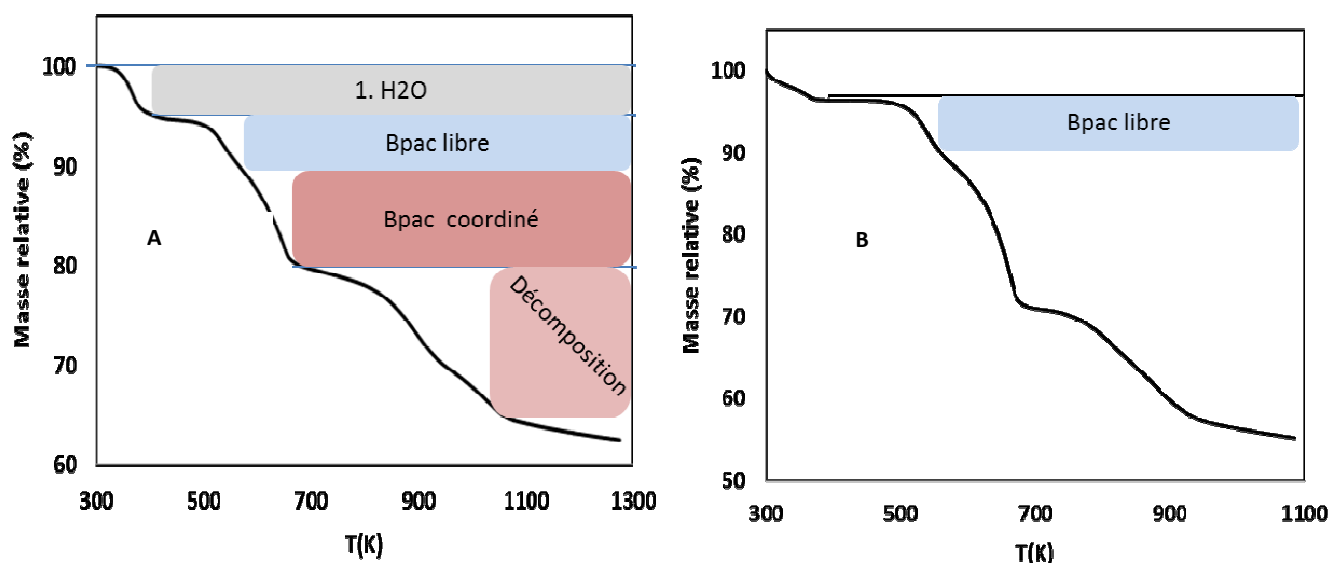


Figure B.1.2.2: Analyses thermogravimétriques des échantillons A et B

B.1.3. Etudes des propriétés physiques

B.1.3.1. Micro-spectroscopie Raman

La *figure B.1.3.1* montre les spectres Raman enregistrés sur une gamme de fréquence 200 - 2500 cm^{-1} du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ sous sa forme déshydraté dans les états haut spin (313 K) et bas spin (200 K).

Généralement, les spectres Raman des composés de la famille des clathrates avec les ligands bpac, pz et azpy sont assez similaires pour les fréquences inférieures à 600 cm^{-1} et pour un métal donné ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$). Les bandes obtenues dans ce domaine sont attribuables à des modes vibrationnels métal-ligand de torsion δ_{MCN} et d'élongation ($\nu_{\text{Fe-CN}}$). Ainsi, dans le composé considéré, ces bandes sont situées, respectivement à 495 et 405 cm^{-1} à l'état bas spin et se déplacent à l'état haut spin à 342 et 217 cm^{-1} . Ce résultat est similaire à celui obtenu avec les composés analogues contenant le ligand pyrazine. ^[99]

Dans la zone de fréquences 600 - 1700 cm^{-1} , toutes les bandes proviennent des modes intermoléculaires du ligand bpac et une variation nette des modes a été observée lors du passage d'un état à l'autre. En particulier, les modes caractéristiques de l'état bas spin, 1028 et 998 cm^{-1} , se déplacent à 1014 et 984 cm^{-1} dans l'état haut spin. De plus, une bande intense à 1060 cm^{-1} dans l'état bas spin s'affaiblit fortement dans l'état haut spin. Ainsi, ces trois modes constituent de très

bons marqueurs pour suivre la transition de spin dans ces matériaux. D'autres modes peuvent être observés entre 2200 et 2300 cm^{-1} et correspondent aux modes d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$ et de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ du ligand bpac.

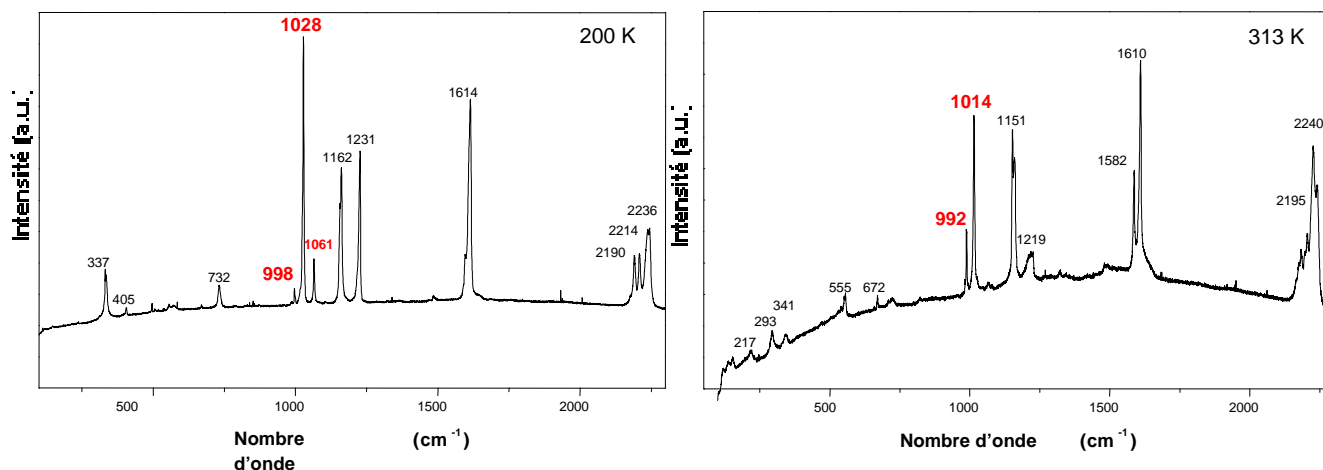


Figure B.1.3.1: Spectres Raman du composé $[\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 200 et 313 K

B.1.3.2. Mesures magnétiques

Le tracé du produit de la susceptibilité magnétique molaire par la température $\chi_M \cdot T$ en fonction de la température des échantillons **A** et **B** est représenté sur la *figure B.1.3.2*. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de 2 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$. A 350 K, la valeur de $\chi_M \cdot T$ est de 3,5 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ et correspond à la valeur typique où 100 % des ions $\text{Fe}(\text{II})$ se trouvent dans l'état HS. Cette valeur reste constante jusqu'à 320 K puis commence à diminuer pour se stabiliser à 1,95 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$ à 276 K. Pour l'échantillon **B**, nous observons un faible cycle d'hystérèse (5 K) centré à 302 K ($T_{1/2\downarrow} = 299$ K et $T_{1/2\uparrow} = 305$ K) tandis que pour **A**, la transition s'effectue à 295 K sans cycle d'hystérèse (cette différence peut être expliquée par la différence de quantité de molécules de bpac présente dans le réseau des deux échantillons). La valeur de la susceptibilité magnétique à 200 K (1,95 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$) suggère une transition incomplète qui montre la présence d'une importante fraction résiduelle HS de fer à basses températures. Ces résultats sont comparables à ceux de travaux précédents^[17] qui montraient la relation entre la fraction résiduelle HS et la quantité faible de ligands bpac insérés. En effet les mesures réalisées par spectroscopie Mössbauer sur la poudre montrent que la transition complète est liée à la présence de molécules de bpac invitées dans le réseau. Une quantité plus faible de molécules de bpac insérées dans les cavités du réseau conduit systématiquement à des transitions incomplètes (présence de deux centres fer différents). Ceci est en accord avec la rigidité du système qui génère une structure compressée apportée par la présence des molécules de bpac pontant qui entraînent l'apparition de

centres fer non équivalents. Ainsi, seule une fraction de ces centres est impliquée dans la transition de spin. ^[17]

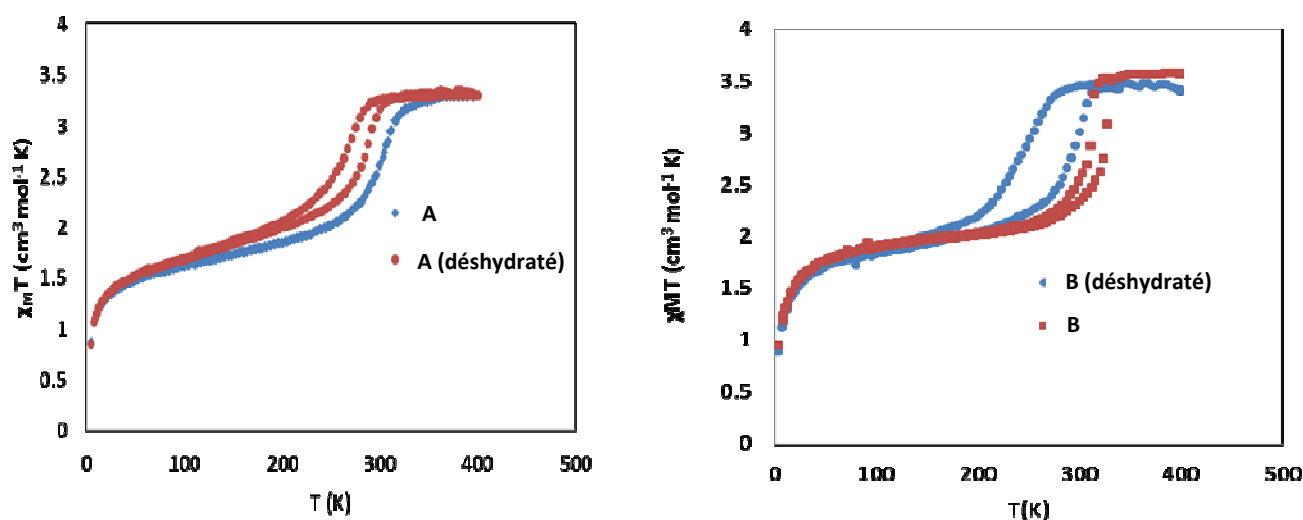


Figure B.1.3.2 - Etude magnétique des échantillons a) A et b) B sous forme hydratée (courbe bleue) et déshydratée (courbe rouge)

Selon les données thermogravimétriques, une molécule d'eau est libérée vers 390 K. Pour étudier son influence sur le comportement de la transition de spin, l'échantillon est maintenu à 400 K pendant 1 heure afin de le déshydrater in situ. Par la suite, un deuxième cycle de températures est effectué dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les deux échantillons sous forme déshydratée, la transition de spin se décale vers les plus basses températures. De plus, un cycle d'hystérésis de 14 K apparaît pour **A** ($T_{1/2\downarrow} = 259$ K et $T_{1/2\uparrow} = 273$ K) et l'hystérésis de l'échantillon **B** s'agrandit de 5 à 22 K ($T_{1/2\downarrow} = 260$ K et $T_{1/2\uparrow} = 282$ K). Ceci signifie que la coopérativité du système augmente lorsque les molécules d'eau s'évaporent.

B.2. Insertion de vapeurs de molécules par diffusion sur la poudre

Les effets exercés par les molécules insérées sur la structure du réseau sont de plusieurs natures et peuvent intervenir suivant différentes voies : à travers des liaisons, en modifiant la densité électronique d'un centre actif, en perturbant la migration d'autres molécules invitées, etc. Ainsi deux effets sont à distinguer : les effets électroniques et les effets stériques.

Dans le cas où les molécules invitées sont aromatiques, l'origine des modifications des propriétés de transition de spin est fortement liée aux interactions de recouvrement π - π entre les cycles aromatiques de la molécule invitée et du ligand bpac coordonné, via la modification du

champ de ligands du centre métallique fer(II). Ainsi, ces propriétés peuvent être modifiées en faisant varier la densité électronique π du système, influencée par la nature des substituants dans le cycle (*figure B.2.1.1*). [144]

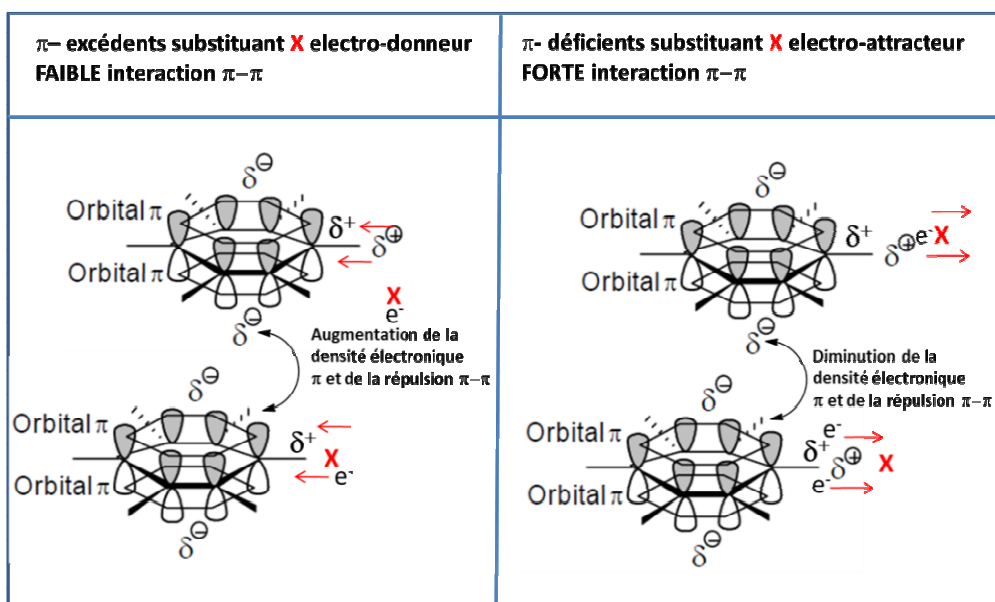


Figure B.2.1.1 - Différents types d'interactions entre les deux cycles aromatiques

Afin de vérifier cette hypothèse, différentes synthèses et caractérisations de composés $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{G}$ (G = molécule aromatique invitée) ont été réalisées pour étudier l'influence de la densité électronique π du cycle aromatique de la molécule invitée sur les propriétés magnétiques du composé.

B.2.1. Protocole expérimental

Ces expériences d'insertion de vapeurs de molécules aromatiques sont réalisées en exposant la poudre synthétisée précédemment aux vapeurs de molécules souhaitées. Ainsi, la poudre est introduite dans un petit flacon ouvert qui est placé dans un autre flacon fermé contenant la molécule désirée (*figure B.2.1.2*). Le système est maintenu fermé à une température donnée pendant une nuit. Ainsi, les molécules invitées se vaporisent et s'insèrent dans le réseau du composé.

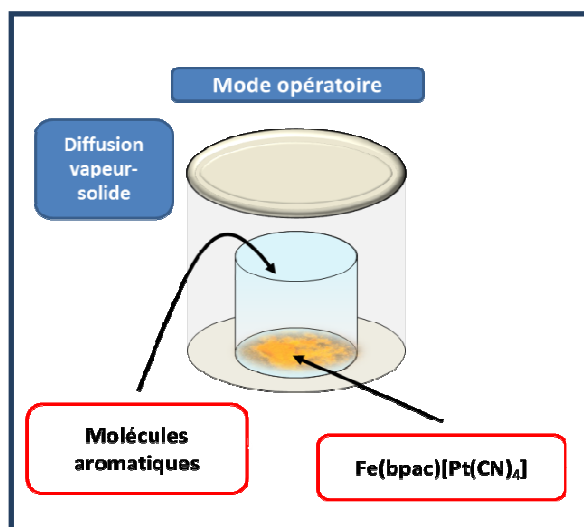


Figure B.2.1.2 : Protocole expérimental de l'adsorption des molécules

Pour cette étude, plusieurs types de molécules aromatiques ont été choisis :

- des molécules hétérocycliques : trois molécules ont été sélectionnées en jouant sur le nombre d'azotes contenu dans le cycle aromatique. Ce nombre influence la densité électronique du cycle. Ces molécules sont : la pyridine, la pyrazine et la 1, 3, 5-triazine.
- des dérivés benzéniques mono et poly-halogènes avec différents substituant ($X = I, Cl$ et Br) et le diphenylacétylène (dpac).

La littérature nous donne une comparaison de la densité électronique de ces molécules (figure 2.1.2).^[144-145]

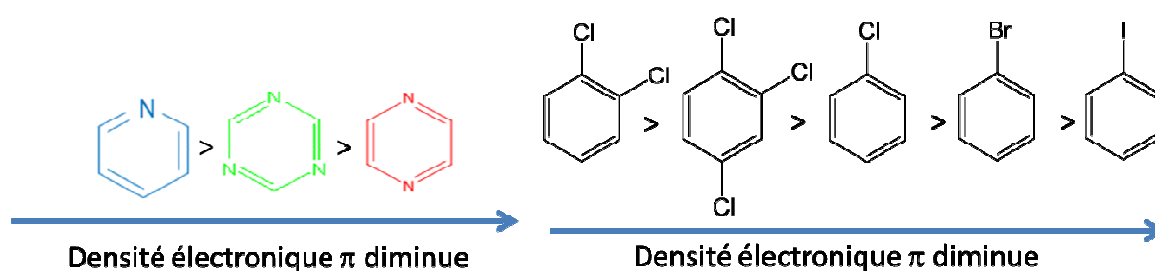


Figure B.2.1.2 : Ordre de la diminution de la densité électronique π des molécules aromatiques

Le tableau ci-dessous récapitule les conditions opératoires des expériences d'adsorption réalisées pour chaque molécule.

Tableau B.2 : conditions expérimentales pour l'adsorption de différentes molécules dans le composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

Molécule insérée	Quantités introduites dans le flacon	Température d'ébullition	Température de travail	Notation du composé
Molécules Hétérocycliques				
Pyrazine (pz)	200 mg	115 °C	35 °C	A1(pz)
Pyridine (py)	4 ml	115 °C	40 °C	A2(py)
1, 3, 5 Triazine (trz)	200 mg	114 °C	80 °C	A3(trz)
Molécules benzéniques				
Chlorobenzène (CB)	4 ml	132 °C	80 °C	A4(CB)/A5(CB)
Iodobenzène (IB)	4 ml	188 °C	80 °C	A4(IB) /A5(IB)
Bromobenzène (BrB)	4 ml	156 °C	80 °C	A4(BrB) /A5(BrB)
Dichlorobenzène (DCB)	4 ml	180 °C	80 °C	A4(DCB) /A5(DCB)
Trichlorobenzène (TCB)	4 ml	214 °C	80 °C	A4(TCB) /A5(TCB)

Il faut souligner que les échantillons avant l'adsorption, **A1 - A5**, ont été synthétisés de la même manière mais présentent différentes proportions de molécules de bpac (x) insérées : 0,12 pour **A1**, 0,36 pour **A2**, 0,17 pour **A3**, 0,12 pour **A4** et 0,17 pour **A5**. Il apparaît que la quantité de molécules de ligand bpac insérées dans la structure tridimensionnelle obtenue par la méthode décrite précédemment soit variable mais reste faible.

Afin de vérifier la présence de ces molécules insérées dans les cavités des complexes, des mesures thermogravimétriques et spectroscopiques (infrarouge et Raman) ont été effectuées.

B.2.2. Adsorption de vapeurs de molécules hétérocycliques

B.2.2.1. Analyses chimiques

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les trois échantillons **A1(pz)**, **A2(py)** et **A3(trz)** (*figure B.2.2.1*). Ces résultats montrent qu'il y a bien adsorption des molécules invitées dans les trois cas. Nous observons tout d'abord une perte d'environ une molécule d'eau vers 430 K. Une nouvelle perte de masse observée vers 450 K montre le départ de 0,76, 0,58 et 0,40 molécules de py, pz et trz, respectivement.

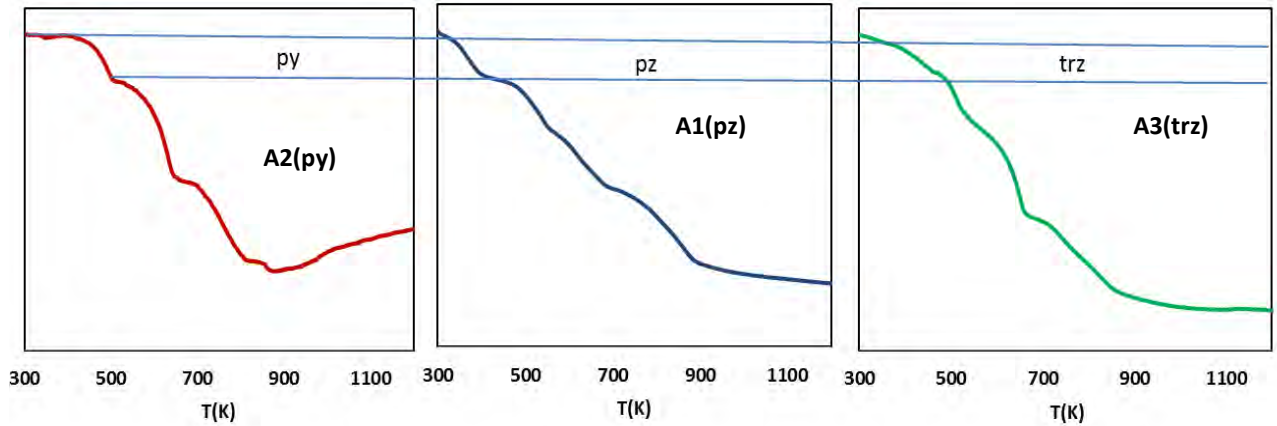


Figure B.2.2.1: Analyses thermogravimétriques des échantillons A1(pz), A2(py) et A3(trz).

La Figure B.2.2.2 montre les spectres infrarouges (FTIR-ATR) avant et après l'adsorption des molécules. Plusieurs informations peuvent être tirées de ces spectres :

- Les spectres présentent des bandes assez semblables avant et après l'adsorption. Ainsi, après l'adsorption, le complexe conserve la structure initiale.
- L'apparition des bandes d'adsorption attribuables aux molécules invitées montre l'insertion de ces molécules dans le réseau.

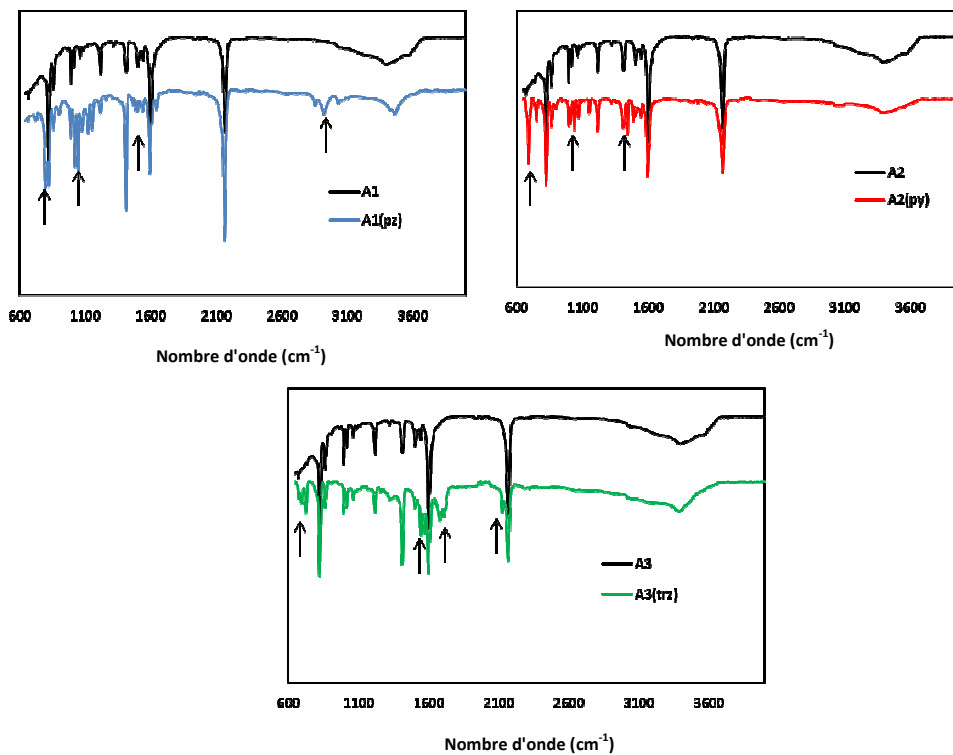


Figure B.2.2.2: Spectres IR pour les différents échantillons avant et après l'adsorption de molécules de pyridine, pyrazine et triazine.

B.2.2.2. Etude des propriétés physiques

Afin de connaître l'influence de l'insertion de molécules invitées sur les propriétés magnétiques du composé, des mesures de susceptibilités magnétiques $\chi_m \cdot T$ ont été réalisées avant et après l'adsorption des molécules pour les trois échantillons sous forme hydratée **A1(pz)**, **A2(py)** et **A3(trz)** (figure B.2.2.3).

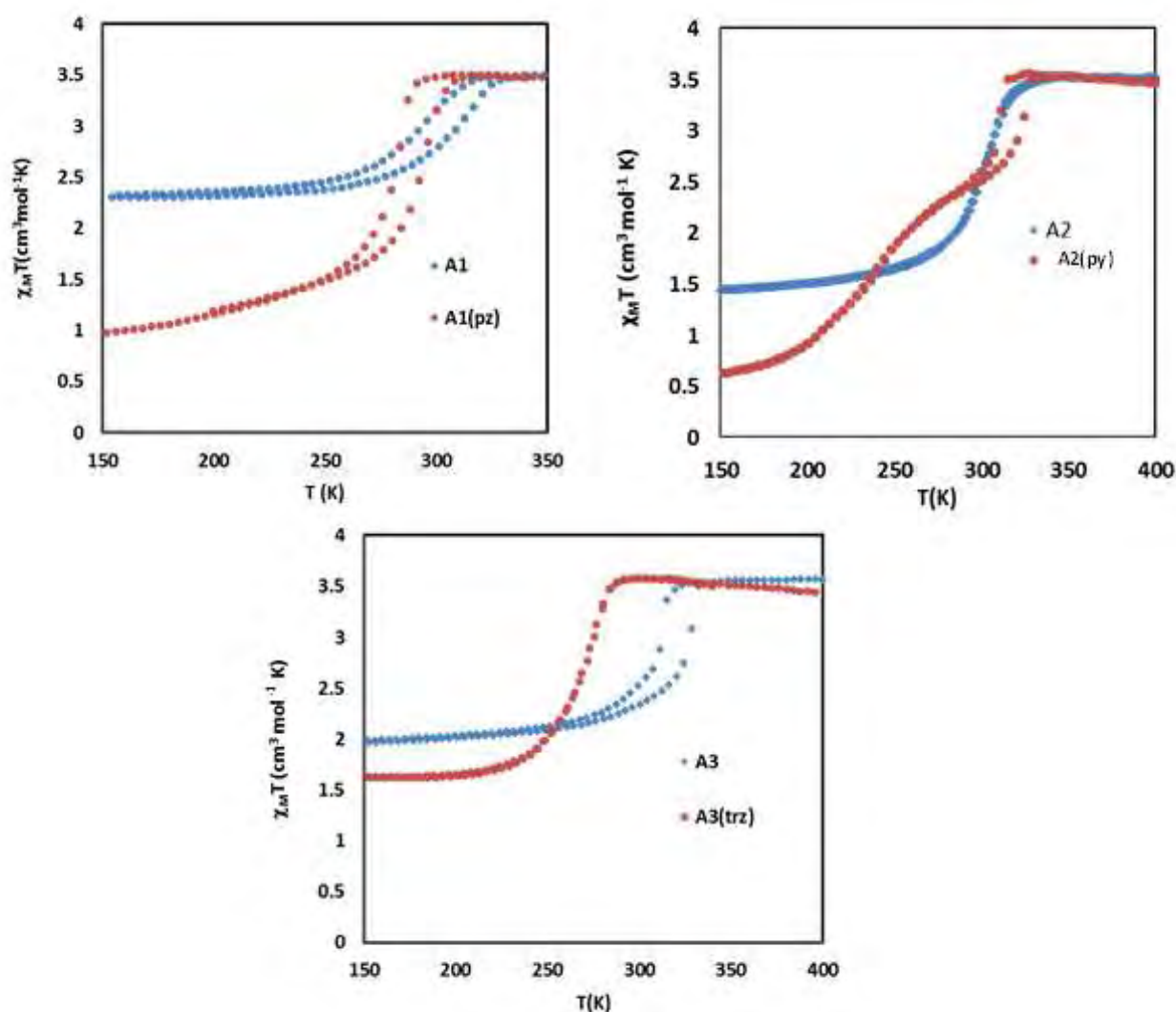


Figure B.2.2.3: Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés **A1**, **A2** et **A3** avant (courbe bleue) et après l'adsorption de molécules de pyridine, pyrazine et triazine (courbe rouge) sous forme hydratée

Les trois échantillons présentent une transition incomplète avec la présence d'une importante fraction résiduelle HS à basse température : $\chi_{\text{M}}T = 2,2, 1,5$ et $2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les échantillons **A1**, **A2** et **A3**, respectivement. La transition s'effectue à 302, 300 et 319 K pour **A1**, **A2** et **A3**, respectivement.

Un changement significatif peut être observé pour l'échantillon **A3(trz)** : la courbe magnétique révèle une transition de spin de premier ordre en une seule étape qui s'effectue sans hystérèse à 260 K avec une valeur de $\chi_{\text{M}}T$ moins importante à 200 K ($1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) comparée à celle de l'échantillon initiale **A3** ($2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). Ceci indique la présence d'une fraction HS résiduelle moins importante. Le même effet a été observé avec les vapeurs de molécules de pyrazine. Dans ce cas, l'adsorption de molécule de pyrazine s'accompagne d'un remarquable changement de la valeur de $\chi_{\text{M}}T$ à basse température, passant de 2,25 à $1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. La température de transition diminue d'environ 12 K (289 K) et une petite boucle d'hystérésis de 10 K est maintenue. En ce qui concerne la courbe de **A2(py)**, il est à noter d'une part, la diminution de la valeur de $\chi_{\text{M}}T$ à basse température ($1,5$ à $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$), et d'autre part, que la transition s'effectue en deux étapes. Lors de la première étape, la valeur de $\chi_{\text{M}}T$ diminue de façon abrupte de 314 à 273 K ($T_{\text{eq1}} = 319 \text{ K}$) pour atteindre une valeur de $2,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Ensuite, consécutivement à un léger plateau, la valeur de la susceptibilité magnétique diminue de façon plus graduelle jusqu'à $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ($T_{\text{eq2}} = 233 \text{ K}$). Il faut souligner que la première étape présente une boucle d'hystérèse de 14 K. Ce résultat montre clairement que l'origine de la transition de spin en deux étapes est liée à la présence de deux types de centres Fe(II) au sein d'un même réseau dont les propriétés de transition de spin dépendent de leur localisation par rapport aux différentes molécules insérées (bpac et pyridine). Autrement dit, la deuxième étape de la transition correspondrait aux centres fer dont les cycles aromatiques des ligands seraient en interaction avec les molécules de pyridine insérées tandis que la première étape de la transition correspondrait aux centres fer dont les cycles aromatiques des ligands seraient en interaction avec les molécules de bpac insérées. L'absence de double step dans le cas de l'adsorption de molécules de pyrazine et de triazine est liée à la quantité moins importante de molécules de bpac insérées initialement dans le réseau (0,12 pour **A1**, 0,17 pour **A3** et 0,36 pour **A2**).

Le **tableau B.3** résume la température de transition de chaque échantillon avant et après adsorption de pyridine, pyrazine et de triazine. Les résultats suggèrent que la température de transition pour chaque système est liée à la nature et la force des interactions de la molécule invitée avec le réseau. Comme a été déjà signalé dans les travaux précédents par spectroscopie Mössbauer,

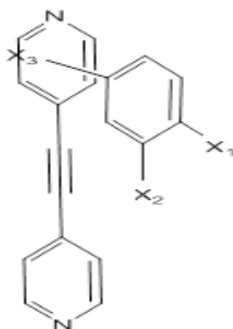
^[20] Les interactions π - π entre les cycles aromatiques des ligands pontant bpac et ceux des molécules insérées influencent de façon indirecte le champ de ligands du l'atome de fer et ainsi sur les propriétés magnétiques. La force des interactions de recouvrement π - π peut être modulée en modifiant la densité électronique π du système aromatique. En effet, la distance entre les cycles et le décalage des cycles sont déterminés par les facteurs électrostatiques et stériques. Par conséquent, une forte interaction π - π entraîne une augmentation de la densité électronique autour de l'azote pyridinique et donc le champ de ligands qui augmente stabilise l'état bas spin du complexe. D'après R. Alan Katritzky *et al*, ^[145] les propriétés accepteur de l'azine décroît dans la séquence pyrazine > 1, 3, 5 - triazine > pyridine. Ainsi, la densité électronique π suit la séquence : densité π (pyridine) > densité π (1, 3, 5- triazine) > densité π (pyrazine). Par conséquent, la force des interactions de recouvrement π - π est plus grande dans le cas de la pyrazine. Pour cette raison, la force du champ de ligands stabilise d'avantage l'état bas spin du complexe avec la molécule pyrazine.

Tableau B.3 : Température de transition pour les composés A1, A2 et A3 avant et après l'adsorption de molécules de pyrazine, pyridine et triazine.

A1	A2	A3	A1(pz)	A2(py)	A3(trz)
$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$	$T_{eq}(K)$
300	302	319	298	233	260

B.2.3. Adsorption des vapeurs de molécules benzéniques

Les séries de molécules mono- et poly-benzéniques ont été choisies pour l'étude de la corrélation entre la nature chimique des molécules invitées et les propriétés physiques de la transition de spin du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.



Molécule insérée	X1	X2	X3
Iodobenzène (IB)	I	H	H
Bromobenzène (BrB)	Br	H	H
Chlorobenzène (CB)	Cl	H	H
Dichlorobenzène (DCB)	Cl	Cl	H
Trichlorobenzène (TCB)	Cl	Cl	Cl

B.2.3.1. Analyses chimiques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour estimer la quantité de molécules adsorbées pour chaque échantillon (*figure B.2.3.2*).

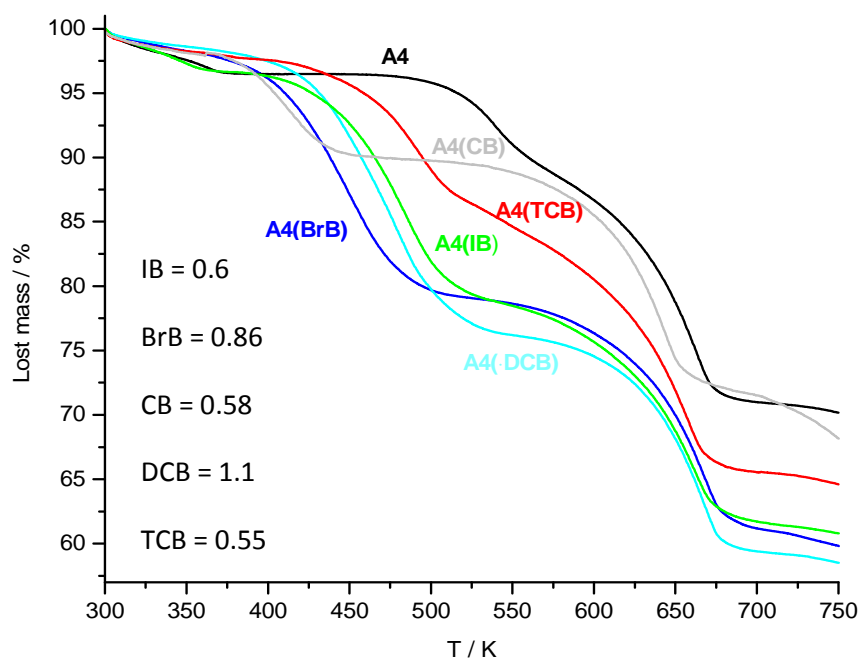


Figure B.2.3.1: Analyses thermogravimétriques de l'échantillon **A4** avant et après l'adsorption de **IB**, **CB**, **BrB**, **DCB** et **TCB**

La perte d'environ une molécule d'eau a été observée de 300 K à 430 K. Dans le cas de l'échantillon initial **A4**, une perte graduelle à 519 K correspond à la désorption de faibles quantités de bpac insérées dans le réseau initial. Dans le cas des échantillons contenant des molécules invitées **A4(CB)**, **A4(BrB)**, **A4(IB)**, **A4(DCB)** et **A4(TCB)**, une nouvelle perte de masse est observée et correspond à la désorption de 0,58, 0,86, 0,6, 1,1 et 0,55 molécules insérées par atome de fer à 412, 449, 465, 476 et 488 K, respectivement. A partir de 500 K, la perte totale de masse de chaque échantillon provient de la décomposition de matériau.

Les spectres infrarouges avant et après l'adsorption sont représentés sur la *Figure B.2.3.2*. Après l'adsorption, les bandes caractéristiques de chaque molécule insérée apparaissent sur le spectre du complexe confirmant la présence de ces dernières dans la structure du complexe.

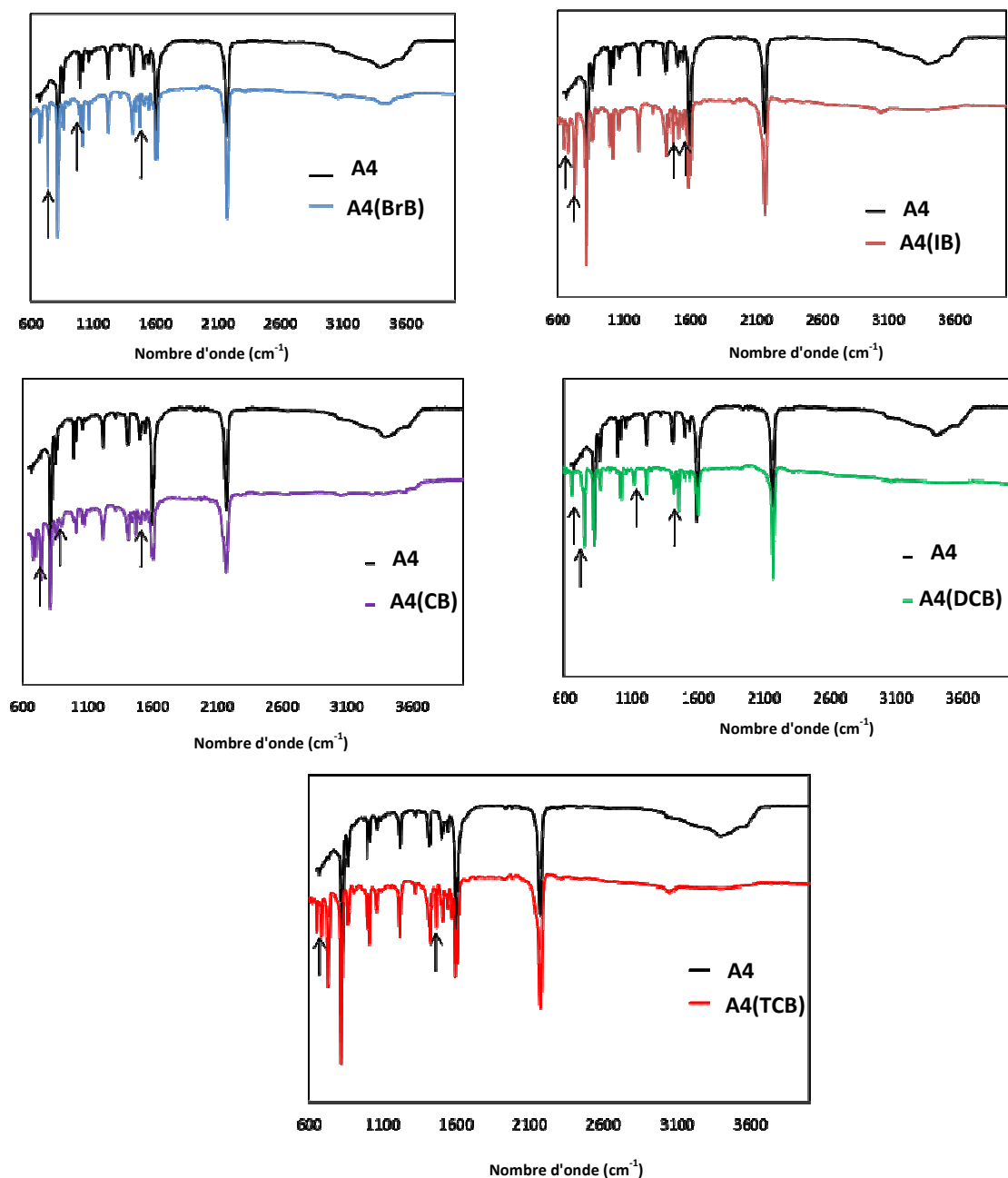


Figure B.2.3.2: Spectres IR du composé A4 avant et après l'adsorption de molécules de IB, BrB, CB, DCB et TCB

B.2.3.2. Etude des propriétés physiques

Les dépendances thermiques de la susceptibilité magnétique des échantillons A4 et A5 sous forme hydratée avant et après l'adsorption des molécules invitées de chlorobenzène mono-, di- et tri- substituées sont représentées sur la *figure B.2.3.3*.

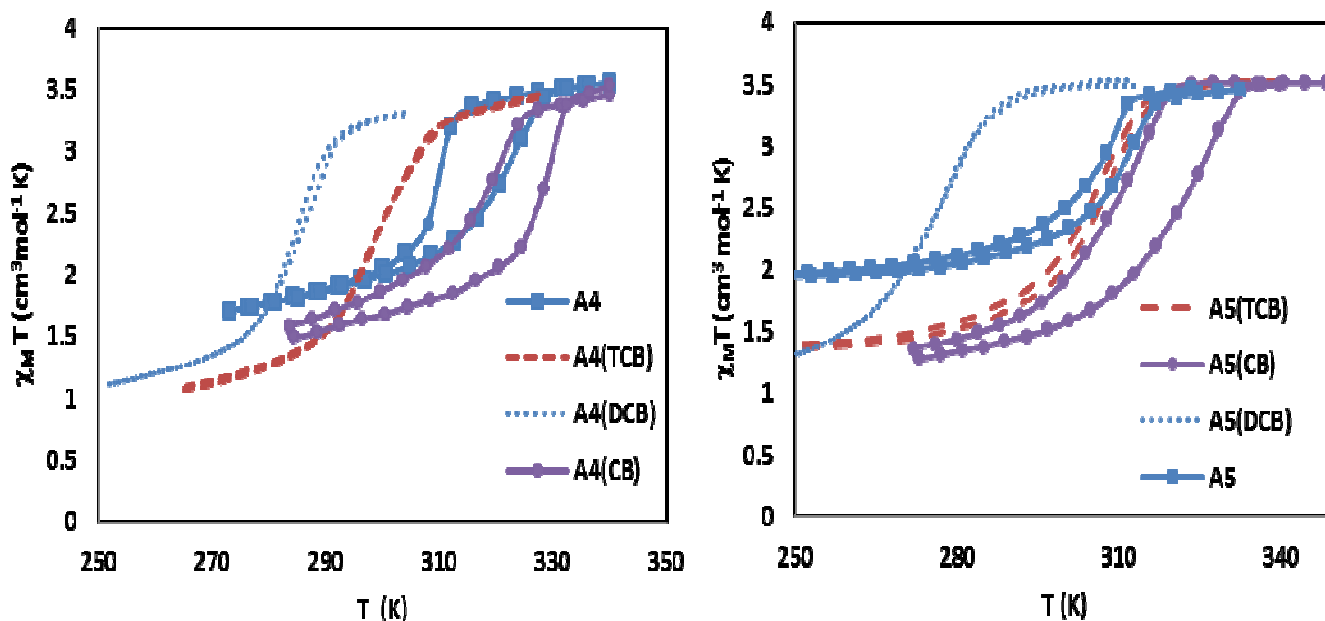


Figure B.2.3.3: Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés A4 et A5 sous forme hydratée avant et après l'adsorption de molécules de CB, DCB et TCB

Les échantillons initiaux **A4** et **A5** présentent des transitions incomplètes centrées à 315 et 307 K et accompagnées d'un cycle d'hystérèse de 12 et 5 K, respectivement. A 340 K, les deux échantillons présentent un $\chi_M \cdot T$ de l'ordre de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ qui indique que 100 % des atomes de fer se trouvent dans l'état HS. Lorsque la température décroît, la valeur de $\chi_M \cdot T$ diminue jusqu'à se stabiliser à 1,8 et $2,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour **A4** et **A5**, respectivement, indiquant qu'environ 50 % des centres de fer ont transité dans l'état BS. La différence des deux valeurs de $\chi_M \cdot T$ à basses températures provient de la légère différence du nombre de molécules de bpac invitées.

Ces propriétés magnétiques sont modifiées avec l'insertion de molécules invitées de chlorobenzène mono, di et tri substituées. Lors de l'adsorption des molécules de DCB, la température T_{eq} diminue d'environ 33 K (pour **A4(DCB)** et **A5(DCB)**) et le produit $\chi_M \cdot T$ à basse température diminue ($\sim 1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$), indiquant une plus grande quantité de Fe(II) actifs. Avec le dérivé tri-substitué TCB, la température de transition diminue plus légèrement (300 K pour **A4(TCB)** et 304 K pour **A5(TCB)**) et la transition est plus complète. En revanche, l'insertion des molécules de CB augmente légèrement la température de transition du composé et conduit à une transition avec un cycle d'hystérèse d'environ 12 K centré autour de 318 K pour **A5(CB)** et de 10 K centré à 324 K pour **A4(CB)**; on observe aussi une fraction résiduelle BS qui diminue.

La même étude a été réalisée pour les molécules monosubstitués de benzène (IB, BrB et CB) (*figure B.2.3.4*). La température de transition se décale vers les hautes températures et augmente d'environ 7, 10 et 20 K lors de l'adsorption de CB, BrB et IB, respectivement. Cette transition est également accompagnée par la diminution de la valeur de $\chi_M T$ à basse température.

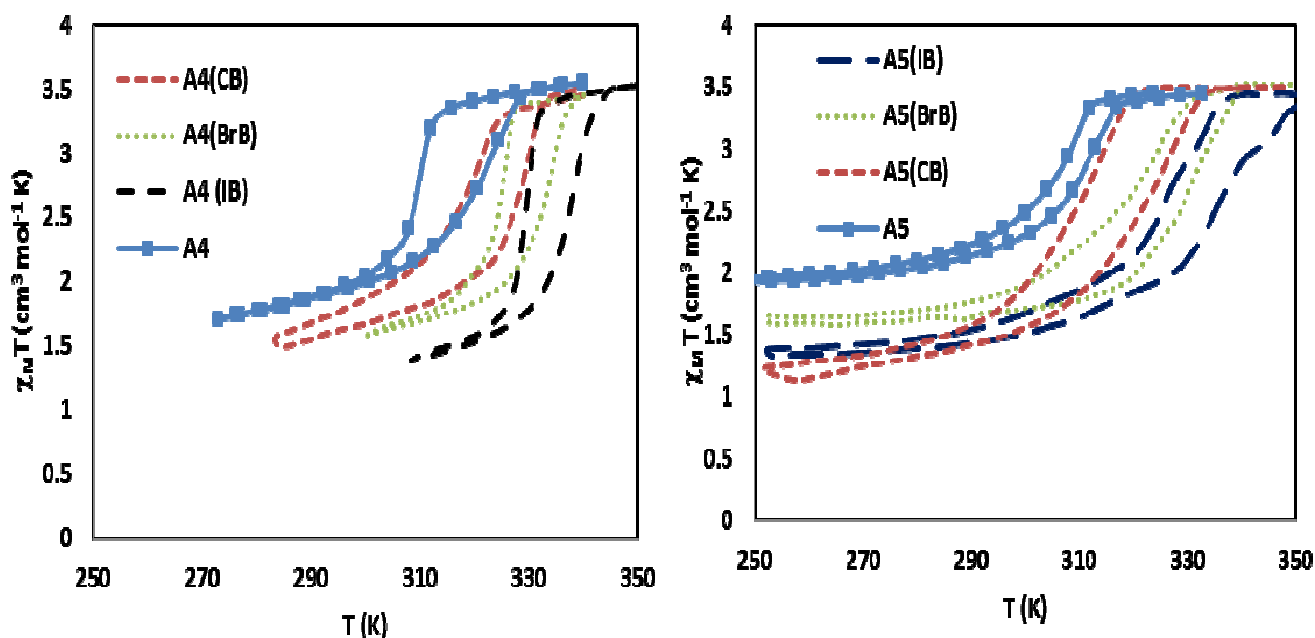


Figure B.2.3.4: Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés A4 et A5 avant et après l'adsorption de molécules d'IB, BrB et CB sous forme hydratée

Ainsi, les propriétés de transition de spin changent significativement lors de l'adsorption de vapeurs de molécules aromatiques qui forment des interactions de recouvrement π - π avec les cycles aromatiques des ligands bpac du réseau $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (voir structure plus loin).

Nous avons relié dans la partie précédente la densité électronique π de la molécule invitée avec les forces du champ de ligands et du recouvrement π - π . La littérature annonce que la densité électronique π augmente suivant la séquence suivante : densité π (IB) < densité π (BrB) < densité π (CB) < densité π (TCB) < densité π (DCB). Ainsi, IB est le plus électro-attracteur et les interactions de recouvrement π - π des cycles aromatiques avec cette molécule seront plus fortes, favorisant la diminution de la force des liaisons Fe-N et par conséquent, la stabilisation de l'état bas spin du complexe. Ceci explique la diminution de la température de transition lors de l'augmentation de la densité électronique. Le **tableau B.4** résume les valeurs de T_{eq} pour chaque échantillon.

Tableau B.4 : Températures de transition pour les composés **A** et **B** avant et après l'adsorption des vapeurs de molécules de IB, BrB, CB, DCB et TCB.

Molécules invitées		H ₂ O/DCB	H ₂ O/TCB	H ₂ O	H ₂ O/CB	H ₂ O/BrB	H ₂ O/IB
A4	T _{eq} (K)	283	298	315	319	327	334
	T _{1/2} ↑- T _{1/2} ↓	1	0	10	11	9	8
A5	T _{eq} (K)	276	304	307	315	323	332
	T _{1/2} ↑- T _{1/2} ↓	0	3	5	13	11	10

B.2.3.3. Micro-spectroscopie Raman

Les échantillons ont aussi été étudiés par spectroscopie Raman. La **figure B.2.3.5** montre les spectres Raman dans la gamme de fréquence 1020 - 1035 cm⁻¹ de l'échantillon **A4** avant et après l'adsorption de IB, BrB, CB, DCB et TCB à 200 K (état bas spin).

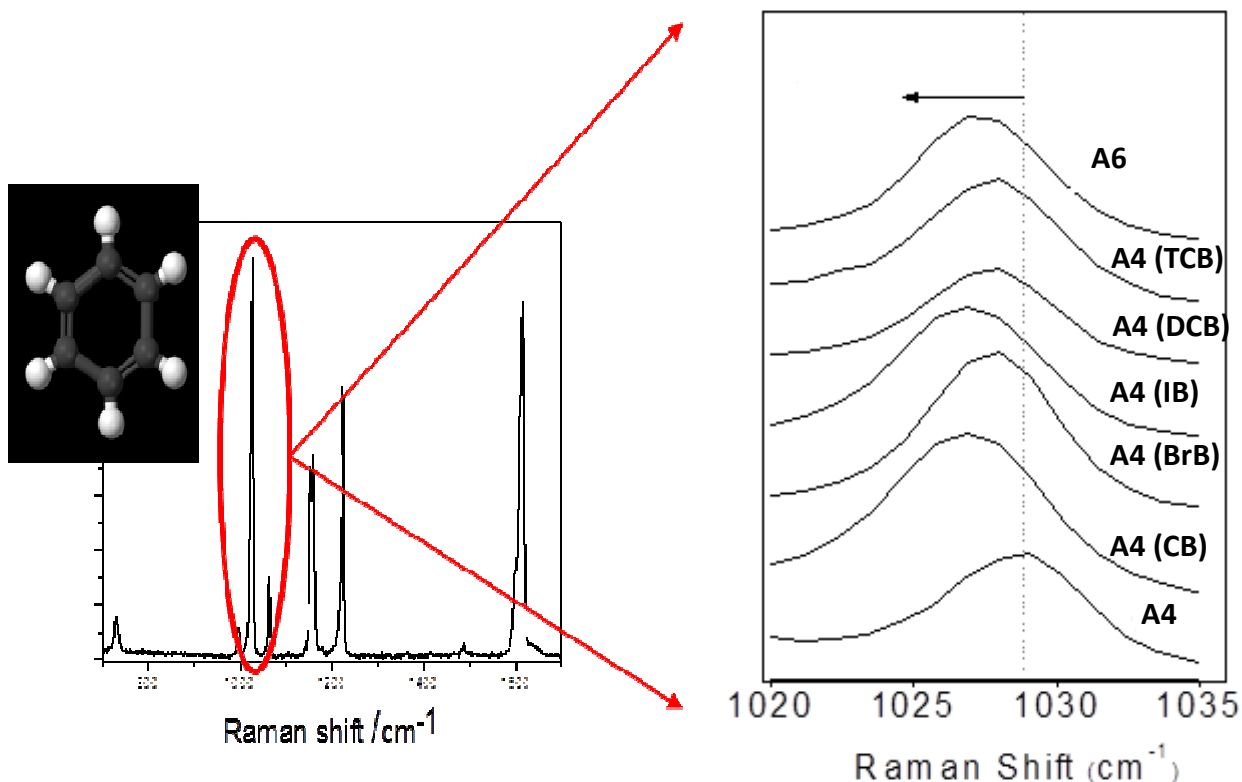


Figure B.2.3.5: spectres Raman du composé **A4** avant et après l'adsorption des molécules invitées.

Les modes vibrationnels vers 1029 cm^{-1} sont attribués au mode d'élongation symétrique (respiration) du cycle aromatique du ligand bpac coordonné dans l'état bas spin. Ce mode se décale vers les basses fréquences lors de l'adsorption des molécules invitées (diminution de 2,2, 1,4, 2,1, 1,1 et $1,1\text{ cm}^{-1}$ pour CB, BrB, IB, DCB et TCB, respectivement). Ainsi, la spectroscopie Raman confirme également la présence des interactions spécifiques avec les molécules invitées. Le spectre du composé **A4** a été également comparé avec le spectre du composé contenant une grande quantité de molécules bpac insérées **A6** ($x = 0,7$). La bande attribuée à l'état bas spin se décale vers les basses fréquences de $2,2\text{ cm}^{-1}$ dans ce dernier.

B.2.4. Adsorption des vapeurs de molécules de diphenylacétylène

Des études préliminaires d'adsorption de diphenylacétylène (dpac) ont été également réalisées. Ce ligand possède une structure similaire à celle du bpac et sa seule différence est la substitution des atomes d'azote par les atomes de carbone. Ceci entraîne des modifications de la distribution électronique car $\chi(\text{N}) > \chi(\text{C})$ (χ : l'électronégativité), ce qui diminue la densité électronique du cycle aromatique de bpac.

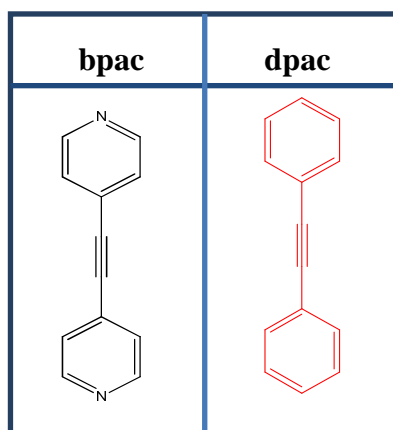


Figure B.2.4.1 - Structures des molécules de 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) et 4,4'-diphenylacétylène (dpac).

La transition de spin du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{dpac}$, noté **A7(dpac)**, a été suivie par spectroscopie Raman en regardant l'évolution des intensités des pics à 1014 et 1028 cm^{-1} en fonction de la température. La *Figure B.2.4.2* montre la variation thermique de l'intensité normalisée Raman des deux modes à 1014 et 1028 cm^{-1} pour ce complexe et celui du composé contenant des molécules de bpac ($x = 0,7$, **A6**). (Intensité normalisée = $I_{1014\text{ cm}^{-1}} / [I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}}]$).

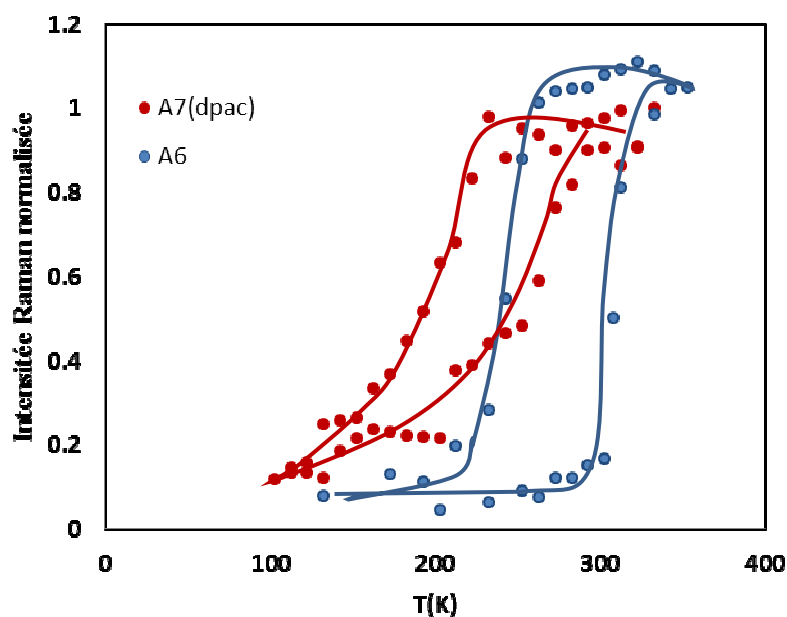


Figure B.2.4.2: Variation thermique des intensités Raman normalisées ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) après l'adsorption de dpac (A7(dpac)) et le bpac (A6).

Le composé **A7(dpac)** montre une transition de spin centrée autour de 230 K avec un cycle d'hystérèse de 60 K ($T_{1/2\downarrow} = 202\text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 262\text{ K}$) alors que le composé **A6** présente une transition centrée à 276 K avec un cycle d'hystérèse de 65 K ($T_{1/2\downarrow} = 243\text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 308\text{ K}$). Ainsi, le résultat attendu, $T_{\text{eq}}(\text{bpac}) > T_{\text{eq}}(\text{dpac})$, provient des interactions de recouvrement π - π qui sont plus fortes avec les molécules de bpac et qui entraînent une forte modification du champ de ligands du centre fer qui stabilise l'état BS du composé.

L'insertion des différents types de molécules aromatiques dans le composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ tend à conclure que dans ces matériaux, la nature de la molécule invitée induit une modification spécifique de la température de transition. En effet, pour une molécule invitée donnée et dans les mêmes conditions d'adsorption, nous avons toujours observé la même variation de la température de transition. Cependant, il sera intéressant de réaliser une étude complémentaire en faisant varier la quantité de molécules adsorbées (voir résultat dans la partie B.3.2 concernant la comparaison des propriétés de transition pour le composé massif et les cristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ après l'adsorption de molécules de TCB).

B.3 Insertion de molécules lors de la cristallisation du polymère

L'importance de la corrélation entre les propriétés d'un matériau et sa structure a été démontrée à plusieurs reprises dans cette famille de composés. De petites modifications structurales peuvent avoir des conséquences importantes sur l'état de spin pour ces systèmes de réseaux.

La **Figure B.3.1** montre la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ synthétisé par la technique de diffusion en phase liquide. Les analyses par diffraction des rayons X révèlent la présence de 0,5 molécules de bpac insérées dans la structure.

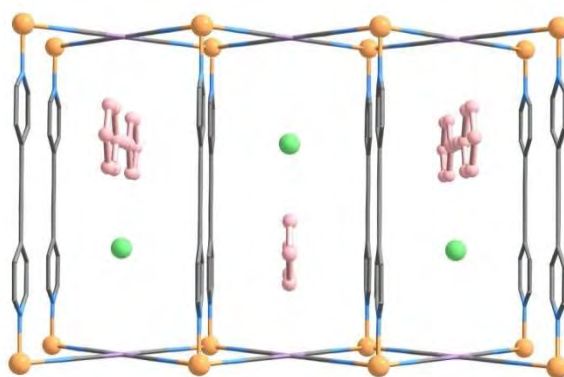


Figure B.3.1: Structure cristalline du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ montrant la disposition des molécules de bpac et d'eau insérées.

Des études structurales du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{G}$ (avec $\text{G} = \text{IB}$ et TCB) ont été réalisées afin de localiser les sites occupés par ces inclusions dans la structure du complexe, de déterminer la nature des interactions entre les molécules invitées et le réseau et de la corrélérer avec les propriétés de TS.

B.3.1. Protocole expérimental

Les monocristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{G}$ ($\text{G} = \text{TCB}$ ou IB) sont obtenus par diffusion en phase liquide en utilisant un tube en forme de H de volume 10 ml. Un mélange de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 mmol, 84,38 mg) et du ligand bpac (0,25 mmol, 45 mg) dans 2 ml du mélange $\text{MeOH} / \text{H}_2\text{O}$ (1:1) est introduit dans une des branches du tube. Dans l'autre branche, est introduite une solution aqueuse de 2 ml de $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ (0,25 mmol, 94,34 mg). Le tube est complété

par une solution saturée de TCB ou IB dans 0,1 ml de MeOH/H₂O (1:1). Le tube est ensuite scellé afin d'éviter l'évaporation et l'oxydation des ions Fe(II). Après plusieurs semaines, des cristaux sous forme de plaquettes de couleur jaune sont obtenus.

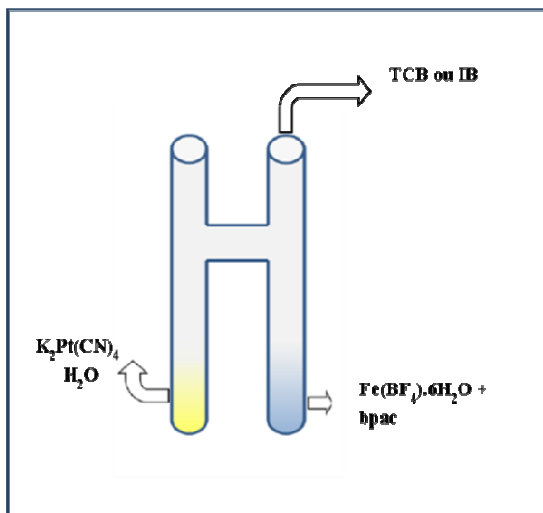


Figure B.3.2: Schéma du protocole expérimental suivi pour l'obtention des monocristaux du complexe $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xG$

B.3.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

B.3.2.1. Structure cristalline du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xTCB$

La résolution structurale de ce cristal a été effectuée à 100 et 250 K (voir tableau B.5). Ce complexe possède une symétrie P-1 contrairement aux autres complexes du type $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot xG$ qui ont une symétrie tétragonale P4/mmm.^[17, 90]

La connectivité du réseau est similaire à celles des autres composés de cette famille. On remarque cependant une déviation des angles α et β qui correspond à un décalage des plans $\{Fe[Pt(CN)_4]\}_n$. La structure est constituée d'un site octaédrique occupé par les atomes de Fe(II) et un site plan carré défini par l'anion $[Pt(CN)_4]^{2-}$. Les positions équatoriales des octaèdres $[FeN_6]$ sont occupées par quatre atomes d'azote correspondant aux groupes CN des anions $[Pt(CN)_4]^{2-}$ qui relient quatre atomes de Fe(II). Ceci forme des couches de $\{Fe[Pt(CN)_4]\}_n$ empilées grâce à une coordination axiale du ligand bpac doublement pontant. Ainsi, un réseau tridimensionnel est créé (*figure B.3.2*). Les longueurs de liaison axiales Fe-N(2) et équatoriales Fe-N(4)/Fe-N(5) à 100 K de 2,12 et 2,03 / 2,05 Å, respectivement, suggèrent un mélange d'états HS et BS; ce résultat en accord avec les données magnétiques à la même température. Les paramètres structuraux mesurés à 250 K montrent essentiellement que tous les centres de fer sont dans l'état HS. Les longueurs de liaison axiales Fe-N(2) et équatoriales Fe-N(4)/Fe-N(5) sont de 2,225 et 2,142/ 2,186 Å,

respectivement. Les données cristallographiques des cristaux avec les molécules TCB à 100 et 250 K sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau B.5 : Données cristallographiques du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 2TCB$, à 100 et 250 K.

Formule	$C_{28}H_{14}Cl_6FeN_6Pt$	
Poids	898.1	
Température /K	100(2)	250(2)
Système, groupe d'espace	Triclinique, P-1	
a/Å	7,3110(7)	7,4481(4)
b/Å	7,3100(7)	7,4508(4)
c/Å	13,914(2)	14,1012(8)
α /°	88,205(9)	88,165(3)
β /°	88,208(9)	88,159(3)
γ /°	89,885(15)	89,785(3)
Volume/Å ³	742,88(15)	781,73(7)
Final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0637$, $wR_2 = 0,1696$	$R_1 = 0,0465$, $wR_2 = 0,1099$

Cette structure, comparée à celles des composés de symétrie tétragonale, présente un désordre à 100 et 250 K. Les fragments Fe-L-Fe possèdent 4 axes de rotation entraînant deux positions orthogonales des ligands pontant avec la même occupation. Récemment, il a été montré que le cycle pyrazine du composé $\{Fe(pyrazine)[Pt(CN)_4]\}$ tourne librement dans l'état HS, tandis que dans l'état BS, la vitesse de cette rotation se réduit considérablement.^[146] Ce comportement a été démontré grâce à des données de diffusion de neutrons mais peut être également observé par la comparaison des paramètres de déplacement atomique (ADPs) du ligand pontant pour les deux états de spin. Un grand ADP dans l'état HS est lié à la diffusion de la densité des électrons associés à la dynamique rotationnelle de cycles aromatiques. Une comparaison similaire de ADP pour les autres réseaux tétragonaux suggèrent que cette rotation pourrait bien être une caractéristique commune pour les séries du composé $\{Fe(L)[Pt(CN)_4]\}$ qui se reflète sur les propriétés de la transition de spin. Dans le cas de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\} \cdot 2TCB$, deux positions du cycle sont présentées dans les deux états mais ne sont pas orthogonales et tournent de 50 et 54 ° à 250 et 100 K, respectivement. Par contre, il n'y a aucune indication de rotation à partir du paramètre ADPs ou de la densité d'électrons résiduelle au voisinage du cycle. Ce modèle présente un désordre statique

des cycles des molécules de bpac où chaque orientation représente des proportions égales à travers le réseau.

Dans les structures tétraogonales dans lesquelles des molécules sont incluses dans les pores, ces dernières sont toujours fortement désordonnées. Dans notre structure, les molécules de TCB sont désordonnées avec une occupation égale pour les deux positions de la molécule de bpac, donnant une stœchiométrie $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{TCB}$. Malgré le désordre, les positions atomiques discrètes peuvent être déterminées pour les molécules de TCB au sein du réseau. En outre, le désordre ne change pas significativement avec la température, ce qui suggère que le désordre est de nature statique plutôt que dynamique. Les molécules invitées se trouvent entre les deux molécules de bpac adjacentes, presque parallèles à une des deux orientations possibles du cycle de bpac, indiquant un lien entre cette orientation et l'occupation de la position des molécules de TCB. Dans les deux cas (de désordre), le centre du cycle de TCB se situe à 3,6 Å du centre du ligand bpac et à 4,0 Å de celui de molécules adjacentes de bpac. Les molécules de TCB sont décalées par rapport aux molécules de bpac de 1,1 et 2,0 Å, respectivement, révélant que la molécule de TCB se situe de façon parallèle décalée par rapport aux cycles aromatiques du ligand bpac pontant. La *Figure B.3.2* montre une vue de la structure avec une des deux orientations possibles du cycle et de la position correspondante de la molécule invitée.

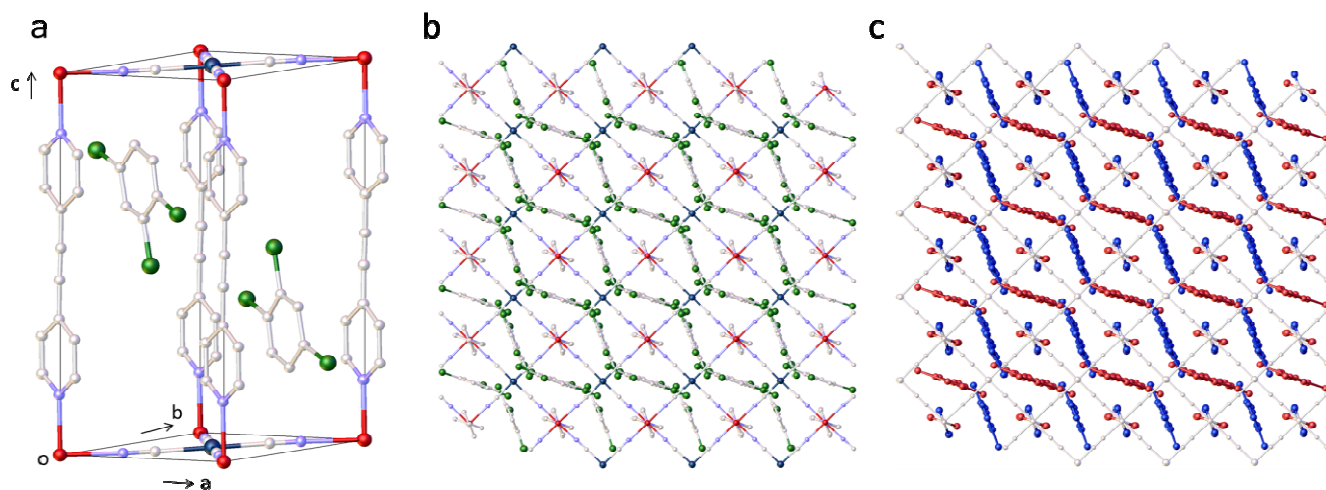


Figure B.3.2: Structure cristalline du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{TCB}$. a) Vue montrant une des orientations des molécules de bpac (en vert (axe x) et en bleu (axe y)) permises par la symétrie du cristal et (b, c) position relative des deux cycles aromatiques de ligands bpac et de la molécule invitée (rouge et l'autre en bleu. Le réseau entier est montré en gris)

Les propriétés magnétiques des cristaux de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{TCB}$ ont été également étudiées afin de les comparer avec celles de la poudre. Les mesures de χ_{MT} en fonction de la

température sont représentées sur la **figure B.3.3**. Les cristaux contenant les molécules de TCB montrent une transition abrupte et incomplète centrée à 198 K avec un cycle d'hystérèse de 26 K alors que la poudre contenant les mêmes molécules TCB présente une transition centrée à 300 K sans hystérèse. Il est intéressant de noter un écart important entre le matériau massif et le cristal contenant les molécules invitées.

L'absence de la rotation dynamique du cycle de pyrazine pour le composé $\{\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ à l'état HS a été observée lors de l'inclusion des molécules de benzène.^[93, 146] Dans ce cas il n'y a plus de transition de spin, le système est maintenu à l'état HS. Ceci a été attribué aux contraintes stériques de la molécule de benzène dans les pores qui ont empêché la réduction de volume qui se produit au cours du passage de l'état HS vers l'état BS. Dans le cas présent, la différence de propriétés entre la poudre et le cristal pourrait être liée à la différence des contraintes stériques associées à la proportion plus élevée de molécules incluses dans le cristal qui mènent à la stabilisation de l'état HS (2 molécules de TCB dans le cristal et 0,5 molécules de TCB dans la poudre). Cette hypothèse est à confirmer par des expériences complémentaires en faisant varier la quantité de molécules adsorbées pour voir l'effet de cette dernière sur la température de transition.

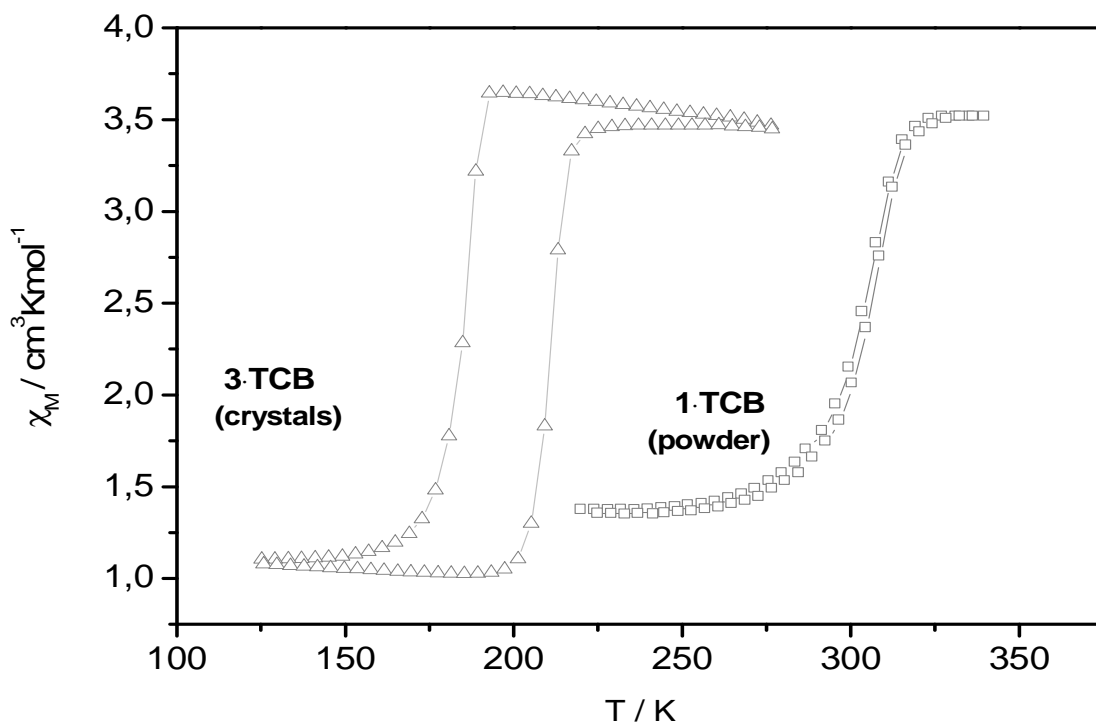


Figure B.3.3 : Variation thermique du produit $\chi_M T$ dans les cristaux et la poudre de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{TCB}$ sous forme hydratée

B.3.2.2. Structure cristalline du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{IB}$

La structure cristalline de ce complexe a été également étudiée à 100 et 250 K. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace $P4/mmm$ montrant la même connectivité de réseau que le composé possédant des molécules invitées de TCB. Les distances de liaison axiales et équatoriales de Fe-N mesurées ($\text{Fe-N}_1 = 1,9997$ et $\text{Fe-N}_2 = 1,9236$) indiquent des valeurs typiques des ions de fer à l'état BS. Ce résultat est également confirmé par la couleur rouge profond du cristal à cette température. Malheureusement, la densité électronique correspondant à la molécule IB était trop désordonnée et dispersée à l'intérieur des cavités du réseau, ce qui ne donne aucune possibilité de résoudre la position exacte de la molécule de iodobenzène. Mais d'après la position mesurée de l'atome d'iode (*figure B.3.4*), on peut estimer que la position du cycle de la molécule de IB est localisée à la même position que celle du cycle des molécules de TCB.

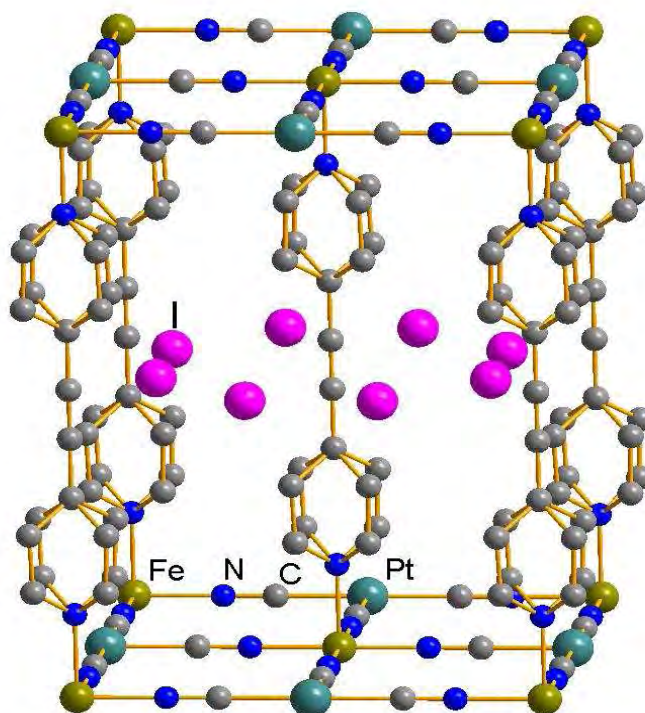


Figure B.3.4: Structure cristalline du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{IB}$

Des mesures additionnelles de spectroscopie Raman ont été effectuées sur les cristaux du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{IB}$ afin de montrer la présence de molécules IB dans la structure. La *figure B.3.5* montre les spectres Raman enregistrés entre 600 et 1100 cm^{-1} pour le composé massif **A4**, les cristaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot x\text{IB}$ (**3·IB**) à 200 et 340 K et l'iodobenzène pur.

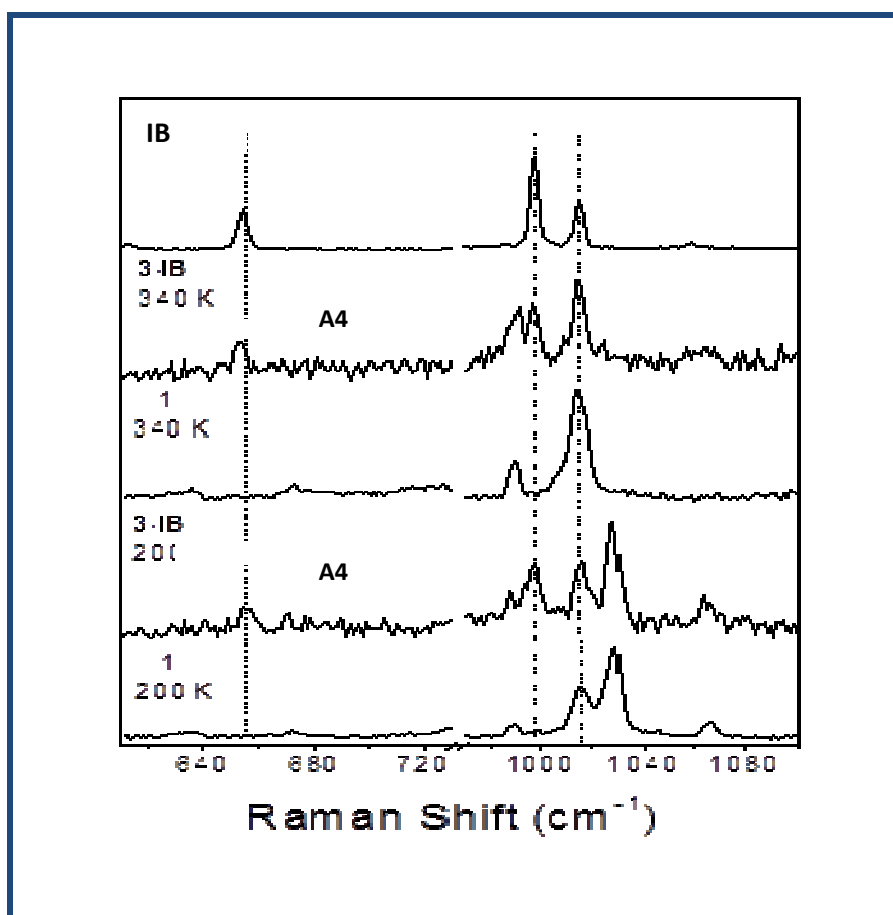


Figure B.3.5: Spectres Raman du composé massif $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ (1), de IB pur (pure IB) et des cristaux de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}.xIB$

La bande caractéristique de l'état HS à 1014 cm^{-1} est observée pour la poudre et les cristaux montrant ainsi que dans les deux cas, tous les atomes de fer sont dans l'état HS. Le mode à 992 cm^{-1} , correspondant au bpac non coordonné, n'a pas été observé dans le spectre de la poudre, ce qui signifie qu'une faible quantité de bpac peut être insérée dans la structure. Le spectre des cristaux (**3.IB**) montre trois bandes additionnelles à 652 , 998 et 1013 cm^{-1} qui sont attribuées aux modes vibrationnels d'IB pur (voir le spectre du iodobenzène pur). À 200 K , dans les deux cas, on remarque la diminution du mode à 1015 cm^{-1} (mode HS) et l'apparition du mode à 1028 cm^{-1} attribué au mode vibrationnel BS du composé, ce qui est en accord avec une transition de spin incomplète. Pour les cristaux **3.IB**, il est difficile de conclure sur le caractère incomplet de la transition de spin car les modes à 1015 cm^{-1} du complexe et 1013 cm^{-1} d'IB pur sont superposés.

C. Caractérisation et adsorption du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ élaboré en couches minces

Depuis l'idée de Richard Feynman «There's plenty of room at the bottom », formulée lors d'un discours à l'American Physical Society en 1959, les nanotechnologies deviennent de plus en plus une réalité. Il s'agit ainsi de réaliser des objets de tailles nanométriques (< 100 nm) de manière reproductible. D'un point de vue fondamental, la taille nanométrique de certains matériaux leur confère de nouvelles propriétés (électroniques, magnétiques, optiques, etc.) susceptibles d'être exploitées pour de nouvelles applications. Afin de poursuivre la tendance de réduction des dimensions des dispositifs optiques ou électroniques, les nanostructures sont pressenties comme une solution aux limites des technologies micro-électroniques actuelles.

Il est important de souligner que les nano-architectures à transition de spin fournissent non seulement une nouvelle plate-forme intéressante pour le développement de divers dispositifs, tels que les microcapteurs, mais aussi contribuent à l'exploration des propriétés liées à la taille de ces matériaux. En effet, la diminution de taille pourrait conduire à des phénomènes coopératifs moins importants au sein du matériau.

Dans notre groupe, une thématique est dédiée à l'élaboration de films nanostructurés à base de matériaux à transition de spin de $\{\text{Fe}(\text{bpac}) [\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ou Ni) en collaboration avec le groupe de C. Vieu (CNRS-LAAS) par la combinaison de l'assemblage séquentiel et de la lithographie électronique. Outre leur intérêt fondamental, ces films ont également des perspectives technologiques attrayantes en nanoélectronique et nano-photonique.

Dans cette partie du manuscrit, nous rapporterons tout d'abord l'élaboration et la caractérisation des couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Nous étudierons ensuite la synergie entre les propriétés de transition de spin des couches nanométriques élaborées et l'inclusion des molécules invitées dans les cavités de ces couches, ceci dans le but d'accorder les propriétés structurales et physiques et la capacité à détecter différentes molécules invitées. Nous verrons enfin l'élaboration des nanostructures de ce composé et leurs caractérisations.

C.1. Elaboration et caractérisation des couches minces de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

C.1.1. Elaboration des couches minces

C.1.1.1. Préparation des substrats

Dans ce travail, les substrats utilisés ont été fabriqués au Laboratoire d'Architecture et Analyse des Systèmes (LAAS, CNRS) de Toulouse. Ces substrats sont des plaques de silicium (Si(100) de taille 4-pouce type-p, $10 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) recouvertes d'une couche de 5 nm de titane (pour une meilleure adhésion entre le Si et l'Au) et d'une couche de 15 nm d'or, toutes deux déposées par évaporation thermique à une pression de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr. Ces plaques sont ensuite découpées en carrés de $7 \times 7 \text{ mm}^2$. Avant leurs utilisations, ces substrats sont nettoyés dans un bain à ultrason avec de l'acétone puis de l'acide nitrique concentré et sont rincés à l'eau et à l'éthanol.

C.1.1.2. Choix de la couche d'accrochage

La surface du substrat doit être fonctionnalisée par une monocouche d'accrochage. Dans le cas des surfaces d'or, les couches d'accrochage couramment utilisées sont à base de thiols. Les molécules schématisées sur la *Figure C.1.1.A* présentent un groupement $-\text{SH}$ (thiol) et une autre fonction $-\text{R}$ permettant respectivement des accroches sur la couche d'or et sur une brique du composé à déposer. L'interaction entre le thiol et l'or est covalente, donc forte, et conduit à une structure représentée sur la *Figure C.1.1.B*.

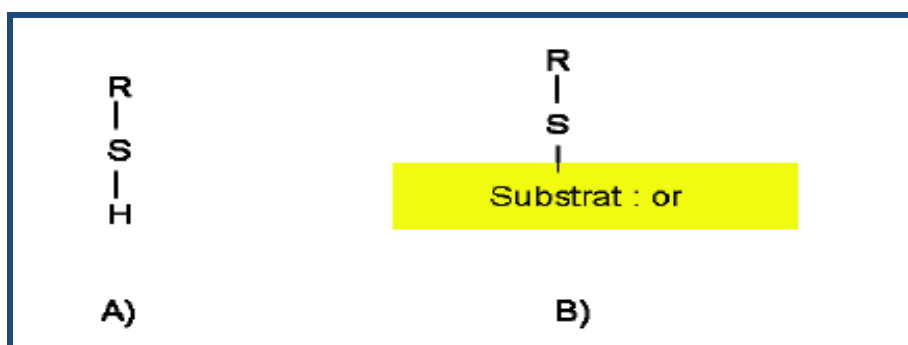


Figure C.1.1 : Schéma représentant A) la molécule thiol et B) le thiol sur un substrat d'or.

Des travaux récents de notre équipe ont révélé qu'une croissance couche par couche régulière obtenue en utilisant un thiol comme la 4- mercaptopyridine n'est pas de bonne qualité en termes de rugosité. Nous avons alors introduit un groupement espaceur entre les unités mercaptopyridine

(figure C.1.2) pour que ces dernières se situent à une distance comparable à celle entre deux atomes de Fe(II) voisins dans le réseau du composé afin d'optimiser la construction du réseau tridimensionnel.

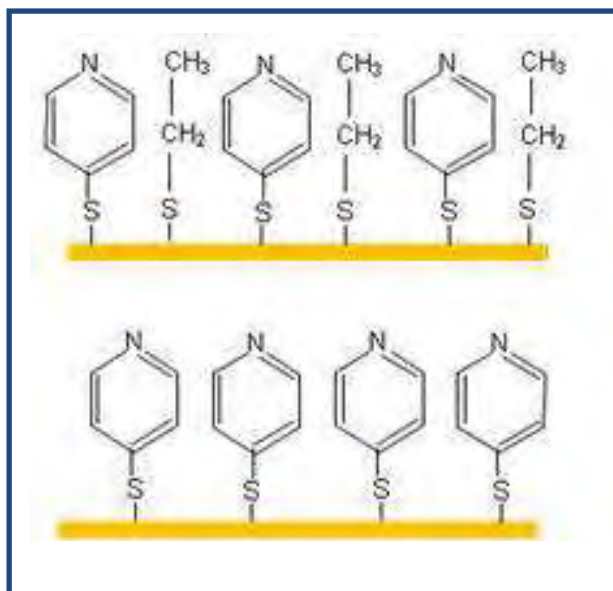


Figure C.1.2. Schéma montrant le rôle des unités alkyles "espaceur".

Les surfaces résultantes obtenues après fonctionnalisation avec des molécules à pont disulfure (par exemple l'éthyle-(4-pyridyl)disulfure)^[100] montrent une homogénéité et une régularité de surface (une rugosité faible). Dans le cadre de ce travail, le choix s'est donc porté sur ce type de couche d'accrochage.

C.1.1.3. Elaboration des couches minces par la méthode couche par couche

Après être nettoyés, les substrats sont plongés dans une solution éthanolique 1 mM d'éthyl-(4-pyridyl)disulfure pendant une nuit. Une fois la couche d'accrochage formée, les substrats sont lavés avec l'éthanol.

Le dépôt de 25 ou de 50 cycles de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ est réalisé selon le procédé de l'adsorption successive de Fe(II), $\text{Pt}(\text{CN})_4$ et bpac : le substrat est plongé séquentiellement dans différentes solutions selon le schéma ci-dessous pour obtenir le complexe souhaité.

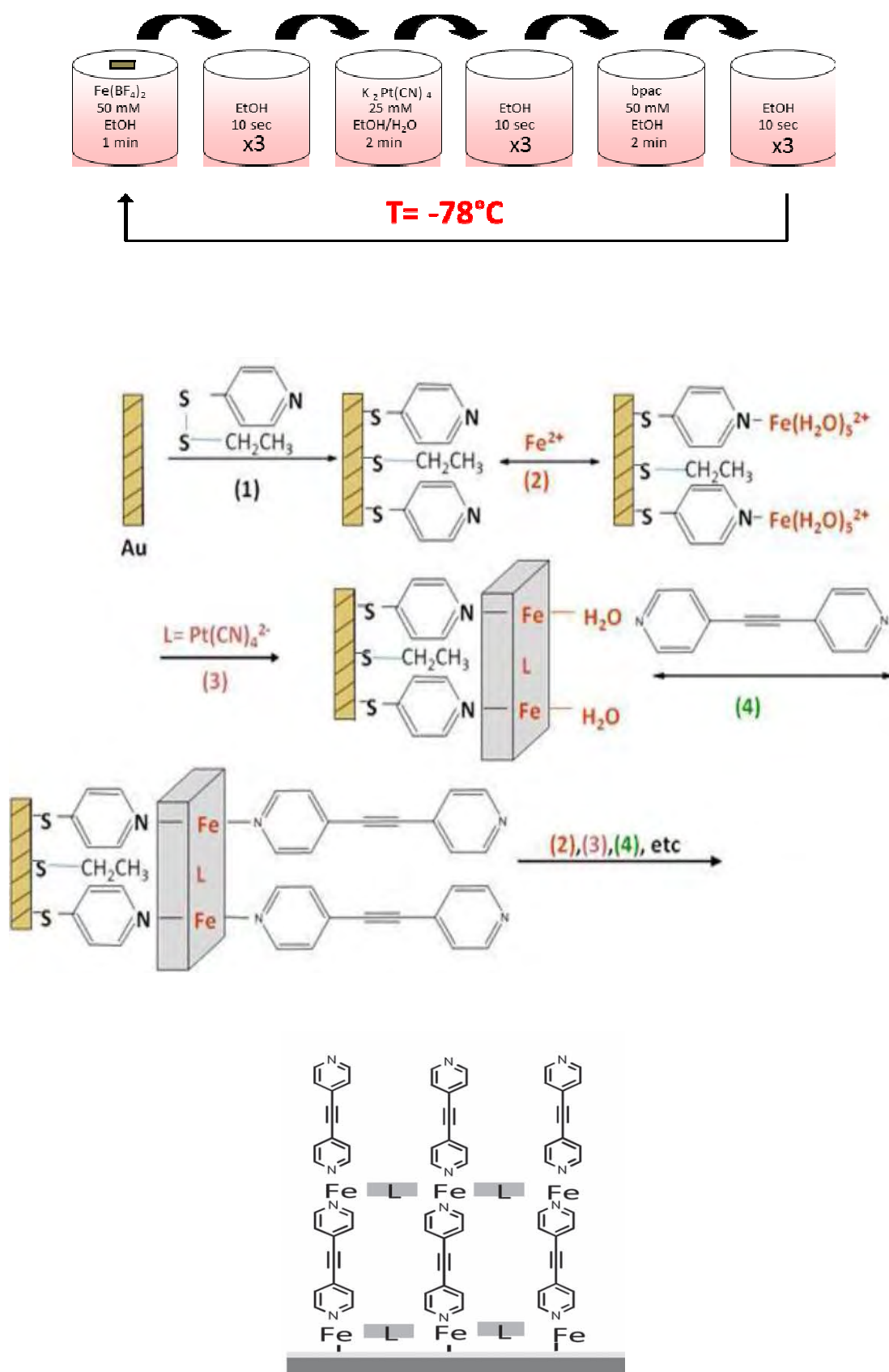


Figure C.1.3 : Mode opératoire pour le dépôt couche par couche du complexe $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

Le substrat est tout d'abord plongé dans une solution de 50 mM de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 mM) pendant une minute puis est lavé trois fois (pendant environ 10 secondes) dans l'éthanol absolu distillé. Ensuite il est immergé pendant deux minutes dans une solution de 25 mM de $(\text{K})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ et est lavé à nouveau dans l'éthanol pendant 10 secondes. Enfin, le substrat est plongé dans une solution de 50 mM de bpac puis est nettoyé dans l'éthanol. Ces trois immersions successives correspondent à un cycle de dépôt qui peut être répété plusieurs fois selon l'épaisseur du film souhaitée. Le dépôt est réalisé dans un bain d'acétone/ carboglace qui permet de travailler à des basses températures ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) dans le but de réduire la vitesse d'adsorption des espèces sur la surface et d'éviter la désorption. L'ensemble du procédé est réalisé sous un flux d'azote afin d'éviter l'oxydation du fer.

Les conditions de dépôts optimisées sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau C.1 : Conditions de dépôts optimisées du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

	Couche d'accrochage	$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$	bpac
Concentration	1 mM	50 mM	25 mM*	50 mM
Temps d'immersion	1 nuit	1 min	2 min*	1 min
Nombre de lavages (dans l'éthanol absolu distillé)	/	X3	X3	X3
Température de travail	ambiante	$-78\text{ }^\circ\text{C}$, bain carboglace/ acétone	$-78\text{ }^\circ\text{C}$, bain carboglace/ acétone	$-78\text{ }^\circ\text{C}$, bain carboglace /acétone
Solvant	éthanol	10 ml éthanol	éthanol : eau (9 :1)	10 ml éthanol

* Le sel de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ étant très peu soluble dans l'éthanol à $-78\text{ }^\circ\text{C}$, sa concentration a été réduite à 25 mM et le temps d'immersion dans sa solution a été augmenté à deux minutes.

C.1.2. Caractérisation topographique des couches minces

Les surfaces et l'interface entre le substrat et le matériau jouent un rôle très important lors de la fabrication ou de l'utilisation des matériaux dans les domaines de la microélectronique et de l'optique. De la rugosité de la surface, de la morphologie et de la forme précise des structures résultent les propriétés physico-chimiques. Il est donc d'un intérêt primordial de les analyser pour bien connaître leurs caractéristiques. De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les surfaces parmi lesquelles l'AFM (microscopie à force atomique), le MEB (microscopie

électronique à balayage), l'ellipsométrie, la microscopie optique champ proche et champ sombre, etc.

La topographie des surfaces des dépôts réalisés est caractérisée par AFM avec un microscope Nanoscope III (Veeco, Digital Instruments). Le balayage a été réalisé à température ambiante en mode « tapping ». Les images ont été prises à différents endroits de la surface du dépôt de 25 et 50 cycles et dans les deux cas, une surface homogène a pu être observée. La rugosité (R_a), qui correspond à la valeur moyenne des déviations en hauteur le long du profil, est définie par:

$$Ra = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |z_i - z| \text{ où } Z \text{ correspond à la somme des valeurs des hauteurs } Z \text{ divisée par le}$$

nombre de points N. Elle est calculée sur une surface de $10 \mu\text{m}^2$ pour le dépôt de 25 cycles et de $20 \mu\text{m}^2$ pour le dépôt de 50 cycles et correspond à environ 10 nm et 20 nm, respectivement (*figure C.1.2 (a et b)*). Il est à noter que la rugosité augmente en augmentant le nombre de cycles. Théoriquement, l'épaisseur de ces dépôts (1 cycle de dépôt est équivalent à 1,4 nm d'épaisseur) correspond respectivement à environ 35 et 70 nm pour 25 et 50 cycles. Pour estimer ce paramètre, une rayure peut être réalisée sur la surface. Une mesure plus précise est possible à partir des dépôts structurés correspondants (partie C.2).

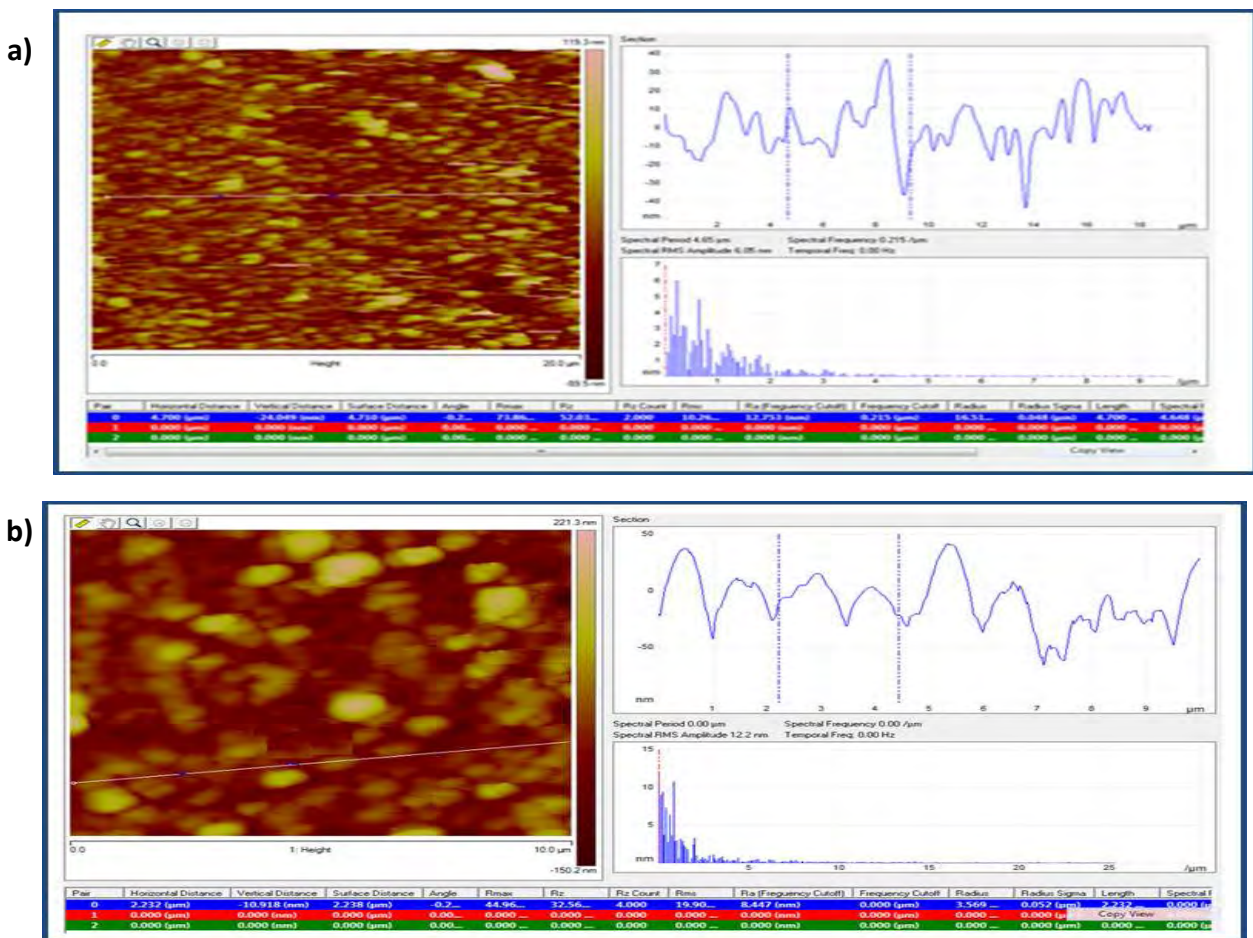


Figure C.1.2 : Images AFM et profils des dépôts de a) 50 et b) 25 cycles du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

C.1.3. Mesures physiques

C.1.3.1. Spectroscopie Infrarouge (Réflectance spéculaire)

La spectroscopie IR et en particulier la réflectance spéculaire est l'une des techniques qui permet d'identifier le produit déposé en couches minces. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est facile à mettre en œuvre et non destructive.

La *Figure C.1.3.1* montre les spectres infrarouge pour les films (25 et de 50 cycles) et le composé massif pour comparaison. Il faut noter que le spectre de la poudre est obtenu par la technique ATR (Attenuated Total Reflection). Tout d'abord, ces spectres présentent des bandes assez semblables, ce qui démontre que les films ont conservé la structure de la poudre. Cependant, certaines bandes diminuent en intensité ou disparaissent. Ainsi, l'intensité de la bande à 2156 cm^{-1} correspondant au mode $\text{C}\equiv\text{N}$ diminue dans les couches minces. Ceci peut être expliqué par la faible quantité de matière déposée sur la surface. Enfin, l'apparition d'un pic à 1200 cm^{-1} dans le cas des couches minces est peut être liée au substrat d'or.

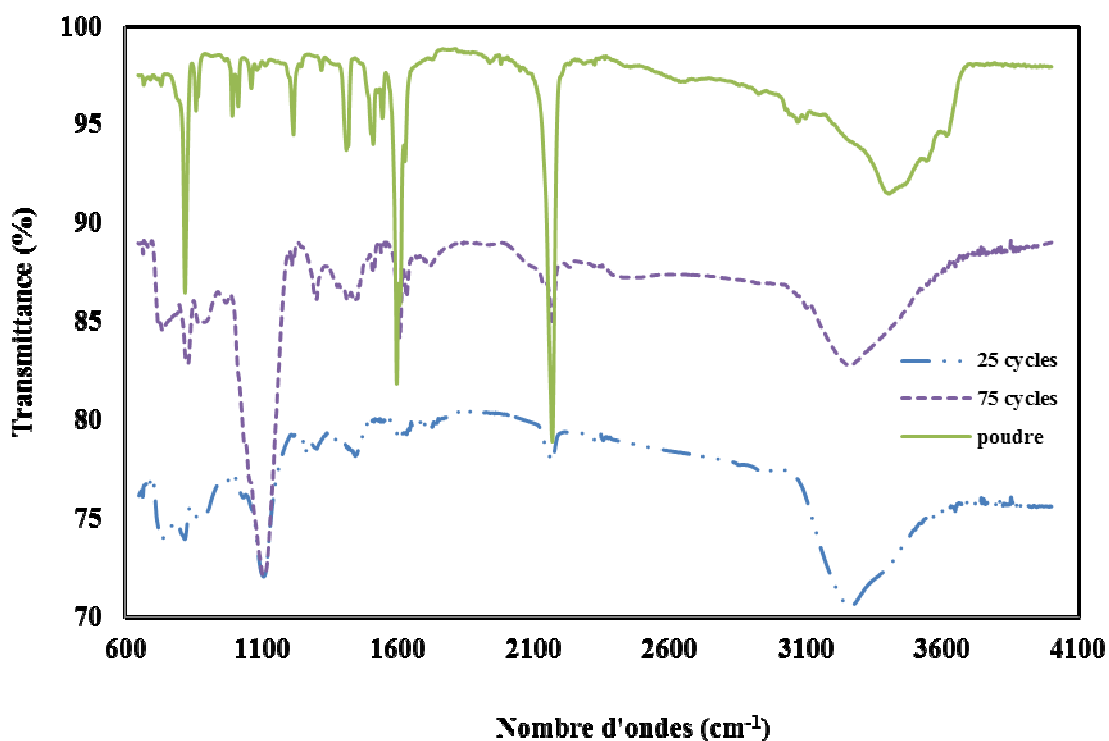


Figure C.1.3.1. Spectres IR des couches minces (25 et 50 cycles de dépôt) et du matériau massif du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

C.1.3.2. Micro-spectrométrie Raman

Des mesures en micro-spectrométrie Raman ont été effectuées afin d'identifier le composé préalablement déposé sur la surface d'or et de sonder l'état de spin des ions de fer(II). Cette technique a déjà été utilisée pour l'étude des propriétés de transition de spin du matériau massif et a montré que les spectres relatifs aux états haut spin (HS) et bas spin (BS) sont caractéristiques.

Au cours de l'analyse, des difficultés ont été rencontrées dans le suivi de la transition de spin des couches minces dans le domaine des nombres d'ondes inférieurs à 600 cm^{-1} (correspondant aux modes vibrationnels des plans $\{\text{Fe}[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}_\infty$). Nous nous sommes donc focalisés sur les plus hautes fréquences qui correspondent aux modes vibrationnels du ligand bpac pontant.

Nous avons ainsi remarqué que lors de la transition de spin de l'état HS vers l'état BS, le mode à 1014 cm^{-1} dans l'état HS disparaît et un nouveau mode apparaît à 1028 cm^{-1} dans l'état BS. Ceci est probablement dû au rétrécissement de la sphère de coordination du Fe(II) lors de la transition. Ces modes peuvent donc être utilisés comme marqueurs pour suivre la transition de spin.

La *figure C.1.3.2* présente les spectres Raman de la poudre et des couches minces (25 et 50 cycles) sous forme déshydratée, mesurés à 373 K et 173 K dans la gamme $950 - 1300\text{ cm}^{-1}$. Les spectres de la poudre et des couches minces de 25 et 50 cycles à 373 K sont semblables. Cependant, les spectres Raman des couches minces à 373 K présentent une diminution d'intensité de la bande à 992 cm^{-1} , bande attribuée aux molécules de bpac invitées.

Lors de la diminution de la température, la bande à 1014 cm^{-1} disparaît progressivement et la bande à 1028 cm^{-1} apparaît de façon concomitante, ce qui confirme bien la présence d'une transition de spin pour les dépôts. En ce qui concerne la poudre **A6(bpac)**, la transition est complète puisque la bande à 1014 cm^{-1} disparaît complètement. En revanche, cette bande ne disparaît pas complètement dans les couches minces à basse température, des centres fer(II) restant paramagnétiques à basse température ce qui indique que la transition n'est pas complète.

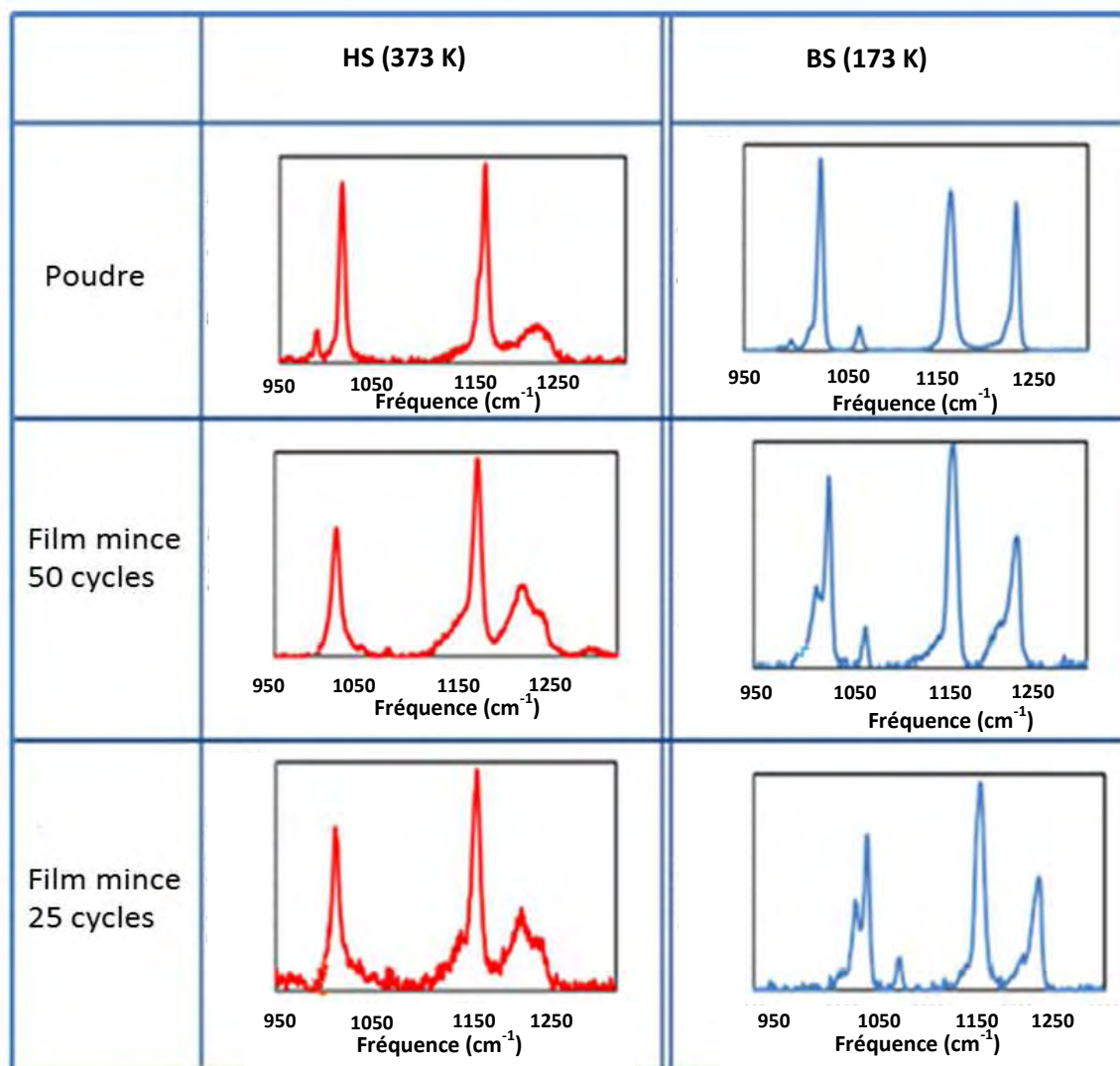


Figure C.1.3.2: Spectres Raman des couches minces et de la poudre ($A6(bpac)$) du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ à 173 et 373 K

Ainsi, l'intensité relative de l'intégration des bandes à 1014 et 1028 cm^{-1} en fonction de la température nous permet de suivre le comportement de la transition de spin de ces couches. La **Figure C.1.3.3** montre la variation thermique de l'intensité relative normalisée des deux modes à 1014 et 1028 cm^{-1} ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) pour les films issus de 25 et 50 cycles de dépôt et après 30 minutes de déshydratation à 420 K.

Ces résultats révèlent une transition incomplète avec une boucle d'hystérésis d'environ 18 K centrée autour de 250 K ($(T_{1/2\downarrow} = 240\text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 258\text{ K}$) pour 25 cycles et ($T_{1/2\downarrow} = 241\text{ K}$ et $T_{1/2\uparrow} = 260\text{ K}$) pour 50 cycles.

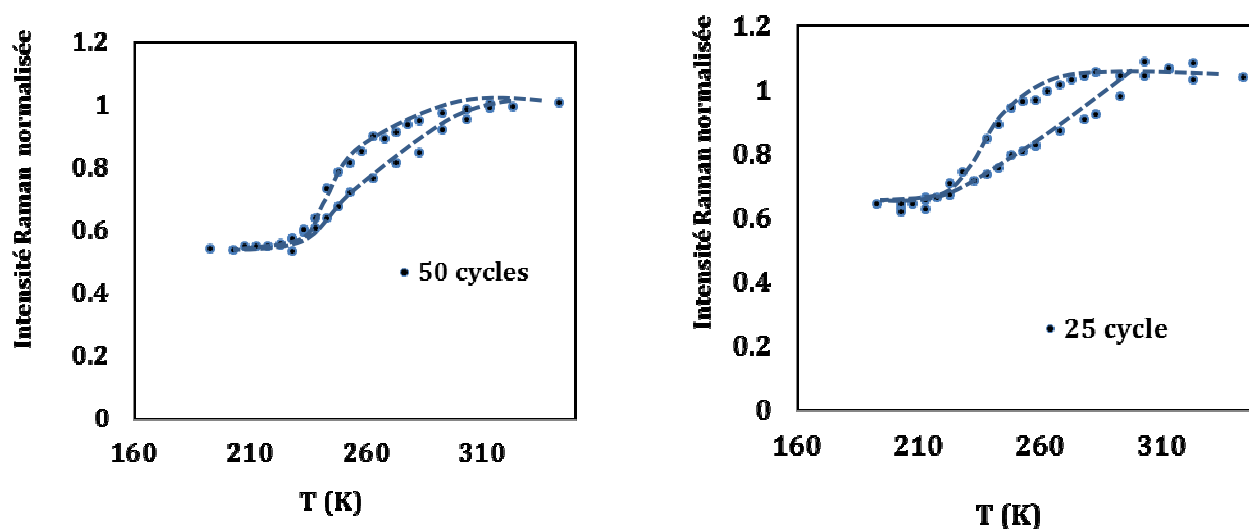


Figure C.1.3.3.: Variation thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) pour les couches minces du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ de 25 et de 50 cycles

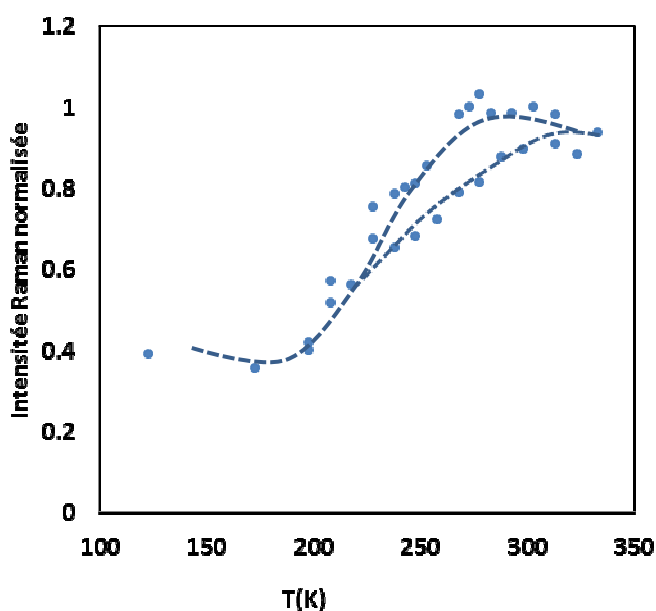


Figure C.1.3.4 – Variation du rapport d'intensité Raman normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) pour la poudre (A4) du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

L'apparition d'une transition incomplète présentant un cycle d'hystérèse déformé peut s'expliquer par différents facteurs. En premier lieu, cela peut être lié à la réduction de taille des objets et à l'effet concomitant de l'augmentation du nombre d'ions fer(II) localisés près de la surface du film. En effet, la réduction de taille mène à l'augmentation du nombre d'atomes de fer surfaciques qui n'ont pas le même environnement chimique que les atomes de fer au cœur du

matériau. Ces ions peuvent présenter une transition de spin différente en raison d'une importante distorsion structurale et d'un environnement chimique différent. En second lieu, ce comportement peut s'expliquer par la présence de défauts dans le réseau. Enfin le comportement peut être lié à l'absence de molécules bpac insérées. Même si les deux premières hypothèses ne peuvent pas être écartées, nous pensons que le comportement provient plutôt de l'absence de molécules de bpac non coordonnées (invitées) dans les cavités du réseau. En effet les mesures réalisées par spectroscopies Raman et Mössbauer sur la poudre montrent que la transition complète est liée à la présence des molécules de bpac invitées dans le réseau. Une quantité plus faible de molécules de bpac insérées dans les cavités du réseau conduit systématiquement à des transitions incomplètes (présence de deux centres fer différents). Ceci est en accord avec la rigidité du système qui génère une structure compressée apportée par la présence de molécules de bpac qui entraîne l'apparition de centres fer non équivalents. Ainsi, seule une fraction de ces centres est impliquée dans la transition de spin. ^[17]

Les courbes thermiques d'intensités normalisées de la poudre contenant une faible quantité de bpac et des films minces sont similaires (*figures C.1.3.3 et 4*). L'hypothèse d'une faible quantité de molécules de bpac insérées dans le réseau est confirmée par la diminution de l'intensité de la bande à 992 cm^{-1} (bandes provenant des molécules de bpac invitées) dans les couches minces à 373 K.

Nous pouvons donc conclure que bien que l'effet de la réduction de taille qui entraîne aussi une présence plus grande de défauts ne soit pas écarté, il semblerait que le comportement de transition de spin des couches minces soit lié à la quantité de molécules de bpac insérées dans les cavités du matériau. Cette hypothèse sera également confirmée par l'effet de l'inclusion des molécules invitées sur les couches minces.

C.2. Adsorption des molécules aromatiques sur les couches minces

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en exposant les films à des vapeurs de molécules aromatiques. Les couches minces sont introduites dans un petit flacon qui est lui-même placé à l'intérieur d'un autre flacon contenant environ 4 ml de molécules vaporisables. Le grand flacon est fermé et maintenu toute une nuit à une température fixe. Les molécules choisies pour cette étude sont les mêmes que celles utilisées dans la partie B.2 (composé massif).

Les études par spectroscopie Raman ont été réalisées sur des couches minces obtenues après 50 cycles de dépôt du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$.

Tableau C.2: Conditions optimisées pour l'insertion des molécules invitées sur le dépôt de 50 cycles du composé $Fe(bpac)Pt(CN)_4$

Molécules insérées	Quantités introduites dans le flacon	Température d'ébullition	Température de travail
<i>Molécules hétérocycliques</i>			
Pyridine (py)	4 ml	115 °C	35°C
Pyrazine (pz)	100 mg	115 °C	35°C
1, 3, 5 – Triazine (triaz)	100 mg	114 °C	80°C
<i>Molécules benzéniques</i>			
Chlorobenzène (CB)	4 ml	132 °C	80 °C
Iodobenzène (IB)	4 ml	188 °C	80 °C
Bromobenzène (BrB)	4 ml	156 °C	80 °C
Dichlorobenzène (DCB)	4 ml	180 °C	80 °C
Trichlorobenzène (TCB)	4 ml	214 °C	80 °C

C.2.1. Adsorption des vapeurs de molécules hétérocycliques (pyridine, pyrazine et triazine)

C.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman

- Molécule invitée : cas de la pyridine

La figure ci-dessous montre le spectre Raman du film à température ambiante avant et après l'adsorption de molécules de pyridine. L'adsorption de la pyridine peut être clairement confirmée par l'apparition d'un nouveau mode vibrationnel à 1041 cm^{-1} qui est attribué au mode d'élongation symétrique du cycle aromatique. La pyridine libre présente ce mode à 1031 cm^{-1} . Le décalage obtenu dans le film mince provient des interactions spécifiques de la pyridine avec le réseau du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$.

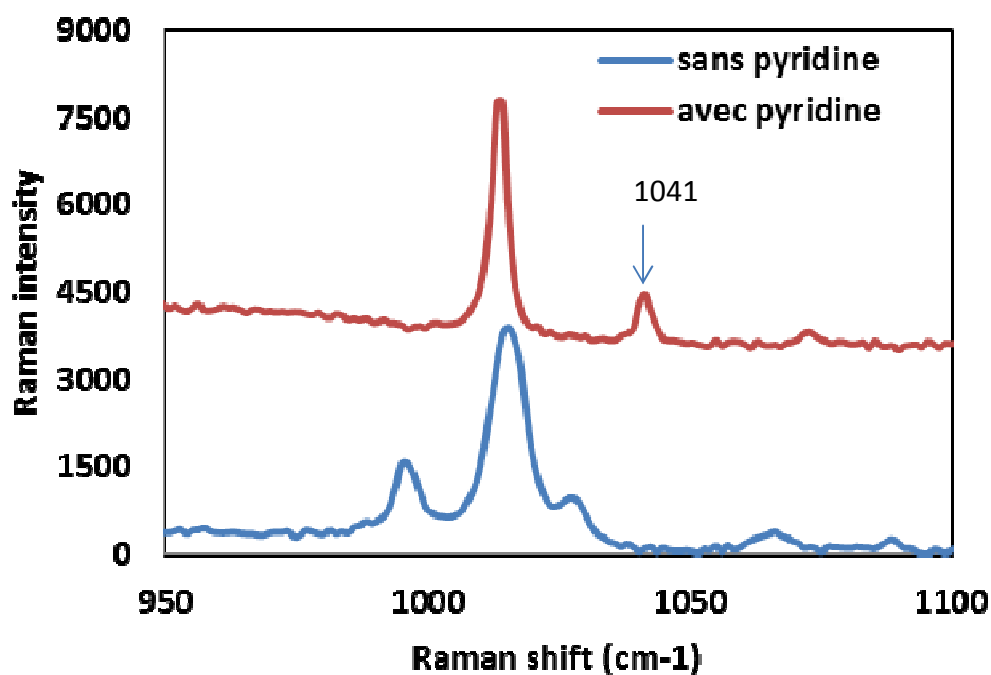


Figure C.2.1.1: spectres Raman d'une couche de 50 cycles de dépôt de $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ avant et après l'adsorption de molécules de pyridine à température ambiante.

Les spectres Raman mesurés à 323 K et 143 K pour les films avant (a), après (b) l'adsorption et après la désorption (c) de la pyridine dans la gamme de nombres d'onde 950 - 1100 cm^{-1} sont présentés sur la **figure C.2.1.2**. Nous remarquons que dans les trois cas (a, b et c), les spectres relatifs à 373 K et à 173 K sont assez similaires et que lors de la diminution de la température, les intensités des modes à 1014 cm^{-1} diminuent et apparaissent les modes à 1028 cm^{-1} .

Dans le premier cas, (a), sans pyridine, la présence de la bande à 1014 cm^{-1} à des basses températures indique une transition incomplète (comme ce qui a été vu précédemment dans la partie C.1.3.2). Dans le second cas, (b), l'adsorption des molécules de pyridine est caractérisée par l'apparition du mode vibrationnel d'élongation symétrique du cycle aromatique (1041 cm^{-1} à 323 K et 1051 cm^{-1} à 143 K). De plus, à basse température, la bande à 1014 cm^{-1} disparaît totalement ce qui indique que la transition est plus complète en comparaison avec le film initial (sans pyridine). Enfin, dans le dernier cas, (c), lors de la désorption des molécules de pyridine par un traitement thermique à 410 K, le spectre obtenu est semblable au film initial. Ainsi, nous pouvons conclure que l'adsorption de la pyridine est réversible.

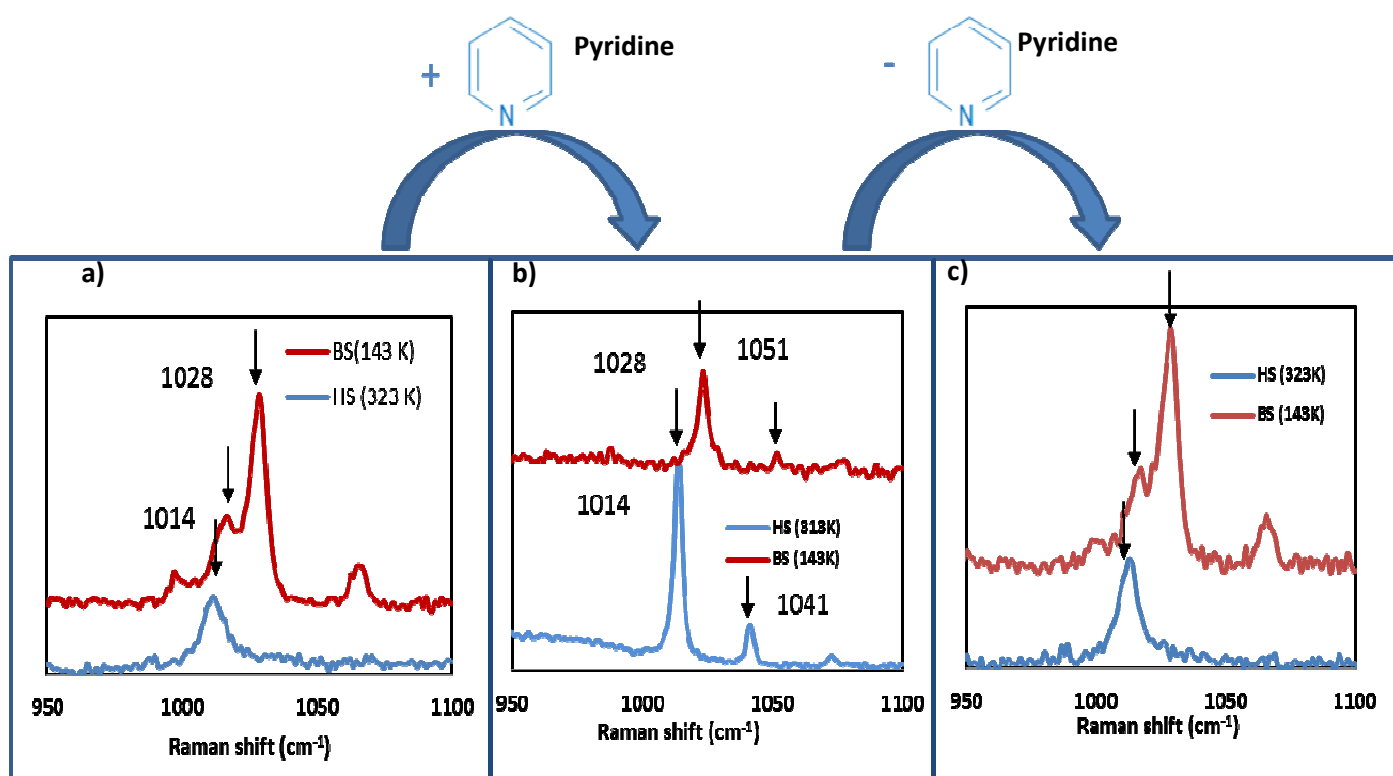


Figure C.2.1.2: spectres Raman avant (a), après (b) l'adsorption et la désorption (c) des molécules de pyridine.

- Molécules invitées: cas de la pyrazine et de la triazine

Dans le cas de l'adsorption des molécules de pyrazine et de triazine, les spectres ont été enregistrés à haute et basse températures (*figure C.2.1.3*). Les mêmes observations que dans le cas de la pyridine peuvent être faites sur la diminution des fractions résiduelles à basse température.

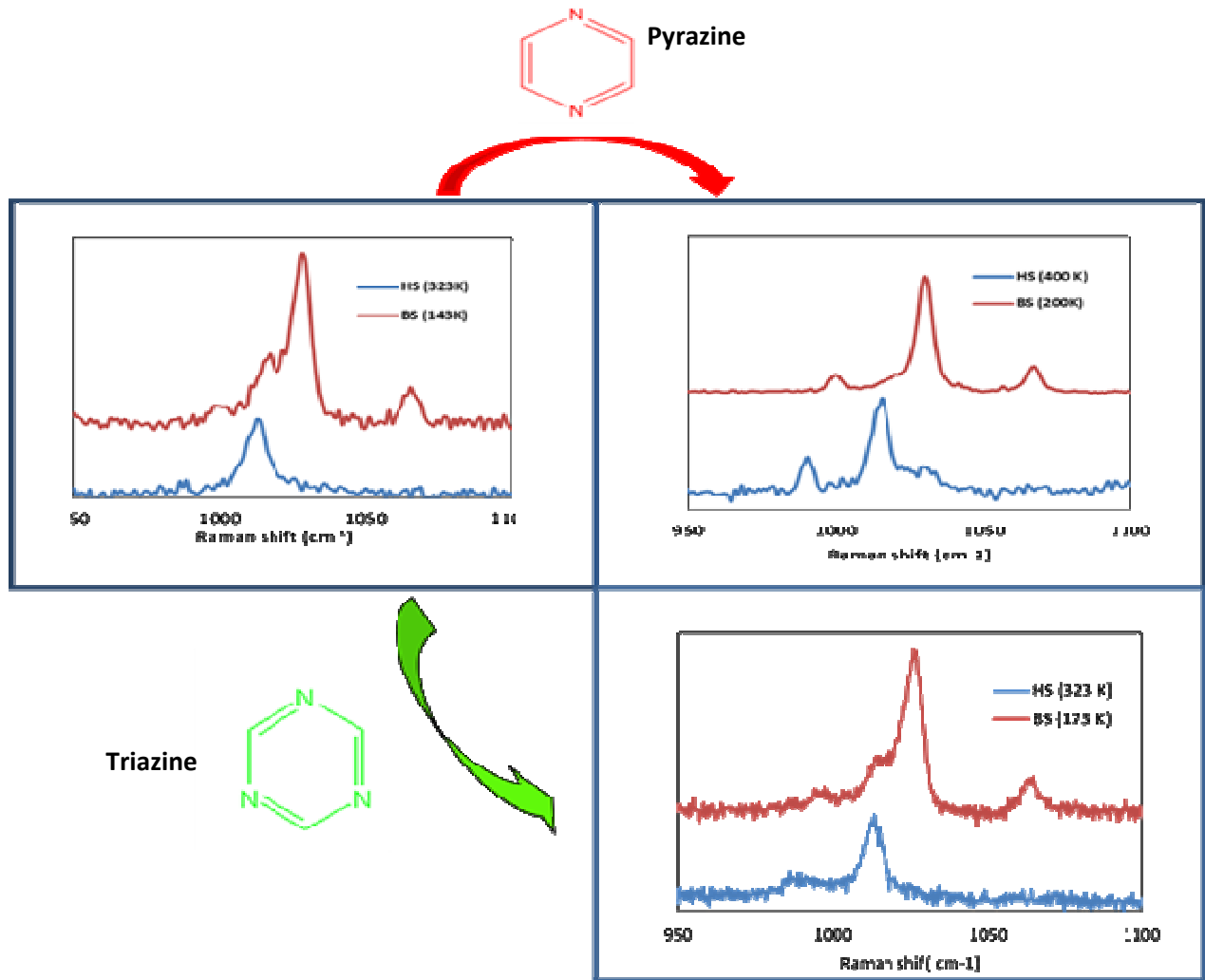


Figure C.2.1.3: Spectres Raman avant et après l'adsorption des molécules de pyrazine et de triazine

C.2.1.2. Effet de l'adsorption des molécules hétérocycliques sur le comportement de transition de spin des films minces

Les courbes de transitions de spin thermiques des films minces sous leur forme hydratée avant et après l'adsorption de molécules de pyridine sont représentées sur la *figure C.2.1.4*. L'adsorption des molécules de pyridine conduit à une transition de spin presque complète. En effet la fraction HS (estimée à partir des intensités Raman normalisées) à basse température passe de 0,6 à 0,2. Ceci est clairement montré par le spectre Raman à 173 K et la diminution de l'intensité du mode à 1014 cm^{-1} (état HS).

Il est intéressant de noter que la transition de spin se décale vers les basses températures après l'adsorption de pyridine ($T_{1/2}\uparrow = 209$ K, $T_{1/2}\downarrow = 173$ K) et que cette transition est beaucoup plus abrupt (*figure C.2.1.4*).

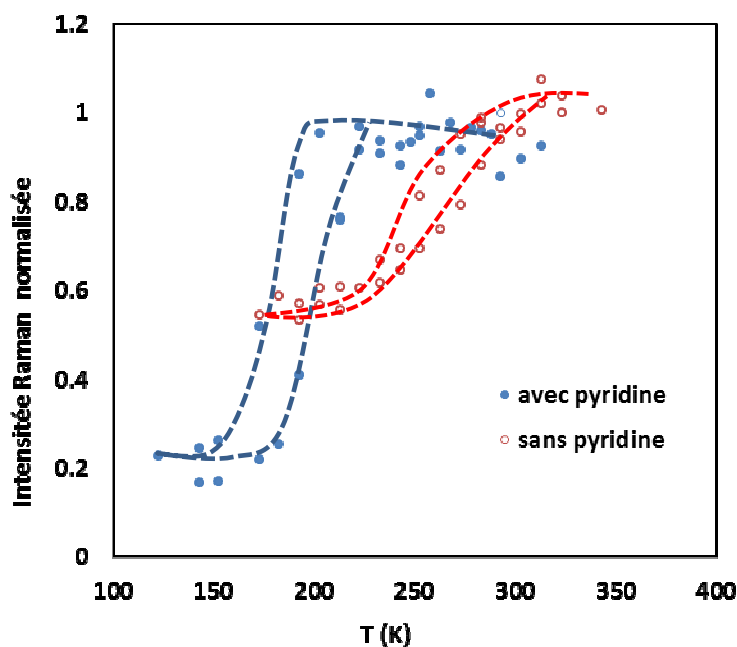


Figure C.2.1.4: Variation thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) avant et après l'adsorption de molécules de pyridine sur le dépôt de 50 cycles du composé de $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

Les changements induits par les molécules adsorbées sur les propriétés de la transition de spin des films sont réversibles. En effet, la désorption des molécules de pyridine consécutive à un traitement thermique à 410 K pendant 2 h sous azote montre à nouveau que la transition est incomplète (fraction HS = 0,6) (*figure C.2.1.5*). Les modifications qui sont observées au niveau de la largeur du cycle d'hystérésis et de la température de transition peuvent être expliquées par la présence de défauts ou par l'état d'hydratation du réseau. Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus sur la poudre du composé massif lors de l'adsorption de pyridine. Dans le cas du composé massif, nous avons observé (*figure B.2.2.3*) qu'avant l'adsorption de pyridine, le composé présente une transition coopérative et incomplète, et qu'après l'adsorption, la transition devient complète et s'effectue en deux étapes. Contrairement aux films minces, l'apparition d'une transition en deux étapes dans la poudre peut être expliquée par la présence de deux types de centres Fe(II) au sein du réseau dont les propriétés de transition de spin dépendent de leur localisation par rapport aux différentes molécules insérées (bpac et pyridine). L'obtention d'une

transition à une seule étape pour la couche mince suggère l'absence de molécules de bpac insérées dans les cavités du réseau initiale.

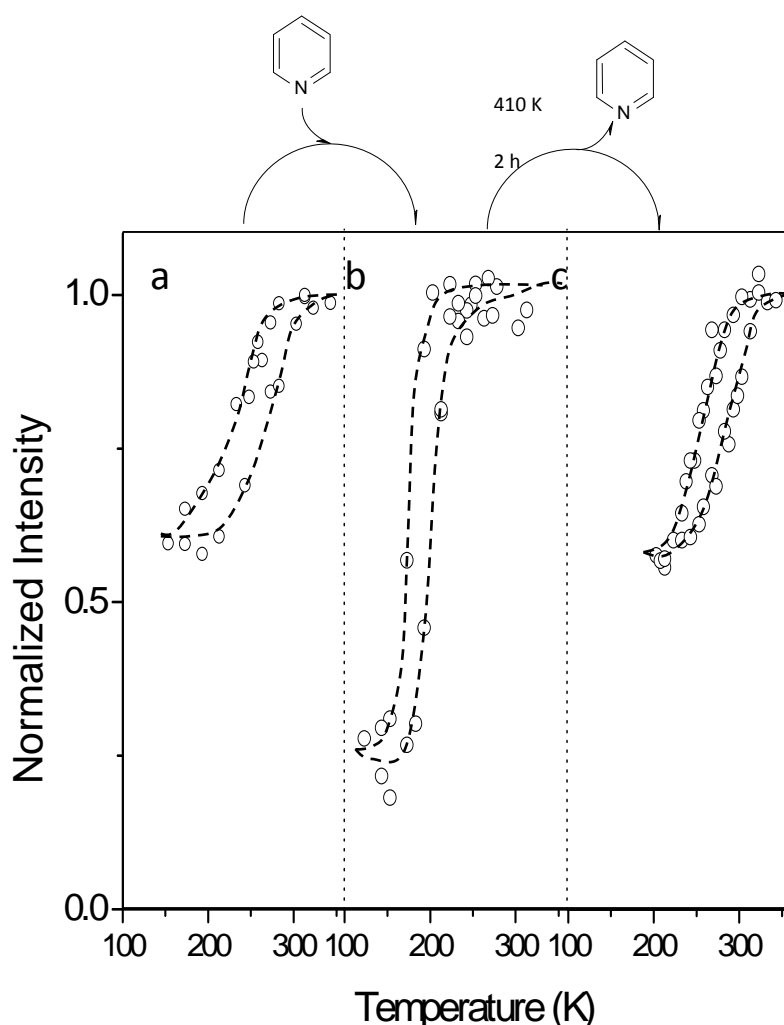


Figure C.2.1.5: Variation thermique de l'intensité normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) avant, après l'adsorption et après la désorption des molécules de pyridine sur le dépôt de 50 cycles du composé de $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

Les mêmes expériences d'adsorption ont été réalisées avec des molécules de pyrazine et de 1,3,5 - triazine. L'effet de ces dernières sur le comportement de transition de spin du film sous forme hydratée et déshydratée est reporté sur les **figures C.2.1.6 et C.2.1.7**. Dans ces cas, la transition devient plus complète et la température de transition se décale vers les hautes températures ($T_{\text{eq}} = 298\text{ K}$ et 273 K pour la pyrazine et la triazine, respectivement). Contrairement au cas de la pyridine, le changement des propriétés de transition de spin n'est pas réversible, lors d'un traitement thermique des couches minces à 410 K . En effet, la transition reste complète ce qui

signifie les molécules invitées restent dans le réseau. Par ailleurs, comme pour le composé vide du réseau le cycle d'hystérésis s'élargit, (ΔT (pz) = 40 K et ΔT (trz) = 20 K).

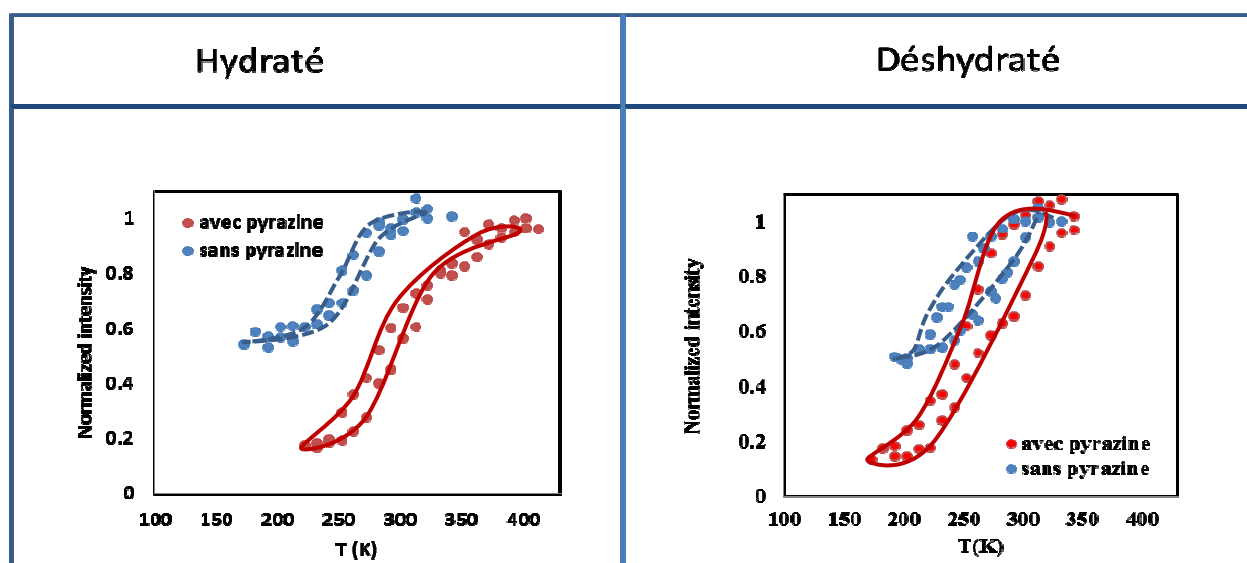


Figure C.2.1.6: Variation thermique de l'intensité normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) avant et après l'adsorption des molécules de pyrazine sur le dépôt de 50 cycles du composé de $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

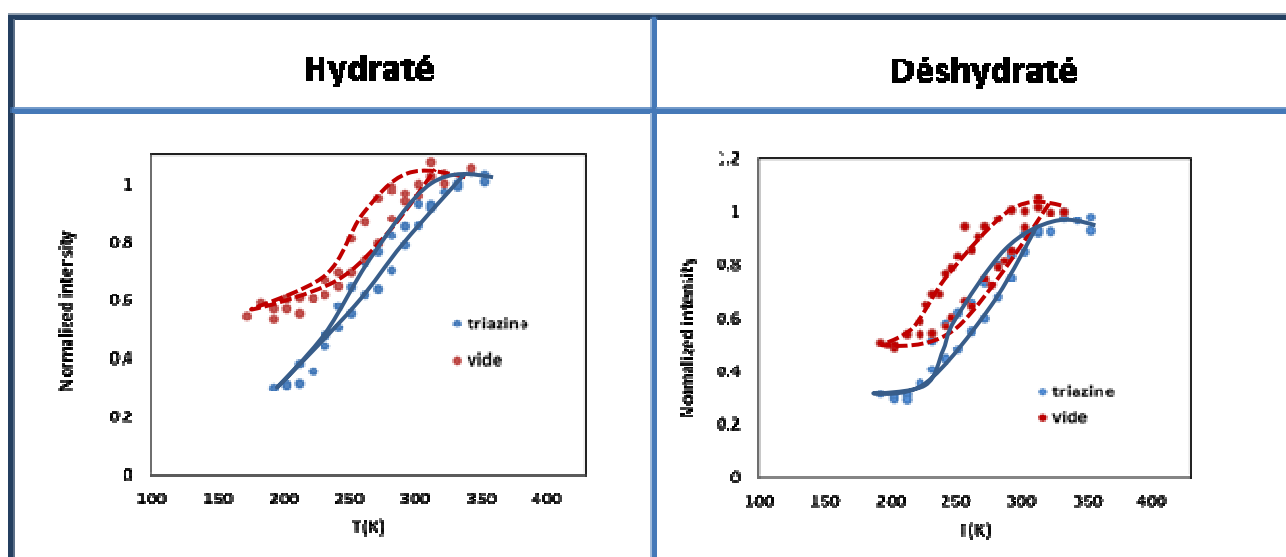


Figure C.2.1.7: Variation thermique de l'intensité normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) avant et après l'adsorption des molécules de 1,3,5- triazine sur le dépôt de 50 cycles du composé de $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

Les températures de transition des couches minces hydratées avec les différentes molécules adsorbées sont de 193 K pour la pyridine, 273 K pour la 1, 3, 5 triazine et 298 K pour la pyrazine (cette température pour la couche mince initiale est de 255 K).

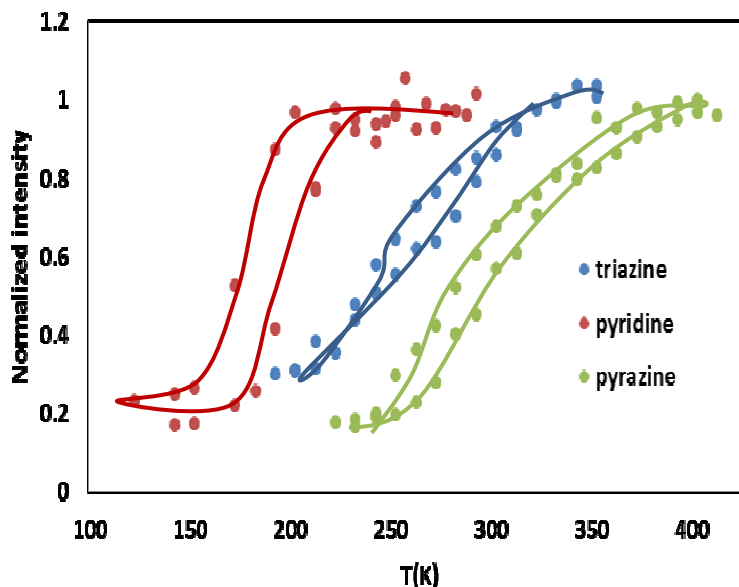


Figure C.2.1.8 Variation thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{1014 \text{ cm}^{-1}} / (I_{1014 \text{ cm}^{-1}} + I_{1028 \text{ cm}^{-1}})$) après l'adsorption des différentes molécules invitées

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas de l'adsorption de molécules aromatiques, l'origine des modifications des propriétés de transition de spin est fortement liée aux interactions de recouvrement $\pi-\pi$. Dans notre cas, ce recouvrement a lieu entre le cycle aromatique des molécules invitées et les cycles aromatiques des ligands bpac coordonnés. Ce recouvrement dépend de la densité électronique π de la molécule insérée sous l'effet donneur et/ou attracteur des substituants. La force de ces recouvrements $\pi-\pi$ modifie la densité électronique des cycles aromatiques du ligand pontant; ce qui agit sur la distance Fe-N et qui entraîne une modification du champ de ligands autour des centres fer.

Avec le même raisonnement qui a été fait dans le cas de l'adsorption de ces molécules sur le composé massif, la force des interactions de recouvrement $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques des molécules insérées et de molécules de ligand bpac pontant décroît lorsque la densité électronique π de la molécule augmente. Pour cette raison, la force du champ de ligand est plus forte dans le cas de la molécule de pyrazine, ce qui stabilise l'état bas spin du complexe. Par conséquent : $T_{\text{eq}}(\text{pyrazine}) > T_{\text{eq}}(1, 3, 5\text{-triazine}) > T_{\text{eq}}(\text{pyridine})$, qui est en accord avec les résultats expérimentaux : $T_{\text{eq}} = 298 \text{ K}$ pour pyrazine, 273 K pour triazine et 193 K pour la pyridine. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de ces molécules sur les matériaux massifs.

C.2.2. Adsorption de molécules mono halogène de benzène (IB, BrB et CB)

La dépendance thermique de l'intensité Raman normalisée pour les couches minces hydratées est montrée sur la *figure C.2.2.1* avant et après l'adsorption des diverses molécules. Dans tous les cas, on remarque que la transition devient plus complète après l'adsorption des molécules invitées et que la température se décale vers les hautes températures.

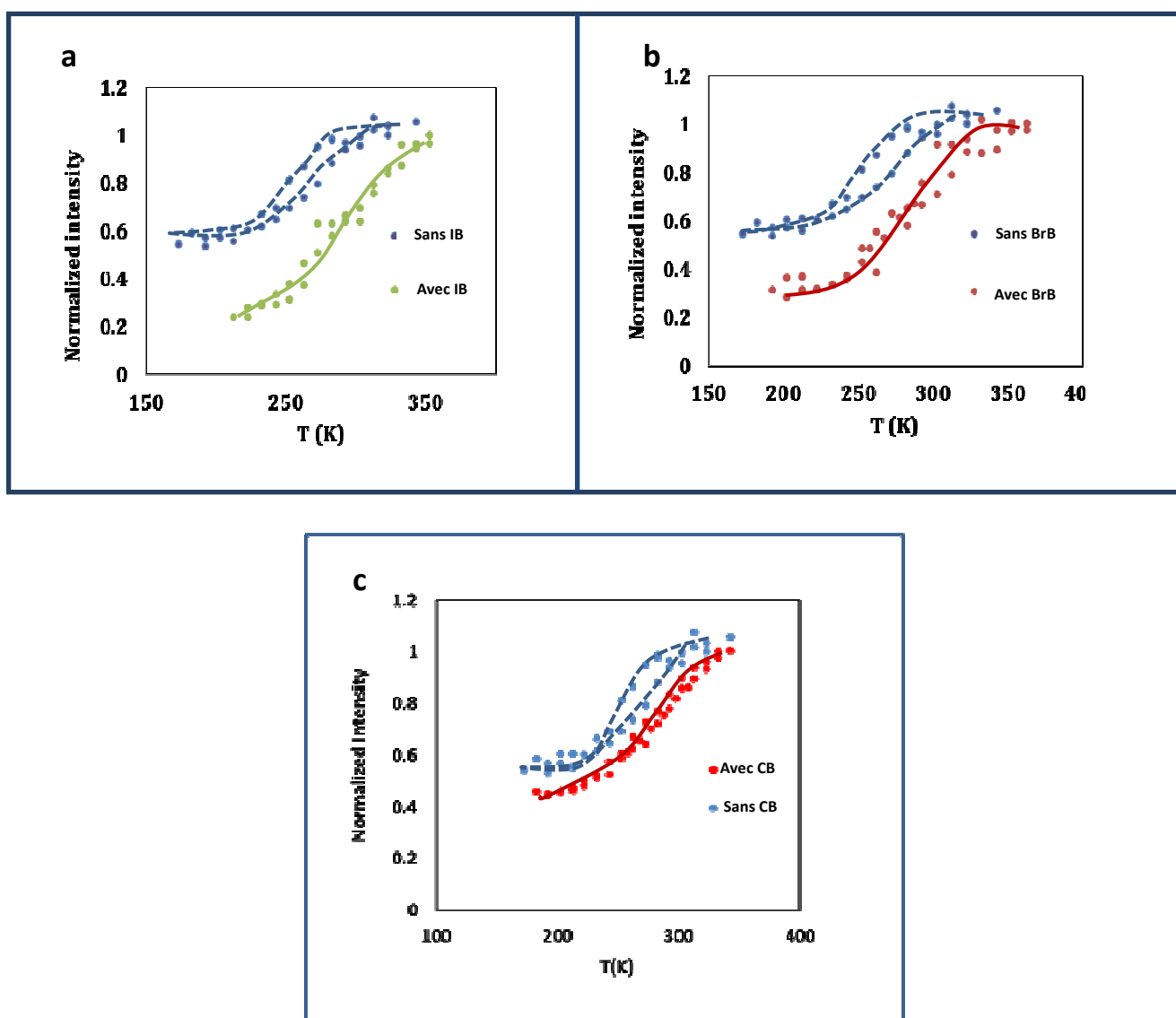


Figure C.2.2.1: Variation thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) avant et après l'adsorption des molécules de a) IB b) BrB et c) CB sur le dépôt de 50 cycles du composé de $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

Les températures de transition des couches minces avec les mono halogènes de benzène insérés sont de 270 K pour CB, 283 K pour BrB et 293 K pour IB (256 K pour la couche initial). Le

décalage de température le plus important est obtenu avec les molécules de IB insérées. Ces dernières possèdent une densité électronique π plus faible (stabilisation de l'état BS) par rapport aux autres molécules, ce qui implique des interactions π - π plus fortes avec les cycles aromatiques des ligands pontant. Ceci explique la forte modification du champ de ligands et par conséquent la variation de la température de transition.

C.3. Micro et nanostructuration des couches minces du composé {Fe(bpac)Pt(CN)₄}

Nous allons voir maintenant dans cette partie l'élaboration des nanostructures de {Fe(bpac)[Pt(CN)₄]} et la caractérisation de ces nano-objets par microscopie AFM et par microspectrométrie Raman. Une étude des propriétés de transition de spin avec différentes épaisseurs sera également présentée.

C.3.1. Micro et nanostructuration des couches minces à transition de spin

Plusieurs procédés permettent la structuration de surface : le procédé de lithographie électronique, la photolithographie, la lithographie douce, la réplique, l'usinage, etc. Le procédé utilisé dans notre étude est la lithographie électronique (e-beam lithography).

Cette technique consiste en l'application d'une résine sur la surface du substrat. La résine ensuite est irradiée par un faisceau (d'électrons) focalisé. Un développement par un solvant permet de révéler les motifs dans la résine. Le dépôt du composé qu'on souhaite nanostructuration est ensuite réalisé sur la surface partiellement couverte par la résine. Il suffit ensuite d'éliminer la résine restante par "lift off". Le schéma ci-dessous illustre le procédé de lithographie électronique.

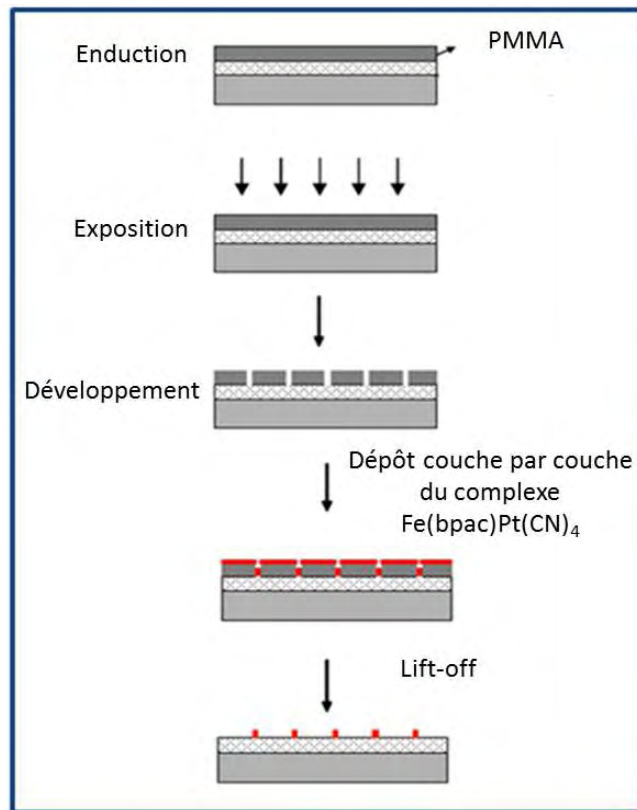


Figure C.3.1.1 : Principe de la lithographie électronique

C.3.1.1. Dépôt de la résine

Le substrat choisi (substrat de silicium) est d'abord recouvert par une couche de 5 nm de titane et une couche de 15 nm d'or. Ensuite, le substrat est revêtu d'une couche de 150 nm de PMMA (polyméthylméthacrylate) par spin coating sur une tournette à une vitesse de $3000 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 30 sec (*figure C.3.1.2*) puis recuit à 175°C pendant 2 minutes.

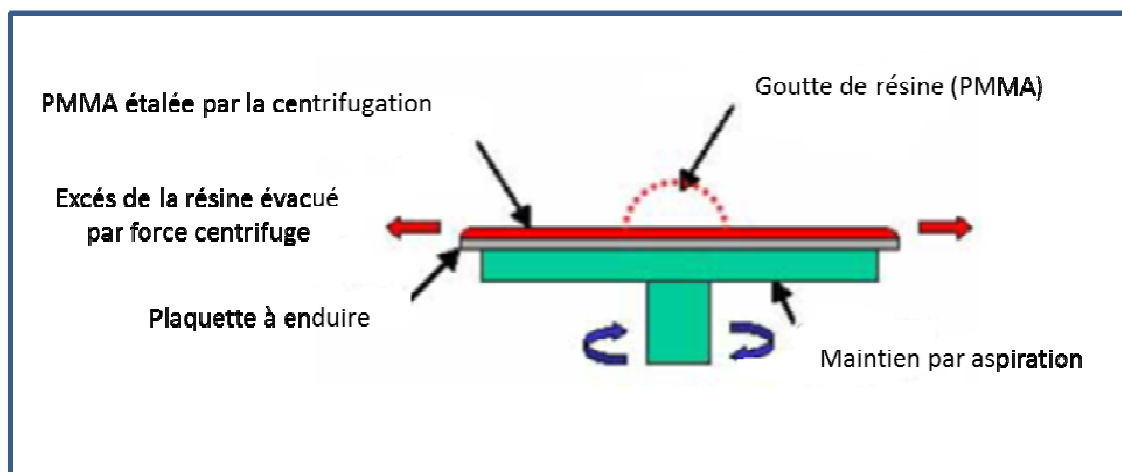


Figure C.3.1.2 : Principe de spin coating (la tournette).

C.3.1.2. Reproduction des motifs sur la résine

La seconde étape, étape clé de la lithographie, consiste à dupliquer le motif dans la couche de résine en la modifiant chimiquement ou physiquement. Le procédé consiste à irradier la résine par un faisceau d'électrons focalisé (taille de spot de 10 nm) en utilisant un appareil Raith150, ce qui entraîne la modification des propriétés (la solubilité) des zones insolées.

C.3.1.3. Développement ou révélation de la résine

Le but du développement est de révéler sélectivement ces zones modifiées dans l'épaisseur de la couche afin de former une structure de résine en trois dimensions. Ceci peut se faire par la voie humide (immersion dans un solvant adéquat ou pulvérisation de ce dernier) ou par la voie sèche (plasma adapté).

Dans le cas des résines organiques, l'exposition engendre des réactions chimiques permettant de rendre soluble ou insoluble les régions exposées dans un certain solvant ou agent de développement. Lorsque les régions exposées deviennent plus solubles, on parle de résine positive, lorsque les régions exposées deviennent moins solubles, on parle de résine négative.

Dans notre cas, le PMMA (résine positive) a été plongé dans une solution 1:3 MIBK:IPA (alcool isopropylique) à une température de 20 °C pendant 45 secondes afin de dissoudre les zones de résine devenues plus solubles (révélation). L'échantillon est ensuite immergé dans une solution d'IPA pendant 30 secondes pour stopper le processus de révélation puis est séché sous un flux d'azote.

C.3.1.4. Transfert des motifs

Après révélation, le dépôt du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ est réalisé sur la totalité du substrat (sur le PMMA restant et sur l'or). La dernière étape, appelée "lift-off", consiste à enlever la résine restante pour donner la structuration finale souhaitée. Les couches nano et micro structurées comportant 25, 50 et 70 cycles (notées **a**, **b** et **c** respectivement) ont été réalisées par la même méthode couche par couche développée précédemment dans la partie C.1, en gardant les mêmes conditions de travail. Ces dépôts sont liftés en plongeant le substrat pendant 2 minutes dans une solution de trichloréthylène chauffée à 60 °C suivie d'une agitation de 5 minutes dans un bain à ultrason (à température ambiante).

C.3.2. Caractérisation des dépôts

C.3.2.1. Caractérisation par AFM

Les images AFM des motifs de 20 μm des dépôts **a**, **b** et **c** sont montrées sur la *figure C.3.2.1*. Cette figure montre également les histogrammes de la distribution de la hauteur (Z). Les histogrammes de la distribution de la hauteur sur les zones sélectionnées sur les images montrent des épaisseurs moyennes (distance entre les deux maxima) de 40, 60 et 90 nm pour les échantillons **a**, **b** et **c**, respectivement. La rugosité calculée de ces dépôts, correspondant à la demi-largeur à mi-hauteur du pic correspondant au motif, est de 10, 17 et 35 nm pour les échantillons **a**, **b** et **c**, respectivement.

Théoriquement, l'épaisseur d'un cycle de dépôt correspond à 1,4 nm.^[20] Ainsi, les épaisseurs théoriques sont de 36, 71 et 99 nm pour les échantillons **a**, **b** et **c**, respectivement et sont en assez bon accord avec celles mesurées par AFM. De plus, la rugosité augmente avec le nombre de cycles de dépôt.

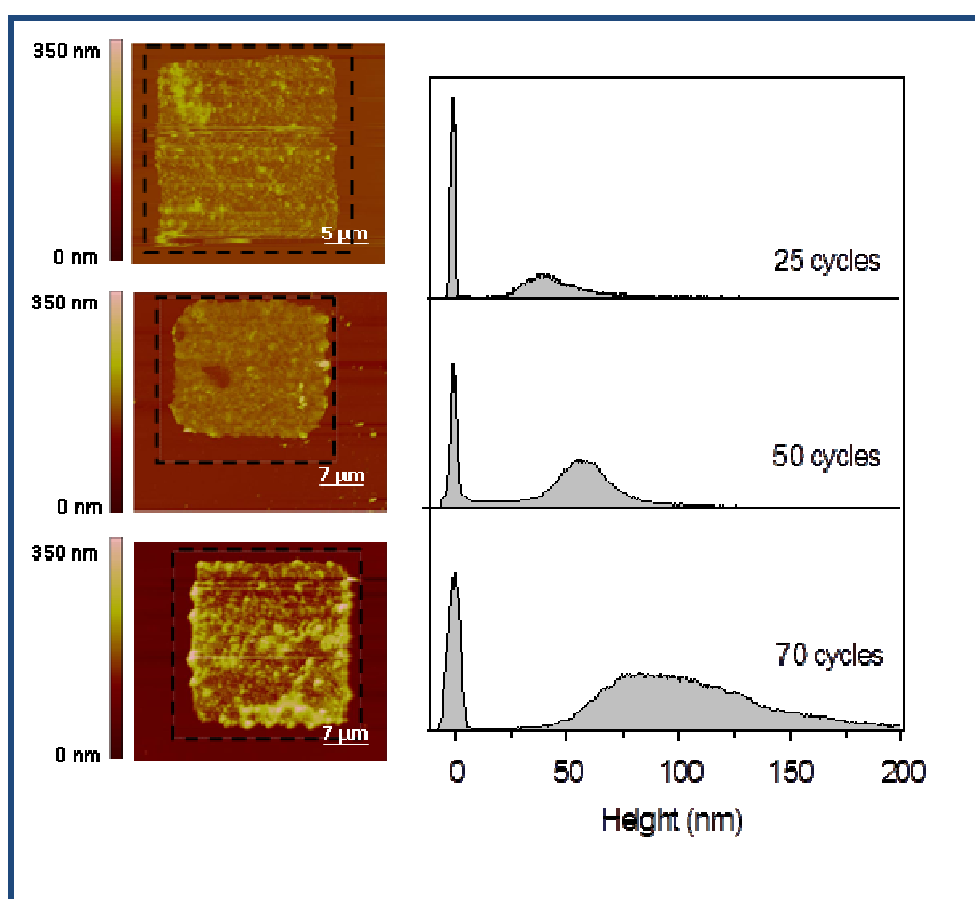


Figure C.3.2.1: Images AFM et histogrammes de la distribution de la hauteur (Z) des dépôts de 25, 50 et 70 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

C.3.2.2. Micro-spectroscopie Raman

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie C.1, cette technique permet de caractériser le matériau déposé et de suivre la transition de spin à partir de certains marqueurs spécifiques du composé comme par exemple le mode vibrationnel du ligand bpac situé à 1014 cm^{-1} (HS) ou 1028 cm^{-1} (BS) suivant l'état de spin des ions métalliques.

Sur la *figure C.3.2.2* sont représentés les spectres Raman des couches structurées **a**, **b** et **c** sous forme déshydratée, mesurés à haute (353 K) et basse température (173 K) dans la gamme $950 - 1250\text{ cm}^{-1}$. Les spectres obtenus à la même température sont tous similaires et ressemblent aux spectres obtenus dans le cas des couches continues après 25 et 50 cycles dans la partie C.1.

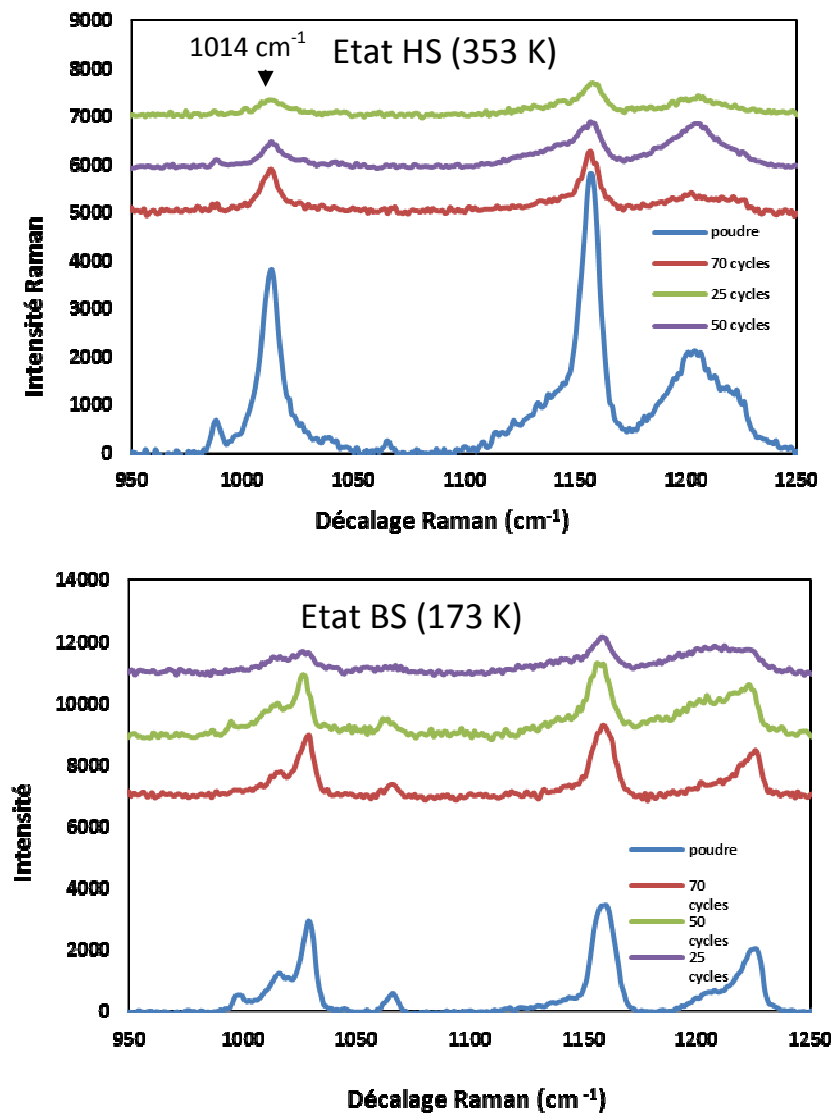


Figure C.3.2.2 : Spectres Raman des différents dépôts du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ dans les deux états HS et BS

Des mesures Raman en températures sur les échantillons **a**, **b** et **c** (avec différentes épaisseurs) ont été réalisées et sont représentées sur la *figure C.3.2.3*. D'après ces courbes, nous constatons que le comportement est pratiquement identique quel que soit l'épaisseur du dépôt. La transition de spin se fait d'une façon graduelle et incomplète avec un cycle d'hystérésis de 18 K ($T_{1/2\downarrow} = 240$ K et $T_{1/2\uparrow} = 258$ K), 22 K ($T_{1/2\downarrow} = 241$ K et $T_{1/2\uparrow} = 263$ K) et de 20 K ($T_{1/2\downarrow} = 245$ K et $T_{1/2\uparrow} = 265$ K), respectivement. Nous observons donc un comportement semblable à ceux obtenus pour la couche continue et le composé massif. Par conséquent, il ne semble pas y avoir des effets significatifs de l'épaisseur des dépôts (dans cette gamme d'épaisseur) sur les propriétés de transition de spin. Ceci nous conduit à considérer que la transition incomplète est liée à l'absence de molécules de bpac insérées dans les pores du matériau de ces couches. Ceci a été en effet observé dans le cas du composé massif : l'augmentation de la quantité de molécules de bpac insérées dans le réseau rend la transition de plus en plus complète. Par ailleurs, l'allure graduelle de la transition peut s'expliquer par la présence de défauts à la surface.

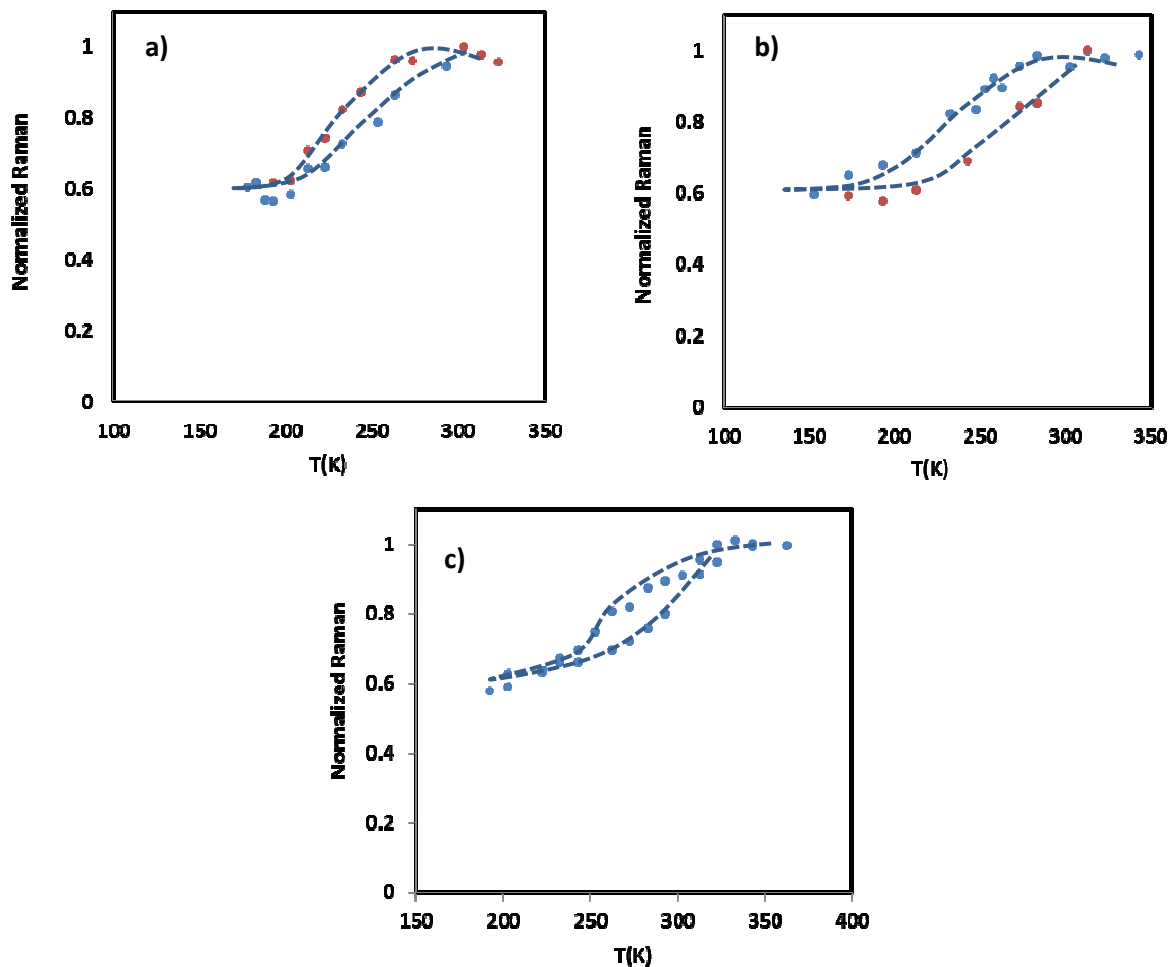


Figure C.3.2.3: Variation thermique de l'intensité Raman normalisée ($I_{1014\text{ cm}^{-1}} / (I_{1014\text{ cm}^{-1}} + I_{1028\text{ cm}^{-1}})$) pour les couches minces du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ de a) 25 b) 50 et c) 70 cycles

Des dépôts avec des épaisseurs plus faibles ont été également élaborées et mesurées en spectroscopie Raman pour 15 et 20 cycles de dépôt de $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Les spectres obtenus ne sont pas exploitables car cette technique devient limitée pour l'étude à ces tailles. En effet, il a été possible de suivre la variation des proportions HS et BS pour des couches minces microstructurées de seulement 40 nm d'épaisseur en suivant la variation d'intensité des marqueurs attribuables au ligand bpac. En dessous de cette épaisseur, les mesures n'ont pas été possibles. Ceci nous conduit à considérer que le développement de nouvelles approches expérimentales devient indispensable.

Selon cette optique, la suite de mon travail s'est orientée vers le développement d'une nouvelle technique de détection de la transition de spin à l'échelle nanométrique basée sur l'étude de la variation de l'intensité diffractée d'une structure périodique en fonction de son indice de réfraction qui doit changer lorsque l'état de spin change.

D. Réseaux de diffraction à transition de spin

Au cours des cinq dernières années, le domaine des matériaux à transition de spin de tailles nanométriques tels que les nanoparticules ou les couches minces nanostructurées a suscité l'intérêt de plusieurs équipes de recherches dont la nôtre.^[14] l'évolution de la bistabilité avec la diminution de la taille est l'une des questions clés fondamentales dans ce domaine. En parallèle des propriétés fascinantes liées à la taille, la synthèse de couches minces et d'autres objets de complexes à TS à l'échelle nanométrique représente également une étape importante pour aller vers une application technologique dans des dispositifs photoniques et électroniques.^[14]

Un autre défi dans le domaine de l'étude de la transition de spin est sa détection à l'échelle nanométrique. Le phénomène de transition de spin a été étudié par plusieurs méthodes physiques telles que la magnétométrie, la spectroscopie Mössbauer, la diffraction des rayons X, etc.^[13] Ces méthodes sont combinées à différents stimuli externes et fournissent une base solide pour la compréhension du comportement physique des matériaux à transition de spin. Toutefois, ces techniques deviennent inutilisables (ou très difficile à mettre en œuvre) pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique et le développement de nouvelles techniques expérimentales devient alors indispensable. Ainsi, des efforts considérables ont été déployés dans l'équipe pour mettre en place des méthodes alternatives pour palier à ce problème.^[141-142]

Une des nouvelles idées qui a été développée dans le cadre de cette thèse et qui sera présentée dans ce mémoire est la diffraction optique.^[147] Cette technique consiste à étudier l'intensité de la lumière diffractée d'une structure périodique. L'intensité diffractée varie avec l'indice de réfraction, celui-ci étant associé au changement de l'état de spin du matériau. En effet, il a été montré que les indices de réfraction des complexes à transition de spin sont différents dans les états bas spin et haut spin. Par conséquent, ce changement, mesurable dans la gamme de l'UV-VIS-IR^[148], peut servir à détecter une transition de spin via la diffraction optique. En principe, cette propriété physique peut être observée avec de grandes sensibilités et précisions, même pour des échantillons très minces.

Pour aborder cette approche, nous allons tout d'abord donner une introduction générale sera réalisée sur la diffraction de la lumière par un réseau. Une comparaison entre les principales théories existantes permettant de résoudre le problème de diffraction par un réseau (efficacité

diffraquée) sera présenté. Le principe de la « théorie de transmittance » sera expliqué plus en détails, car ce principe est bien adapté à l'étude des réseaux utilisés durant cette thèse. Enfin, la partie expérimentale sera consacrée à l'élaboration des réseaux à transition de spin par des techniques de lithographie douce ou par la combinaison de la photolithographie et la méthode d'assemblage "couche par couche", ainsi qu'à l'étude du comportement de ces réseaux par l'efficacité diffractée avec de la température à l'aide d'un microscope optique.

D.1. Les caractéristiques des réseaux de diffraction

Le principe des réseaux de diffraction fut découvert par l'astronome Rittenhouse dès 1785. Cette découverte resta cependant inaperçue. Ce sont Young en 1801 et Fraunhofer en 1819 qui élaborèrent les premiers réseaux à partir de fils métalliques. Plus tard, Fraunhofer réalisa des réseaux en gravant des lignes à l'aide d'une pointe en diamant sur une lame de verre.^[149]

Un réseau de diffraction affecte la propagation d'une onde dans le sens où l'énergie de l'onde est diffractée dans plusieurs directions discrètes d'ordres différents qui dépendent de la longueur d'onde de l'onde incidente. L'analyse du spectre ainsi obtenu permet d'étudier les propriétés de la source et/ou du milieu traversé par l'onde. Les premières applications importantes de ces réseaux de diffraction ont conduit à la réalisation de monochromateurs qui ont permis de remplacer les prismes utilisés auparavant dans les dispositifs optiques.

Plus généralement, les réseaux de diffraction présentent un grand intérêt pour la spectroscopie et le filtrage spectral. Ils sont généralement utilisés dans la division de faisceaux, les masques pour la photolithographie, l'interférométrie de phase et la reconnaissance de forme, le calibration des microscopes électroniques, les surfaces sélectives pour la furtivité radar ou la récupération de l'énergie solaire, les motifs infalsifiables pour les cartes de paiement, etc.^[149] Ils occupent aujourd'hui une large place dans le domaine de la microscopie optique avec des techniques spécifiques et variées de fabrication.

Parallèlement à l'amélioration constante des techniques de fabrication, de nombreuses recherches ont été conduites afin de mieux prévoir la réponse d'un réseau de diffraction pour optimiser les profils des réseaux selon les applications visées. Des travaux théoriques sur la diffraction ont ainsi été développées pour comprendre ce phénomène.^[150]

D.1.1 Equation d'un réseau de diffraction

Lorsqu'une onde plane rencontre un réseau de diffraction, ou plus généralement un milieu périodiquement modulé, elle est diffractée en transmission et en réflexion (*figure D.1.1*) dans un

certain nombre d'ordres dont la distribution spatiale est déterminée par la formule des réseaux (valable dans le cas des ordres non évanescents).^[151] Cette formule permet de déterminer la direction et les angles de diffraction en fonction de la période du réseau, de la longueur d'onde et de l'angle θ_{inc} de l'onde incidente.

$$\frac{m\lambda}{\Lambda} = n_c \sin\theta_{in} + n_c \sin\theta_{c,m} \quad \text{D.1}$$

Où m est un nombre entier appelé « ordre d'interférence », Λ est la période du réseau, n_c est l'indice de réfraction du milieu environnant de ce réseau, θ_{in} , θ_{in} sont les angles incidente et diffracté et λ est la longueur d'onde.

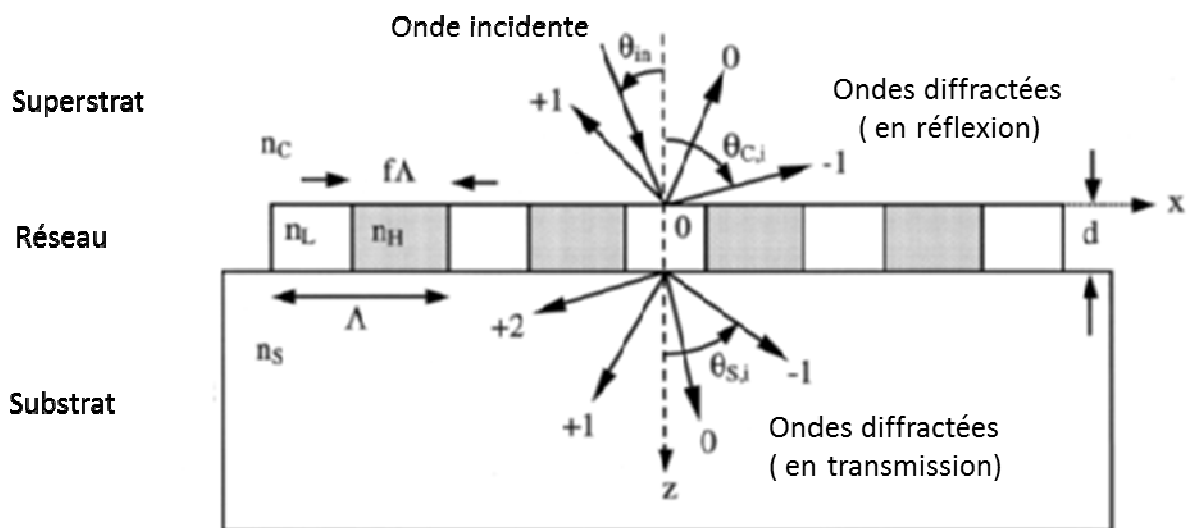


Figure D.1.1 : Réseau rectangulaire et planaire de diffraction

Nous pouvons également comprendre le concept des ordres évanescents de l'équation (D.1). Lorsque $\frac{m\lambda}{\Lambda} = 1$ pour $n = 1$, l'angle θ_m est de 90 degrés, cela correspond à une onde qui se propage le long de la surface du réseau dans la direction x . Pour des valeurs de $\frac{m\lambda}{\Lambda} > 1$, cela correspond à la description des caractéristiques d'une onde évanescente.

D.1.2. Les différents types de réseaux de diffraction

Il existe plusieurs types de réseaux. Dans la plupart des cas, deux qualificatifs sont associés à ces réseaux.

- On parle de réseaux de phase lorsque la modulation se fait sur la partie réelle de l'indice, ce dernier introduit seulement une différence de phase entre les ondes lumineuses diffractées.
 - On parle de réseaux d'amplitude (de gain ou d'absorption) lorsque la modulation se fait sur la partie imaginaire de l'indice de réfraction.
 - Il existe également des réseaux mixtes qui comportent la modulation de l'indice complexe.
- Parmi ces réseaux on citera :

1) Les réseaux plans ^[149,151]

Les propriétés du matériau du substrat d'origine sont modifiées pour induire une modulation de l'indice (la surface est faite d'une alternance d'indices).

Un exemple de cette approche est un réseau de Bragg photo-inscrit dans le cœur d'une fibre optique qui consiste en une variation périodique de l'indice du cœur de la fibre. ^[152] Cette modulation d'indice génère un filtre en longueurs d'onde. En effet, les longueurs d'onde situées autour de la longueur d'onde de Bragg, λ_{Bragg} , vérifiant la relation $\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}} \Lambda$, (Λ est la période de modulation d'indice du réseau et n_{eff} est l'indice de réfraction effectif) sont partiellement réfléchies par le réseau (**figure D.1.2 a**).

2) Les réseaux à surface en relief ^[149,150]

Dans la région d'une surface d'un réseau en relief (**figure D.1.2 B**), le matériau est enlevé ou gravé de façon sélective pour former une modulation d'indice. La fabrication de réseaux en relief, décrits plus en détail dans la partie D.1.3, est hautement compatible avec la norme des semi-conducteurs intégrés dans les techniques de fabrication des circuits. Par conséquent, contrairement aux réseaux planaires, la surface d'un réseau en relief offre un potentiel important pour l'intégration monolithique avec des moyens électroniques et /ou des dispositifs optiques.

3) Les réseaux blazés ^[153]

Ils permettent d'envoyer l'énergie diffractée dans un ordre d'interférence non nul dans les conditions de l'optique géométrique. Les réseaux blazés par réflexion traitent efficacement la

dispersion : ils envoient la puissance lumineuse incidente dans des ordres élevés du spectre avec une grande dispersion spectrale. Ils sont couramment utilisés en instrumentation astrophysique et spectroscopique.

Il existe trois types de réseaux blazés (*figure D.1.2 c*) :

➤ Les réseaux à échelettes :

La méthode établie pour la fabrication des optiques diffractives consiste à imposer à la surface des composants des reliefs continus (dit en échelettes ou en dents de scie) séparés par des discontinuités. Le profil de ce dernier est continu aux pertes de Fresnel près et ce réseau est 100 % efficace aux grandes périodes : il diffracte la lumière dans son ordre utile, l'ordre 1 en général.

➤ Les réseaux blazés en indice :

Le réseau n'a pas de relief, il est simplement modulé en indice et cette modulation est un gradient d'indice parallèle au substrat. Ces réseaux peuvent être strictement équivalents aux réseaux à échelettes si $nh(x) = hn(x)$, expression traduisant simplement l'égalité des chemins optiques à une distance x entre un réseau (blazé en indice) de hauteur h constante représentant un profil d'indice $n(x)$ et un réseau à échelettes gravé dans un matériau homogène d'indice n et de hauteur variable $h(x)$.

➤ Les réseaux blazés binaires :

Le motif comporte plusieurs traits par période. La longueur de ces traits augmente progressivement de la gauche vers la droite sur une période : la lumière incidente dans la partie gauche « ressent » plutôt un matériau de faible indice et celle incidente dans la partie droite plutôt un matériau de fort indice. L'augmentation progressive de la largeur des traits mime ainsi un gradient d'indice parallèle au substrat. Le composé est blazé et son profil est binaire.

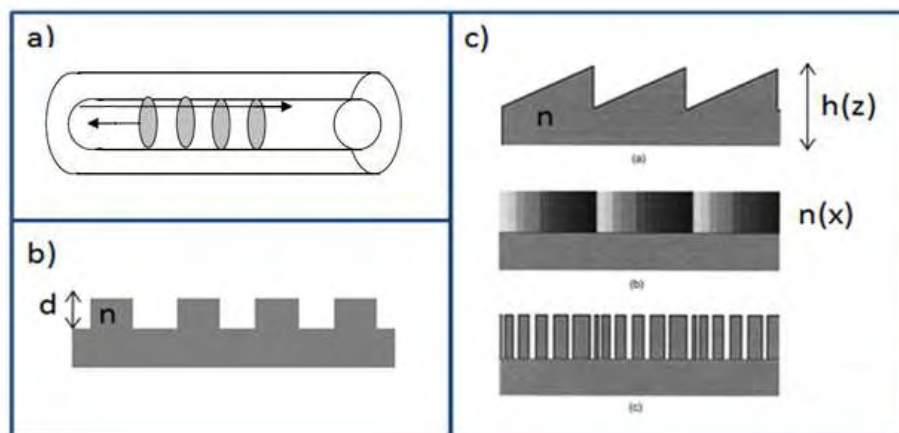


Figure D.1.2 : Différents types de réseaux de diffraction: Réseau de Bragg (a), Relief (b) et blazé (c).

D.1.3. Fabrication des réseaux de diffraction

Les progrès des dernières décennies en microélectronique ont permis de mettre au point des outils efficaces pour la fabrication des dispositifs comportant des motifs micrométriques et nanométriques. Plusieurs méthodes peuvent être distinguées telles que la gravure, la réplique ou l'usinage. Dans cette partie seront décrites les techniques de lithographie les plus couramment utilisées.

D.1.3.1 Photolithographie et lithographie électronique

La structuration de motifs à l'échelle micro ou nanométrique est une étape clé dans de nombreux domaines de la science moderne. Deux principales méthodes peuvent être distinguées. De manière très simplifiée, le principe consiste tout d'abord en l'enduction de résine sur un substrat de silicium (ou d'autre matériau) qui est ensuite exposée soit aux rayonnements ultraviolets (photolithographie), soit aux électrons (lithographie électronique). La *figure D.1.3.1* illustre le principe de ces techniques.

- La lithographie électronique (e-beam)

La lithographie électronique est une méthode séquentielle qui utilise le balayage d'un faisceau d'électrons focalisé pour « tracer » des motifs avec un espacement régulier à la surface d'un matériau. Ce faisceau peut être électronique (e-beam)^[154] ou ionique (FIB).^[155] Les lignes peuvent être directement gravées sur la surface étudiée (métallique par exemple) si le faisceau est suffisamment puissant (cas d'un faisceau d'ions) ou sur une couche supplémentaire de polymère déposée préalablement (du PMMA (polyméthylacrylate) le plus souvent). Ce type de lithographie permet de produire des réseaux présentant des pas allant de la dizaine de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Néanmoins, cette technique ne permet pas d'encoder une grande surface et le temps de production des réseaux est très important.

- La photolithographie

La photolithographie est une méthode parallèle qui reproduit un réseau par illumination d'une résine photosensible déposée à la surface de l'échantillon via un masque.^[156] L'avantage de cette méthode est la fabrication de réseaux sur une vaste surface en un temps très court. Cependant, quelques difficultés peuvent se présenter, notamment en termes d'alignement du masque avec la surface à encoder. Les pas obtenus, limités par la diffraction, vont couramment de 0,5 à quelques dizaines de micromètres.

Les motifs sur résine issus de la lithographie photonique ou électronique peuvent être utilisés directement pour différentes applications. Cependant, certaines opérations supplémentaires (métallisation, lift off ou gravure) peuvent être effectuées pour obtenir différents types de réseaux. La figure D.1.3.1 illustre le principe des techniques citées ci-dessous.

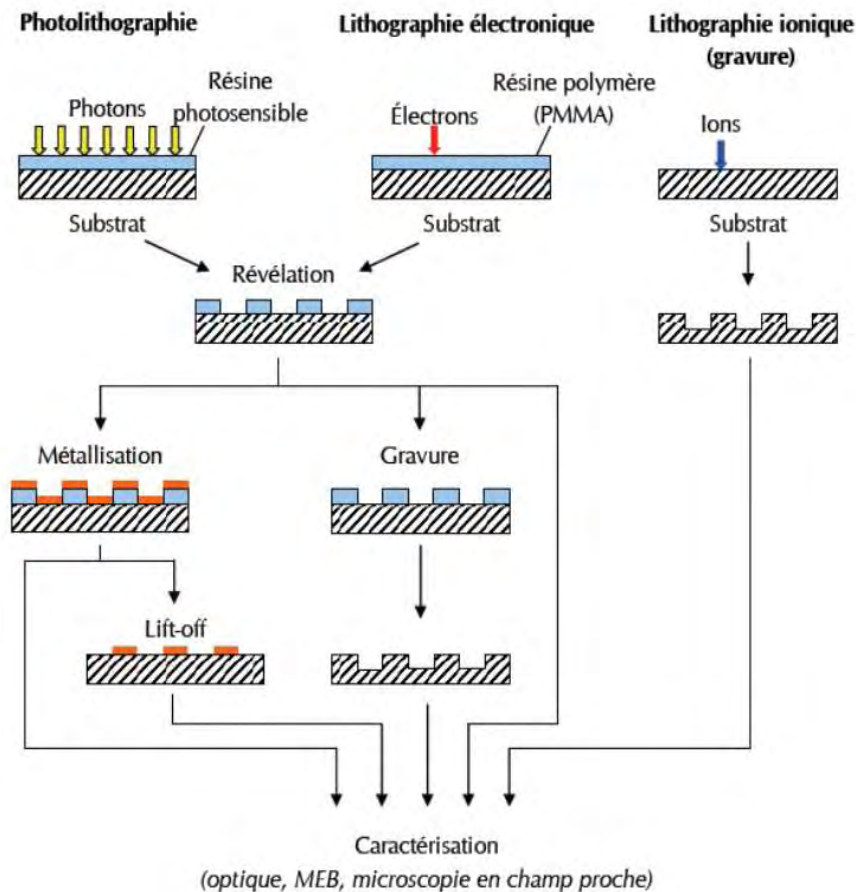


Figure D.1.3.1: Les différentes techniques de lithographie

D.1.3.2. Lithographie douce (soft lithography)

Le domaine des lithographies douces est vaste : il englobe une grande variété de techniques mais toutes répondent à la simplicité d'utilisation, la rapidité de réalisation et un coût faible.^[157-159] Elles sont introduites par G. Whitesides et al. dans les années 1990 et ont depuis été largement développées.^[160-161] Elles font appel à un concept identique qui est basé sur le transfert de motifs en utilisant un timbre en élastomère (souvent en PDMS) formé à partir d'un moule mère (généralisé par photolithographie ou e-beam) (*figure D.1.3.2*). Le timbre est l'exacte réplique des motifs du moule et il peut être employé alternativement pour déformer ou structurer un matériau.

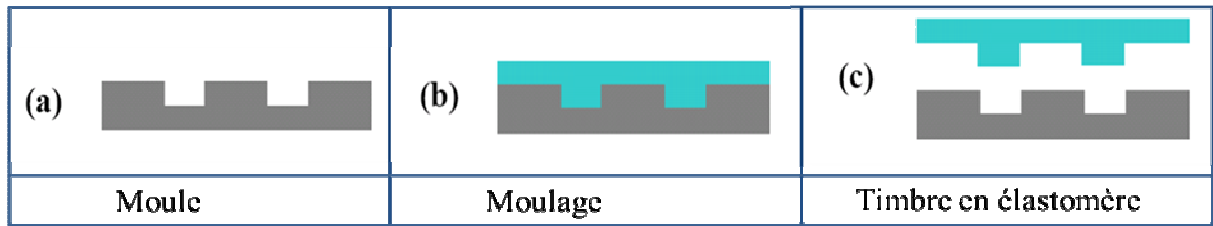


Figure D.1.3.2 : Schéma représentant le principe de la fabrication du timbre en polymère.

D.1.4. Théorie des réseaux de diffraction

D.1.4.1. Point sur les différentes théories

Les premières théories rigoureuses sont apparues au cours des années 1960. Ces méthodes sont rigoureuses (*schéma D.1.4*) dans le sens où les équations de Maxwell ne subissent aucune approximation sur le plan théorique qui appartiennent au domaine numérique (troncation du nombre d'équations, limitation du nombre d'harmoniques calculées, erreurs d'arrondis, etc.). Le principe général repose sur le fait que les équations de Maxwell sont écrites sous leur forme intégrale ou différentielle et sont ensuite projetées sur une base de fonctions. Des algorithmes sont utilisés pour rendre ces équations stables numériquement et finalement la résolution d'un système linéaire permet de déterminer les champs des différentes ondes diffractées.^[162]

Les théories de diffraction peuvent prédire les caractéristiques du réseau de diffraction. Dans certain cas, les théories vectorielles rigoureuses (rigorous coupled-wave theory "RCWT") présentent des avantages importantes car elles peuvent être remplacées par une théorie approchée utilisant une implémentation numérique moins complexe, voire une simple formule analytique.^[163-165] Plusieurs auteurs ont travaillé et simplifié ses équations en utilisant différentes approximations permettant l'obtention de solutions analytiques.^[150]

Le *Schéma D.1.4* montre la corrélation entre diverses théories des réseaux de diffraction planaires en termes d'approximations fondamentales.

La théorie de transmittance est l'une des théories approximatives et sera étudiée dans la suite de ce chapitre.^[150,166]

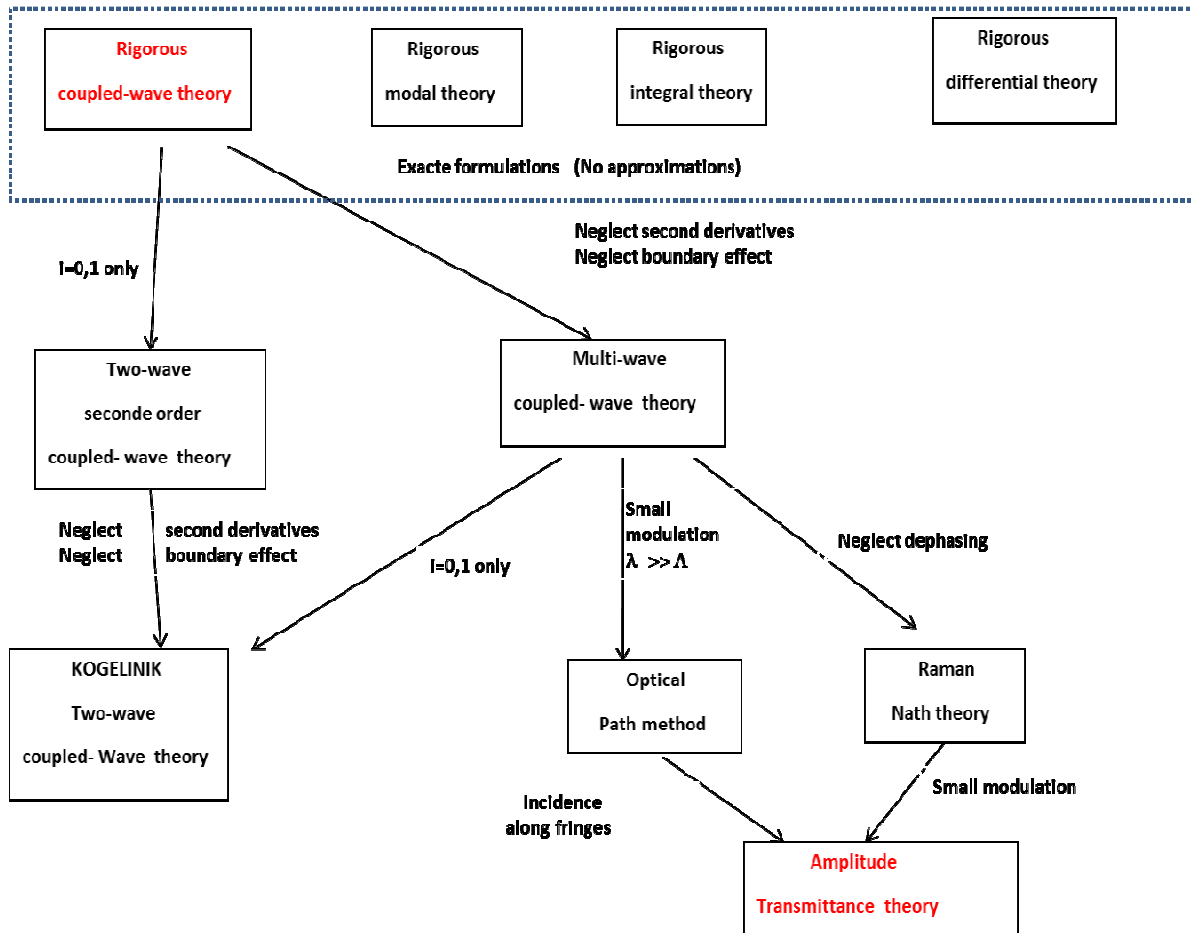


Schéma D.1.4 : Corrélation entre les différentes théories de réseau de diffraction en termes d'approximations fondamentales.

D.1.4.2. Théorie de transmittance

D.1.4.2.1. Approximations

La théorie de transmittance est dérivée des équations de Maxwell. Elle est basée sur deux approximations : l'approximation couches minces et l'approximation scalaire.

1) Approximation scalaire

Cette approche traite la propagation de la lumière comme un phénomène scalaire et par conséquent néglige sa nature électromagnétique. Dans le cas de l'approche scalaire, seule la composante transversale du champ électrique ou magnétique est considérée. Ce traitement néglige

le fait que les champs électrique et magnétique sont couplés par les équations de Maxwell.^[167] Par conséquent, la transmittance est indépendante de la polarisation. Ainsi cette approximation est suffisante sous deux conditions :

- ✓ Si la taille de l'objet diffractant (la période) est grande comparée à la longueur d'onde de la lumière incidente ($\Lambda \gg \lambda$).
- ✓ Si la distance d'observation des figures de diffraction est suffisamment grande.

2) Approximation de couches minces

Dans cette approche, la région du réseau est supposée infiniment fine ($d \rightarrow 0$) et la fonction de transmission $T(x, y)$ est indépendante de l'angle d'incidence (θ_{in}). Le réseau est considéré mince lorsque la lumière incidente sur ce réseau à (x, y) en $\mathbf{z} = -\mathbf{d}$ est approximativement la même que la lumière sortante à (x, y) en $z = 0$. Le facteur Φ' , donné par l'équation suivante, permet de distinguer les réseaux « minces » et « épais ».

$$\Phi' = 2\pi\lambda d/n_0\Lambda^2 \cos\theta_{in}$$

Où λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, d est l'épaisseur du réseau, n_0 est l'indice de réfraction du réseau, Λ est la période du réseau et θ_{in} est l'angle de la lumière incidente à l'intérieur du milieu. Le réseau est considéré mince pour $\Phi' \ll 1$ ou est épais pour $\Phi' \gg 1$.

D.1.4.2.2. Fonction de transmission

La fonction de transmission consiste à déterminer le comportement d'une onde électromagnétique lorsque celle-ci traverse un réseau de diffraction ou plus exactement la fraction de l'énergie incidente (ou de l'efficacité diffractée) distribués dans les différents ordres de diffraction. Ceci est accompli par la définition d'une fonction de transmission pour un réseau.^[168]

La *figure D.1.4.1* montre une onde plane incidente $V_0(x, y, z) = A \exp(j\frac{2\pi}{\lambda}(\alpha_{in}x + \beta_{in}y + \gamma_{in}z))$ sur un réseau arbitraire à $\mathbf{z} = -\mathbf{d}$. α_{in} , β_{in} et γ_{in} sont les cosinus directeurs de la direction de propagation de l'onde incidente.

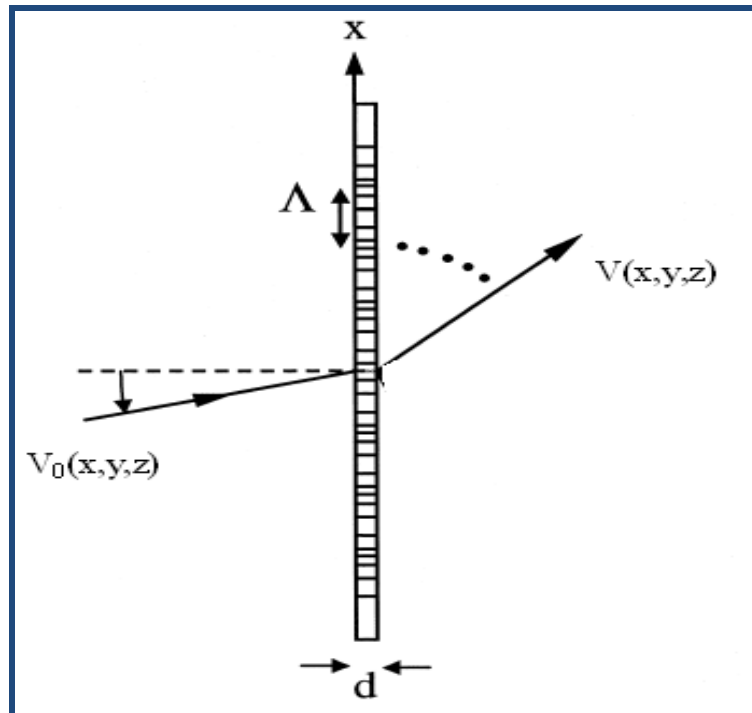


Figure D.1.4.1: Onde incidente sur une structure arbitraire du réseau.

La fonction de transmission $T(x, y)$ de réseau est donnée par:

$$T(x, y) = \frac{V(x, y, 0)}{V_0(x, y, 0)} \quad \text{D.2}$$

Où $V(x, y, z) = A \exp(j \frac{2\pi}{\lambda} (\alpha x + \beta y + \gamma z))$ et α , β et γ sont les cosinus directeurs de la direction de propagation de l'onde diffractée.

La fonction de transmission qui correspond à un réseau mixte (qui modifie à la fois l'amplitude et la phase de l'onde incidente) est donnée par :

$$T(x, y) = |T(x, y)| \exp[j\varnothing(x, y)] \quad \text{D.3}$$

Où $|T(x, y)|$ et $\varnothing(x, y)$ sont respectivement les modulations de l'amplitude et de la phase.

Dans ce manuscrit, nous considérons seulement les réseaux avec une surface en relief donnant une variation de phase sur une onde incidente, c'est à dire $|T(x, y)| = 1$.

La conséquence de validité de l'approximation des couches minces d'un réseau est que la variation de la phase à travers certains points sur le réseau en relief (pour un indice de substrat donné et le milieu environnant donné) est directement proportionnelle à la profondeur en ce point. Cependant, le profil de la surface en relief ou la profondeur de phase du réseau est fonction de la position $d(x, y)$ et détermine la modulation de phase $\Phi(x, y)$ ou, de manière équivalente, la fonction exponentielle de transmission $j\Phi(x, y)$ du réseau.

D.1.4.2.3. Relation entre l'épaisseur $d(x, y)$ et la variation de phase $\Phi(x, y)$

La *figure D.1.5.2* montre une unité d'onde incidente normale à la surface du réseau $U_{in}(x, y, z) = \exp(-jkz)$, où $k = 2\pi/\lambda$ (k est le vecteur d'onde).

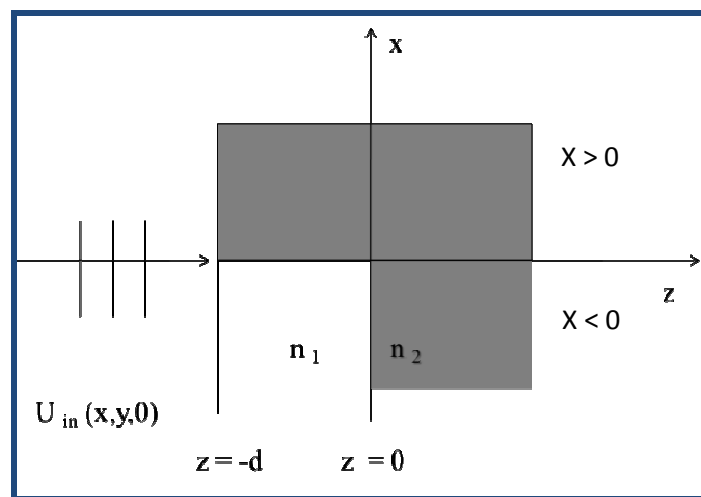


Figure D.1.4.2 : Une onde incidente normale à la surface d'un réseau en relief

La fonction de transmission est indépendante de l'angle d'incidence d'un réseau mince. Par conséquent, les traitements présentés ici supposent que les approximations soient validées. L'élément de phase est supposé dans la direction x et y . n_1 et n_2 sont les indices de réfraction du matériau et du milieu environnant (dans notre cas c'est l'air avec un indice de réfraction $n_1 = 1$) respectivement.

Le but est de trouver la fonction de phase, $\Phi(x, y)$. Pour cela, nous devons choisir d'abord le plan de référence $z = -d$ où la phase du champ incident $\Phi_{in}(x, y)$ et la phase du champ transmis Φ_t sont égales à zéro. Ensuite, nous considérons indépendamment les régions $x > 0$ et $x < 0$. Le déphasage à travers chacune de ces régions est proportionnel à la hauteur. Cependant, pour $x > 0$, la phase de l'onde transmise $\Phi_t(x > 0, y, 0)$ est donnée par :

$$\Phi_t(x > 0, y, 0) = -\frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \quad \text{D.4}$$

D'où, pour $x < 0$, $\Phi_t(x < 0, y, 0)$ est donnée par :

$$\Phi_t(x < 0, y, 0) = -\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \quad \text{D.5}$$

De même, la phase de l'onde incidente en l'absence du réseau ($n_2 = 0$) se trouve à :

$$\Phi_{in}(x, y, 0) = -\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \quad \text{D.6}$$

Quel que soit x qui est la différence entre l'équation (D.5) et (D.7), la fonction de phase du réseau $\Phi(x, y)$ est donnée par :

$$\Phi(x, y) = -\frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_2) d, x > 0$$

$$0, \quad x < 0 \quad \text{D.7}$$

L'épaisseur d est en général une fonction compliquée de la position. Par conséquent, l'équation (D.7) se généralise en l'équation (D.8) où le profil du réseau $d(x, y)$ est supposé connu :

$$\Phi(x, y) = -\frac{2\pi}{\lambda} (n_1 - n_2) d(x, y) \quad \text{D.8}$$

Un réseau de diffraction est défini comme une structure introduisant une modulation périodique de l'amplitude et / ou de phase de distribution d'une onde incidente. Cela est exprimé en termes de fonction de transmission du réseau $T(x) = T(x + \Lambda)$.

La transmittance de réseau est exprimée comme :

$$T(x) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \delta(x - m\Lambda) * t(x) \quad \text{D.9}$$

Où « * » désigne le produit de convolution ; $t(x)$ est la fonction de transmission de réseau du motif élémentaire de période Λ .

La combinaison entre (D.3) et (D.9) donne :

$$t(x) = \exp\left(-j\frac{2\pi\Delta n d}{\lambda}\right) \quad \text{D.10}$$

Où $\Delta n = n_1 - n_2$

La fonction de transmittance est périodique et donc peut être également exprimée en termes d'amplitudes d'ondes de diffraction sous la forme de série de Fourier :

$$t(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} S_m(z) \exp(jm\frac{x}{\Lambda}) \quad \text{D.11}$$

L'amplitude d'onde S_m est le coefficient de Fourier donné par :

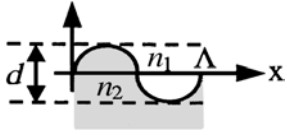
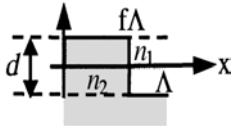
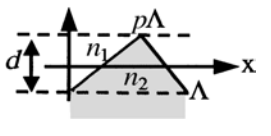
$$S = \frac{1}{\Lambda} \int_0^{\Lambda} t(x) \exp\left(-jm\frac{x}{\Lambda}\right) dx \quad \text{D.12}$$

Où l'efficacité de la diffraction est donné par

$$\eta_m = S_m^2 \quad \text{D.13}$$

Les résultats correspondant à l'efficacité de diffraction ainsi que les expressions analytiques sont regroupés dans les **tableaux D.1** et **D.2** (*annexe D.1*) pour des réseaux avec une surface en relief et des réseaux planaires, respectivement. L'efficacité de diffraction dépend fortement de la forme et de la modulation du réseau. Nous remarquons également que les réseaux blazés en particulier, planaires ou à surface en relief (échelette), peuvent transférer totalement l'énergie incidente à un ordre de diffraction.

Tableau D.1 : Expressions de l'efficacité diffractée obtenus à partir de la théorie de transmittance pour les réseaux de phase à surface en relief

profile du réseau	Efficacités η_m	η_{max}
Sinusoïdale 	$I_m^2(g)$	33,8 %
Rectangulaire $0 < f < 1$ (notre cas) 	$1 - 4f(1 - f)\sin^2(g) \quad m = 0$ $\left[\frac{2\sin(m\pi f)\sin(g)}{m\pi} \right]^2 \quad m \neq 0$	40,5 %
Triangulaire $0 < p < 1$ 	$p^2 \quad m = -\pi p/g$ $(1 - p)^2 \quad m = \pi(1 - p)/g$ $\left[\frac{g\sin(g + m\pi p)}{g + m\pi p\{g - m\pi(1 - p)\}} \right]^2$	100 %

Où p et f correspond au facteur de remplissage défini comme une fraction de la période du réseau occupée par le matériau **et** $g = \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda_0}$.

Le paramètre discuté ultérieurement (efficacité diffractée) est également défini pour un ordre donné comme un rapport de l'intensité diffractée de l'ordre supérieur sur l'intensité incidente. [139]

$$\eta_m = \frac{I_m}{I_{m0}} \approx \frac{I_m}{\sum_{-\infty}^{+\infty} I_m}$$

Où I_m : Intensité de la lumière diffractée (de l'ordre m) ; I_{in} : Intensité de la lumière incidente qui peut être assimilée (en bonne approximation) à la somme de l'intensité des ordres diffractés observés et celle de l'ordre zéro. Cela conduit à minimiser les erreurs même si les contributions

des ordres non détectés sont négligées. Cette lacune est largement compensée. En effet, ce type de normalisation s'affranchit des diverses erreurs de mesure (dérives, fluctuations, etc.), mais aussi de la réflexion, de la diffraction et des pertes de dispersion qui sont également intrinsèquement corrigées.

D.2. Réseaux à transition de spin réalisés à partir du complexe de $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

D.2.1. Préparation des réseaux du complexe $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

Nous avons été amenés à choisir les méthodes de lithographie douce et notamment le micro moulage assisté par un solvant (SAMIM) ^[169] pour préparer des réseaux du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ en raison des problèmes rencontrés lors de l'étape de « lift-off » des résines disponibles (problèmes dus à la solubilité de ces dernières dans la solution de notre complexe). De plus, cette méthode présente des avantages en termes de coût et de rapidité de fabrication des timbres utilisés. Cette fabrication a été faite dans une salle blanche, en collaboration avec le LAAS-CNRS, en particulier avec l'aide de Christophe Thibault.

D.2.1.1. Fabrication du timbre en PDMS

a) Fabrication des moules

La première pièce à réaliser est le moule. Les moules sont majoritairement fabriqués à partir de plaques de silicium. Une couche de résine est étalée sur la plaque de silicium. Selon la résolution souhaitée, micrométrique ou nanométrique, la photolithographie ou la lithographie électronique sont respectivement utilisées pour insoler la résine. Après la révélation, une gravure est réalisée : elle consiste à conserver toutes les zones qui sont protégées par la résine et à éliminer les autres jusqu'à une certaine profondeur. La gravure doit être précise (bonne résolution), sélective (seule la couche supportant la résine sera attaquée) et directive (pas de gravure latérale en dessous

de la couche de la résine). Cette technique peut être faite par deux voies : la voie humide et la voie sèche. La voie sèche a été privilégiée dans notre cas car cette dernière présente l'avantage d'offrir de l'anisotropie (verticalité) sur les flancs contrairement à la gravure humide qui est plutôt isotrope (avec pente). La *figure D.2.2.1* nous montre un exemple de moule réalisé par photolithographie et gravure par plasma du silicium.

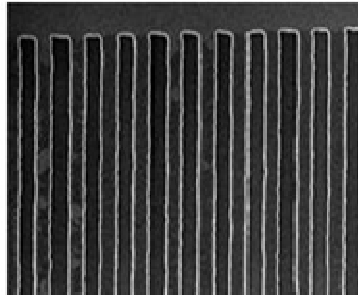


Figure D.2.1.1 : Image MEB d'un moule de silicium de périodicité $5\ \mu\text{m}$ et de facteur de remplissage de 0,5.

Après cette étape, la surface du moule est traitée par un plasma oxygène (typiquement 5 minutes à 400 W), ceci sert :

- au nettoyage de la structure (après la gravure, des résidus indésirables sont présents sur toutes les surfaces de la structure).
- à activer la surface du moule de silicium pour permettre une meilleure fixation des silanes à sa surface dans le but de former des groupements silanols (Si-OH).

Le moule ne peut pas être utilisé directement après sa fabrication pour réticuler un timbre en PDMS. Le moule doit être d'abord enduit d'un antiadhésif (molécules déposées à la surface du moule) pour le protéger, augmenter sa durée de vie (plusieurs utilisations) et pour faciliter le démoulage des structures du timbre sans les abîmer. Nous avons utilisé un traitement de salinisation avec l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Les molécules d'OTS se fixent de manière covalente sur les groupements Si-OH formés lors du traitement par plasma d'oxygène (*Figure D.2.1.2*). L'OTS possède une chaîne carbonée non saturée et inerte. Par conséquent, aucune liaison chimique ne peut se faire entre le moule traité avec l'OTS et le PDMS.

Le traitement se fait comme suit : le moule est immergé dans un mélange de trichloréthylène et d'OTS pendant 5 minutes sous une atmosphère d'azote. Il est ensuite rincé abondamment avec de l'eau distillée pour éviter les traces de séchage et de dépôt d'agrégats d'OTS.

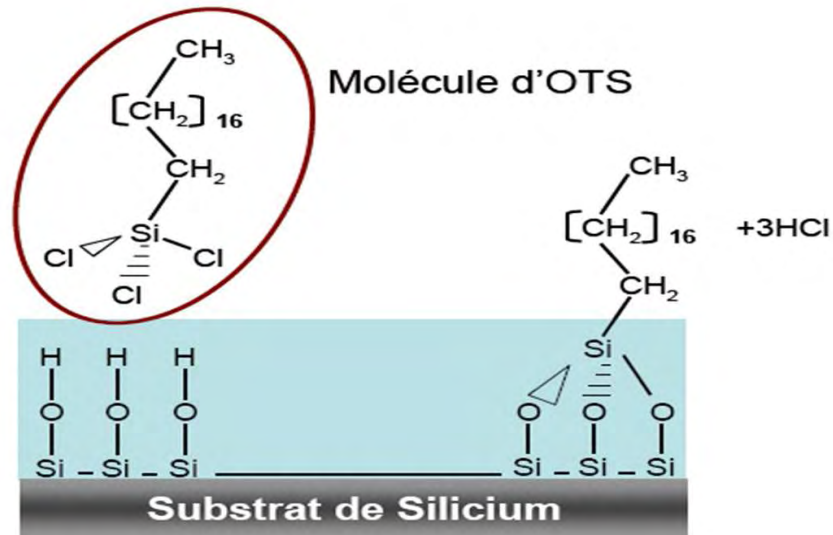


Figure D.2.1.2 : Silanisation d'un substrat de silicium par une molécule d'OTS.

b) Timbre de PDMS « Polydiméthylsiloxane »

D'abord, on prépare un mélange qui contient l'oligomère PDMS et un agent de réticulation qui est formé de deux composés : un catalyseur au platine et un oligomère hydrogéné (*Figure D.2.1.3*).

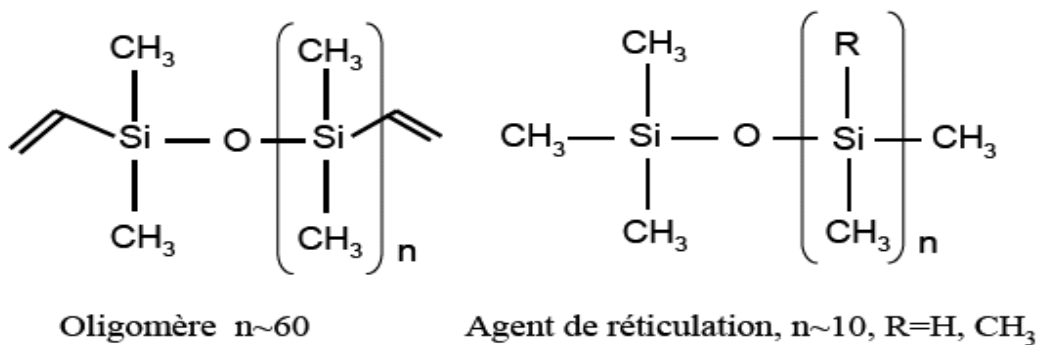


Figure D.2.1.3 : Schéma de l'oligomère PDMS et de l'agent de réticulation

Lorsque les deux composés sont mélangés, la réticulation par l'hydrosilylation est activée thermiquement.^[170] Elle permet la formation de liaisons covalentes entre les groupes hydrosilanes (Si-H) du polymère contenu dans l'agent de réticulation et les chaînes carbonées non saturées grâce à la présence du catalyseur au platine. Cette réaction conduit à la formation d'un réseau réticulé de chaînes polysilanes (*Figure D.2.1.4*) qui donne au PDMS ces propriétés élastomères.

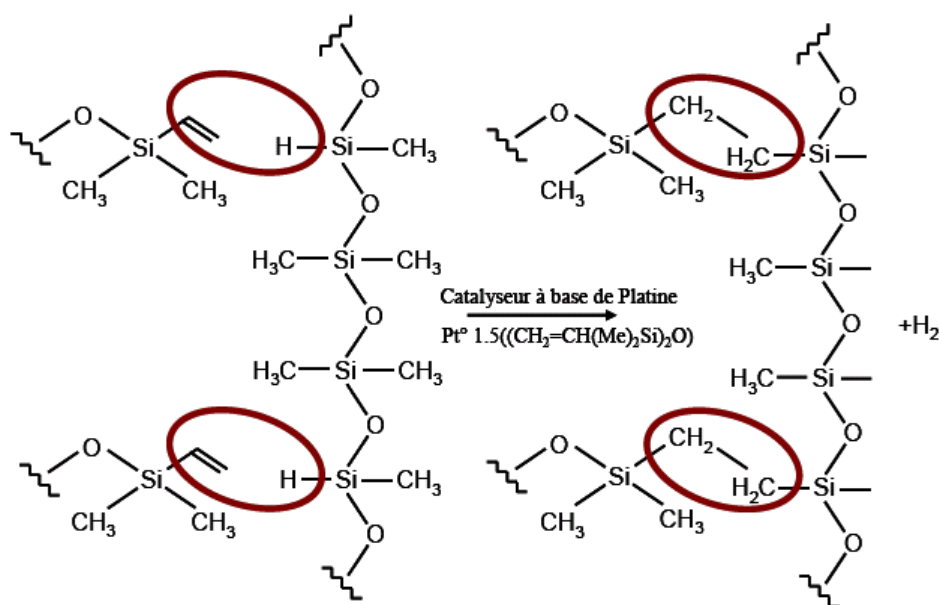


Figure D.2.1.4 : Représentation schématique de la formation de ponts réticulés entre les différentes chaînes de polymères du PDMS

La dernière étape pour obtenir le timbre est le moulage. Elle consiste à verser le mélange précédent sur le moule et le mettre sous vide afin de chasser les bulles d'air formées à la surface du moule. Ce dernier est ensuite mis à l'étuve à 200 °C pendant une heure afin d'obtenir un timbre avec les motifs souhaités. Dans notre cas, les motifs sont des lignes et des carrés, de différentes périodicités et ayant un facteur de remplissage de 0,5 avec une profondeur de 150 nm.

D.2.1.2. Préparation de la solution du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

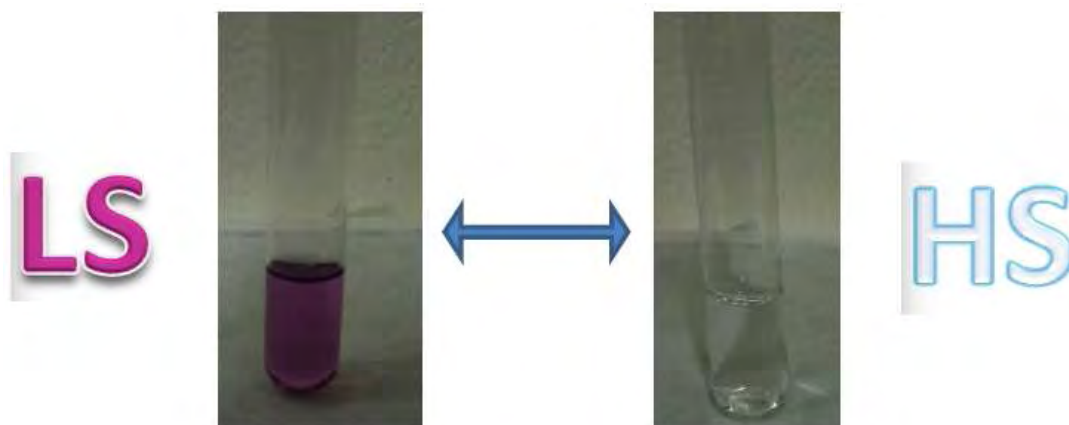
a) Synthèse du ligand 4-heptyl-1,2,4-triazole (hptrz)

Le ligand 4-heptyl-1,2,4-triazole (hptrz) a été synthétisé par réaction avec du N-formylhydrazine, du triéthylorthoformate et du 1-heptylamine selon la référence.^[171] Un reflux de formylhydrazine avec 20% d'excès de triéthylorthoformate a été réalisé pendant 4 heures. Après refroidissement, l'heptylamine est rajoutée et le mélange est mis à reflux pendant 10 heures. Après distillation, une huile jaunâtre est obtenue.

b) Préparation de la solution $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

Le tosylate de fer (II) hexahydraté est synthétisé par réaction de l'acide p-toluenesulphonique sur le fer à l'état métallique selon la référence.^[171] La solution de

[Fe(hptrz)₃](OTs)₂ est préparée par mélange du tosylate de fer(II) hexahydraté (30 mg, 0,06 mmol, 1eq), d'acide p-toluenesulphonique (4 mg, 0,02 mmol) et de 4-heptyl-1,2,4-triazole (60 mg, 0,36 mmol, 2 eq) dans du CHCl₃ (4 ml). Cette solution formée d'oligomères à courtes chaînes reste stable quelques heures (voir photo ci-dessous).



D.2.1.3. Micro moulage assisté par le solvant (SAMIM)

Le principe de la méthode est illustré sur la *figure D.2.1.5*. Le substrat de quartz est d'abord nettoyé avec une solution d'éthanol absolu dans un bain à ultrasons, puis est séché avec un flux d'azote. Une goutte d'environ 10 μ l de la solution du complexe de fer 2 fois dilué dans le chloroforme est déposée sur un substrat de verre, puis le timbre en PDMS est déposé dessus. Les canaux du timbre se remplissent par capillarité. Le système est ensuite chauffé à 70 °C pendant une minute pour évaporer le solvant et activer la polymérisation du complexe de fer. Le timbre est finalement retiré suite à l'évaporation de la solution. Nous obtenons un réseau ayant une épaisseur bien définie. Le contrôle de l'épaisseur peut être réalisé par la variation de la concentration du complexe ou de l'épaisseur du motif dans le timbre en PDMS. La taille latérale du réseau de ligne est limitée principalement par le processus de lithographie employé pour fabriquer le timbre de silicium : photolithographie $\geq 2 \mu\text{m}$ et e-beam $\geq 100 \text{ nm}$.

La *figure D.2.1.6* montre le profil et les paramètres caractéristiques d'un réseau (l'indice du matériau (n_1) et du milieu environnant (n_2), l'épaisseur (d), la période (Λ) et le facteur de remplissage (f)).

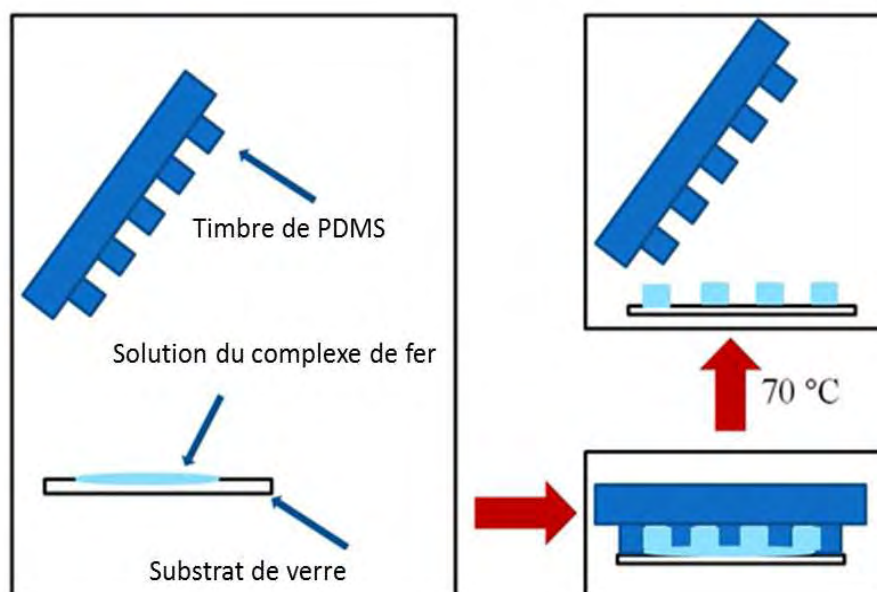


Figure D.2.1.5: Principe de micro moulage assisté par le solvant (SAMIM)

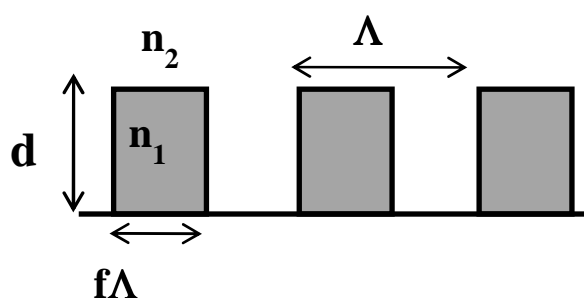


Figure D.2.1.6: Profil et les paramètres qui caractérisent d'un réseau rectangulaire : indice de réfraction du réseau n_1 , indice du milieu environnant n_2 , la période Λ , l'épaisseur d et le facteur de remplissage f

D.2.2. Caractérisation des réseaux de motif du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

D.2.2.1. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

Une étude par microscopie AFM (appareil Nanoscope IIIA) a été effectuée à température ambiante en mode "tapping" sur des réseaux de motifs du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ de différentes épaisseurs et périodicités.

La *figure D.2.2.1* montre l'image AFM d'un réseau de $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ obtenu par SAMIM avec un timbre présentant les caractéristiques suivantes : rectangulaires (lignes), de périodicité $10 \mu\text{m}$, un facteur de remplissage de 0,5 et une profondeur de 150 nm. La *figure D.2.2.1* montre également le profil et l'histogramme de la distribution de la hauteur du réseau.

D'après les analyses issues des images AFM, la largeur de la ligne du réseau est de $4,5 \pm 0,1$ μm avec une période de $10,0 (\pm 0,2)$ μm . Le facteur de remplissage (qui est le rapport entre la largeur de la ligne et de la période) est de 0,45. Ce qui est légèrement inférieur à celui du timbre (0,5). Cette légère variation est due au gonflement du timbre de PDMS lors de son contact avec la solution de chloroforme. La valeur moyenne de l'épaisseur est obtenue en considérant la distance entre les deux pics dans l'histogramme de distribution des hauteurs, sur une surface de 30×30 μm^2 du réseau. L'épaisseur mesurée est de 140 ± 15 nm, ce qui est proche de la profondeur du timbre (150 nm).

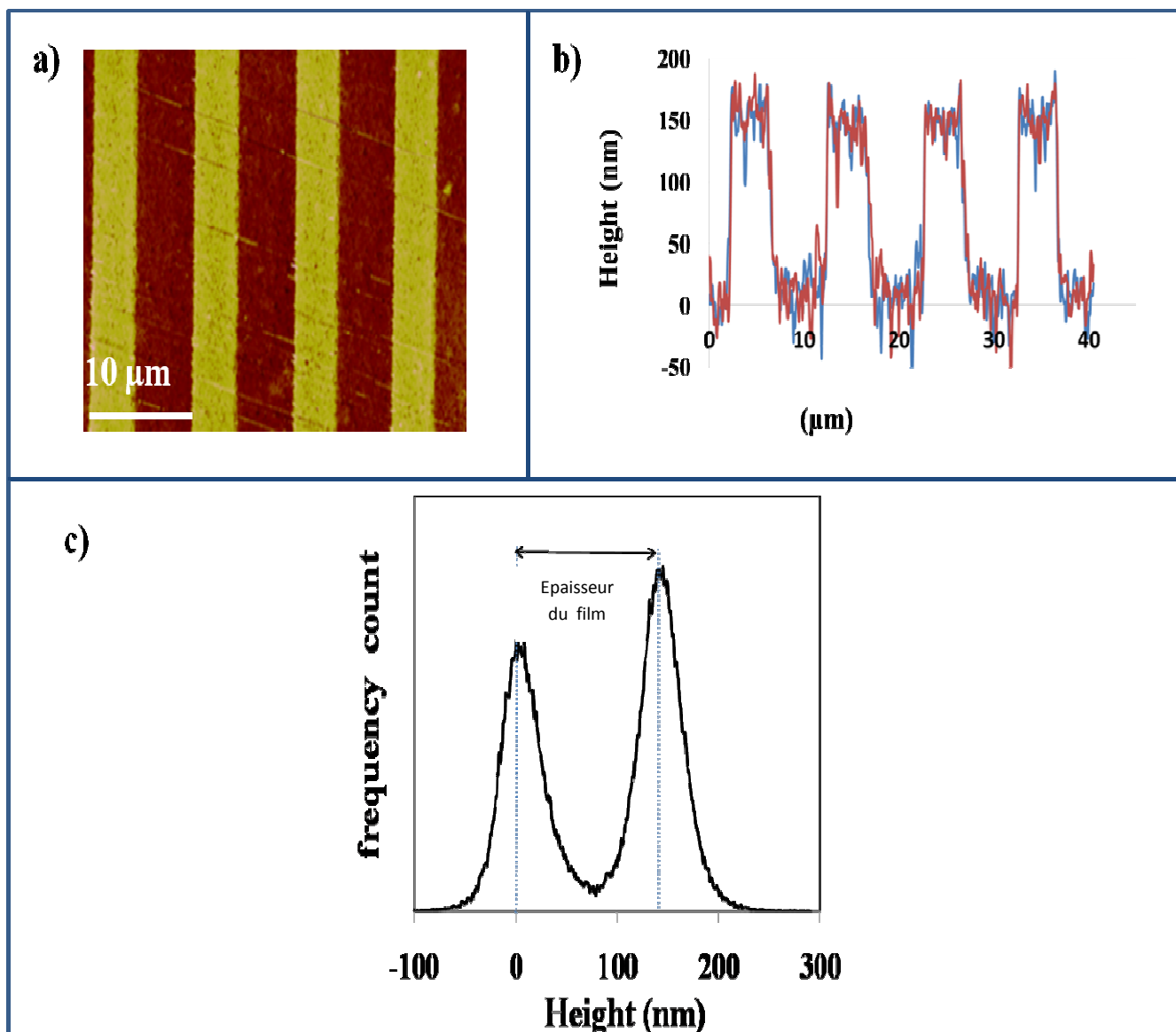
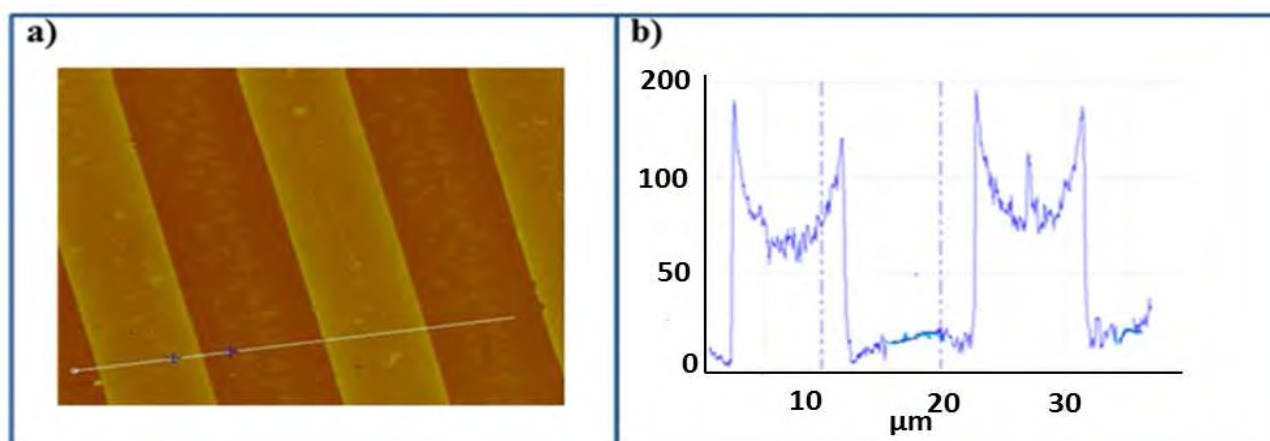


Figure D.2.2.1 : Image AFM (a), profil (b) et histogramme de distribution de la hauteur du réseau du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$ (c)

La *figure D.2.2.2.A* montre l'image AFM (a) d'un réseau de lignes du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$ réalisé avec un timbre similaire, mais possédant une périodicité de 20 μm . Le réseau obtenu possède une période de $20,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ et une largeur de ligne de 9 μm : le facteur de remplissage dans ce cas est également de 0,45. L'épaisseur mesurée est de $100 \pm 30 \text{ nm}$ et est plus importante aux bords des lignes. Cet effet de bord provient de l'effet de capillarité. La *figure D.2.2.2.B* (a et b) montre également l'image AFM et le profil de la hauteur d'un réseau de périodicité 800 nm avec une épaisseur de $55 \pm 10 \text{ nm}$.

A)



B)

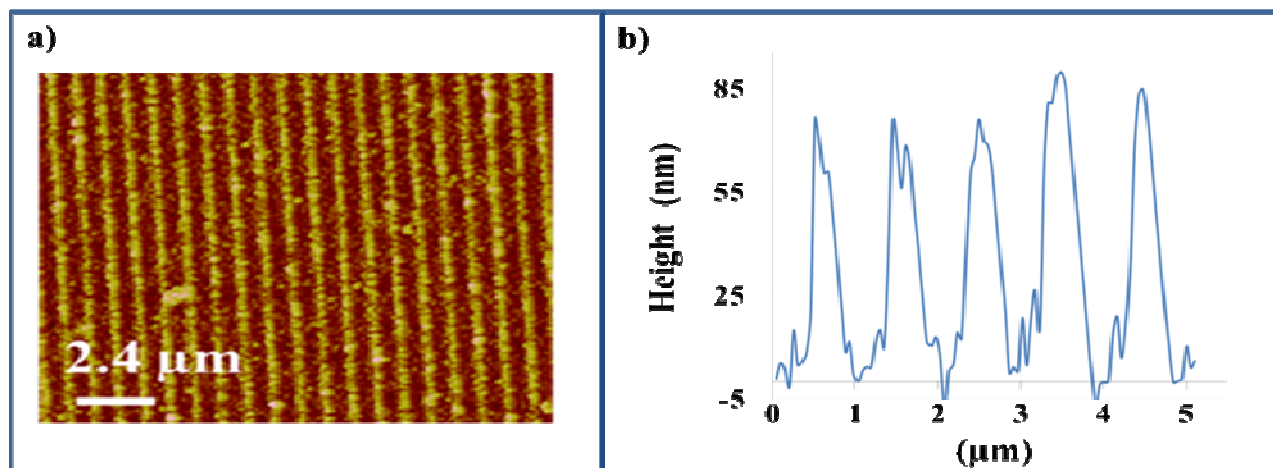


Figure D.2.2.2: Images AFM (a) et profil de la hauteur (b) d'un réseau du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$

de périodicité de 20 μm (A) et 800 nm (B)

Des réseaux à motifs carrés de largeurs 5, 10, 15 et 20 μm ont également été élaborés par la technique décrite précédemment avec la même solution mère. Les images AFM (appareil MV 2000) sont rassemblées sur la *Figure 2.2.3*. Les profils et les histogrammes de la distribution des

hauteurs des dépôts réalisés montrent que les épaisseurs obtenues sont comprises entre 80 et 150 nm.

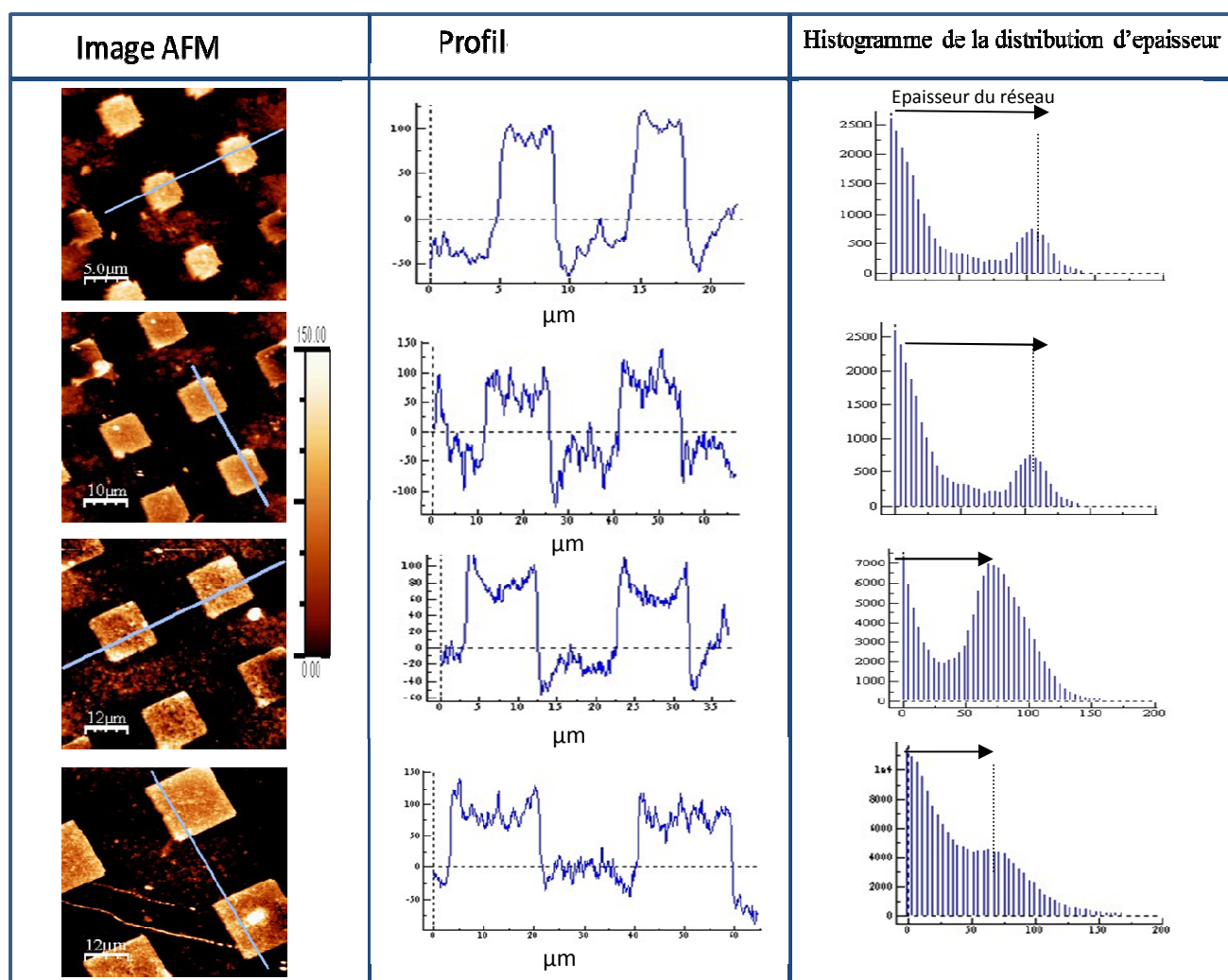


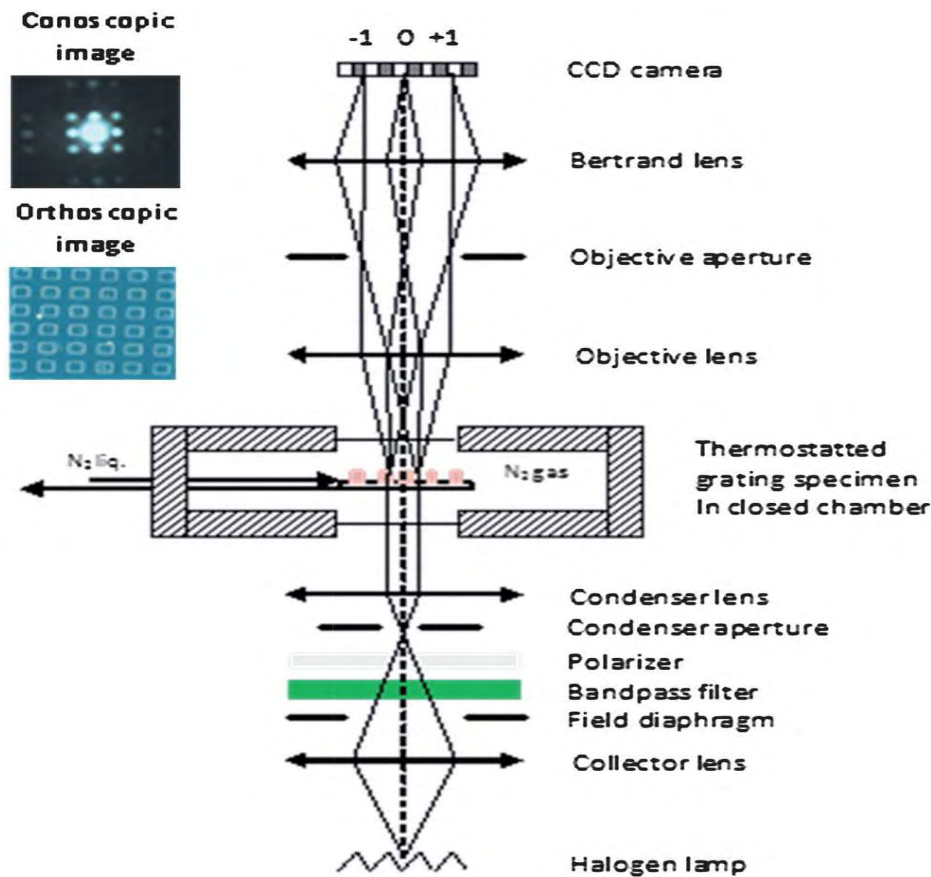
Figure D.2.2.3 : Images AFM, profils et histogrammes de la distribution de la hauteur des réseaux de motifs de différents largeurs du composé $\{[Fe(hptz)_3](OTs)_2\}$

D.2.2.2. Mesures de diffraction optique

Les mesures de diffraction optique sur des réseaux ont été effectuées en mode de transmission à l'aide d'un microscope optique "Olympus_ BX51" (schéma D.2.1).^[172] Selon la théorie d'Abbe^[173], le plan focal image de l'objectif du microscope est le plan de Fourier de l'image. Par conséquent, on peut observer les ordres de diffraction produits par une structure périodique en examinant l'ouverture de l'objectif. La commutation d'une image orthoscopique habituelle (c'est-à-dire la vue directe de l'image focalisée de l'échantillon) à l'observation conoscopique (c'est-à-dire l'observation de l'image formée au plan focal image de l'objectif) se fait

en utilisant une lentille de Bertrand*, qui agit comme un télescope de phase. L'image est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD (Andor Technology iKon-M DU934N-BV).

* La lentille de Bertrand est un dispositif optique utilisé dans l'alignement des différents composants optiques d'un microscope optique. En particulier, elle permet l'observation de l'arrière-plan de l'objectif et de ses plans focaux conjugués.



Schema D.2.1: Schéma représentatif de la mesure de diffraction par le microscope optique. Les photos montrent l'image orthoscopique et l'image conoscopique du réseau

La caméra CCD offre plusieurs possibilités pour améliorer le rapport signal/bruit lors de la mesure :

- ❖ En diminuant la température du détecteur (CCD) : la diminution de la température de la caméra CCD entraîne une diminution du bruit thermique (bruit de fond).
- ❖ Il est intéressant de prendre une référence du bruit de fond de l'image sans envoyer de la lumière à la caméra. Ainsi, la ligne de base donnée par le détecteur pour chaque pixel peut être

retirée de cette dernière acquisition. Cette tâche peut être réalisée automatiquement avec le logiciel ANDOR SOLIS.

❖ Une autre façon de limiter le bruit de mesure est d'utiliser le plus faible taux de lecture de la caméra. Ainsi, la bande passante requise pour la lecture de la caméra CCD est faible et par conséquent le bruit généré par le processus de lecture est minimum. Toutefois, cette technique présente l'inconvénient de rendre le processus d'acquisition très lent. Notre caméra présente trois taux de lectures possibles: 2,5 MHz, 1 MHz et 50 kHz pour lesquelles la plage de temps de lecture de CDD plein cadre "full frame" est de 0,5, 1 et 21 secondes, respectivement. La *figure D.2.2.4* montre un exemple de profils d'images de diffraction obtenus avec les différents taux de lecture. Comme attendu, nous pouvons constater que la diminution du taux de lecture entraîne une diminution du bruit sur les profils, en particulier à 50 kHz.

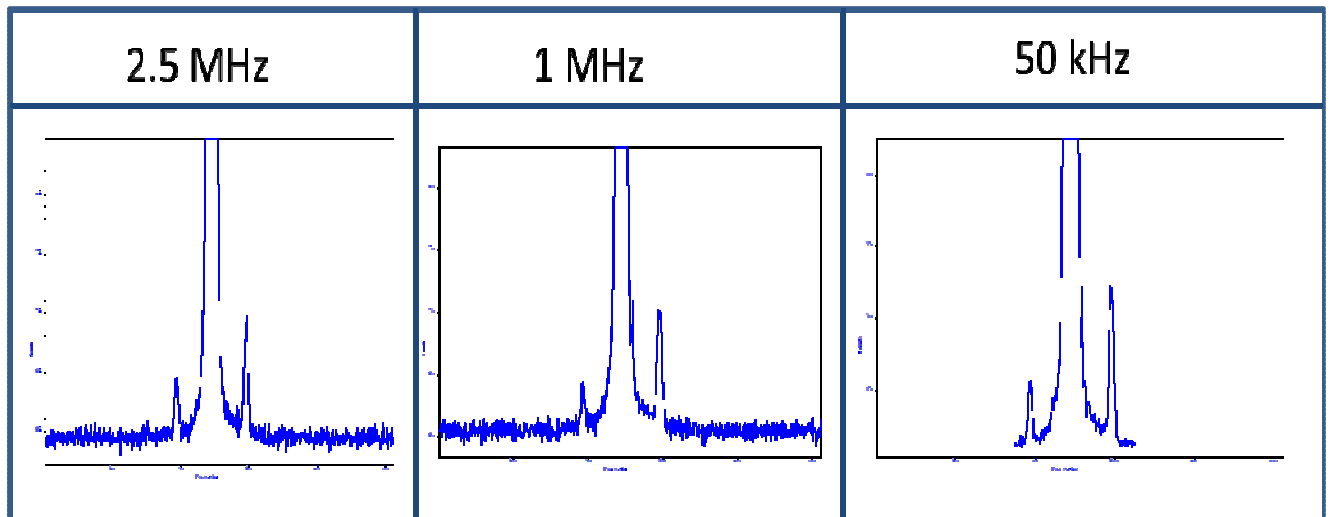


Figure D.2.2.4: Profils des images de diffraction obtenus avec les différents taux de lecture pour un réseau de 5 cycles de dépôt du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$

Le nombre d'ordres d'interférences (m) qui peut être visualisés (autrement dit, des ordres non évanescents) est déterminé par l'équation de réseau :

$$m \geq \frac{NA \Lambda}{\lambda} \quad \text{D.14}$$

Où NA est l'ouverture numérique de l'objectif ($n \sin \phi$), λ est la longueur d'onde de la lumière et Λ est la période du réseau.

L'équation nous montre :

❖ D'une part m augmente avec l'ouverture numérique de l'objectif (NA). Cette remarque est confirmée par un exemple (*figure D.2.2.4*) en changeant l'ouverture numérique de l'objectif avec une structure de $10\ \mu\text{m}$ de période du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$. Le **tableau D.3** donne la période minimale du réseau qui permet de détecter l'ordre 1 pour les différents objectifs pour une longueur d'onde de $400\ \text{nm}$.

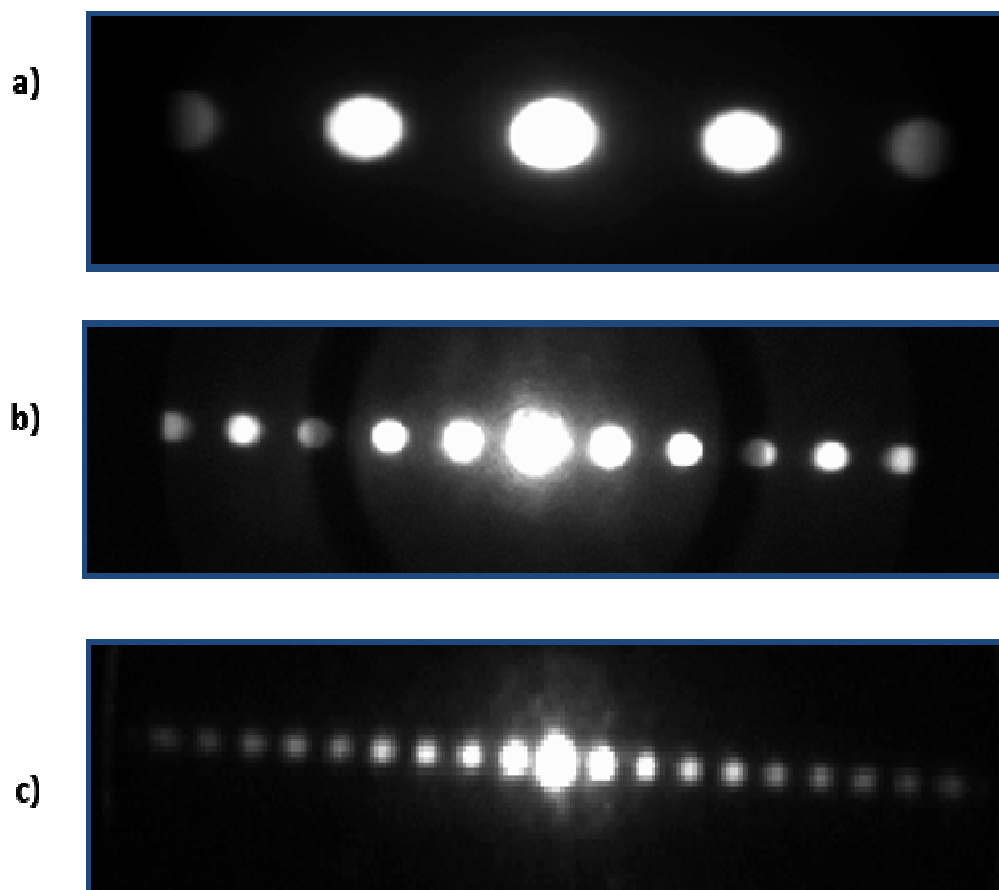


Figure D.2.2.4: Images de diffraction d'un réseau de période $10\ \mu\text{m}$ formées au plan arrière focal de l'objectif X5 ($NA = 0,1$) (a), X10 ($NA = 0,25$) (b) et X50 ($NA = 0,5$) (c).

Tableau D.3: Période minimale du réseau pour la détection de l'ordre 1 pour les différents objectifs à une longueur d'onde de $400\ \text{nm}$.

Objectif	Période minimale du réseau (μm)
X 5	4
X 10	2
X 50	0.8

❖ D'autre part, m augmente en augmentant la période du réseau. Des mesures de diffraction ont été effectuées avec différentes périodes du réseau du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$ et

confirment cet effet. L'augmentation de la période Λ entraîne une diminution de la distance entre les ordres ce qui peut poser des problèmes de résolution (*figure D.2.2.5*).

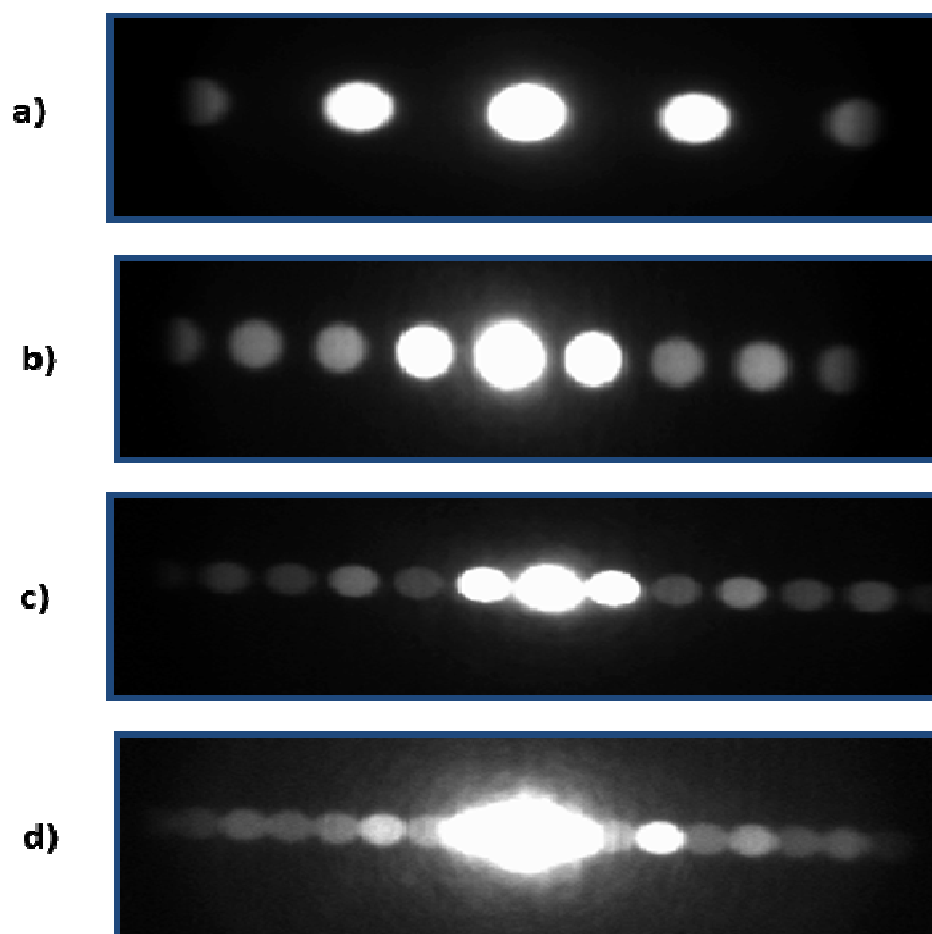


Figure D.2.2.5: Images de diffraction formées au plan arrière focal de l'objectif X5 obtenue avec un réseau de motif du composé $\{[Fe(hptz)_3](OTs)_2\}$ de période de $10 \mu m$ (a) $20 \mu m$ (b) $30 \mu m$ (c) et $40 \mu m$ (d)

Le **tableau D.4** résume les conditions expérimentales optimisées utilisées lors de la mesure de diffraction avec le microscope optique.

Tableau D.4 Conditions expérimentales optimisées utilisées lors de la mesure de diffraction par le microscope optique.

Paramètres opératoires	
Objectif	X5 (NA = 0,1)
Lumière	Lumière blanche (lampe Halogène)
Filtres	Passe bande (700 nm, 650 nm, 540 nm, 500 nm, 390 nm)
Diaphragme d'intensité	Totalement fermé (on travaille avec des angles incidents normaux à l'échantillon ($\theta_{in} = 0$))

Un exemple qui montre une image de diffraction d'un réseau formé de lignes du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ avec une période de $10\ \mu\text{m}$ à travers un objectif d'ouverture $\text{NA} = 0,1$ pour une longueur d'onde λ de $700\ \text{nm}$ est illustré sur la *figure D.2.2.5*. Seul l'ordre zéro et les premiers ordres de diffraction sont observés. La *figure D.2.2.5* montre aussi le profil de la coupe réalisée sur l'image de diffraction tel que le pic le plus intense correspond à l'ordre zéro (la lumière transmise) et les moins intenses correspondent aux ordres supérieurs ± 1 (lumière diffractée). Le dispositif que nous utilisons nous permet de réaliser des mesures en faisant varier la température à l'aide d'un cryostat et en faisant varier la longueur d'onde λ à l'aide de différents filtres. Une platine motorisée permet de repositionner très précisément l'échantillon selon les axes x et y , ce qui est indispensable pour compenser la dilatation thermique du porte échantillon.

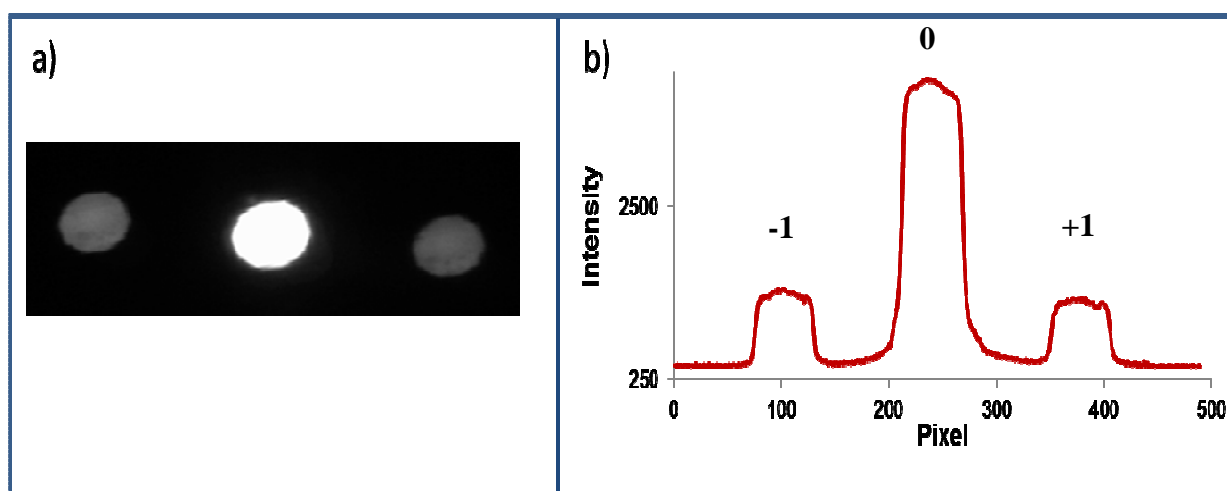


Figure D.2.2.5: a) Image de diffraction d'un réseau de périodicité de $10\ \mu\text{m}$ du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ b) Profil de diffraction d'une coupe faite sur cette image.

La *figure D.2.2.6* montre des images obtenues avec le microscope optique (champ sombre et champ clair) et les images de diffraction obtenues avec l'objectif X5 et un filtre passe bande de $700\ \text{nm}$ pour des réseaux rectangulaires et carrés de différentes périodicités du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$. D'après les images de diffraction, l'augmentation de la période entraîne le rapprochement des ordres et une apparition des ordres supérieurs, ceci dépendant également de l'ouverture de l'objectif.

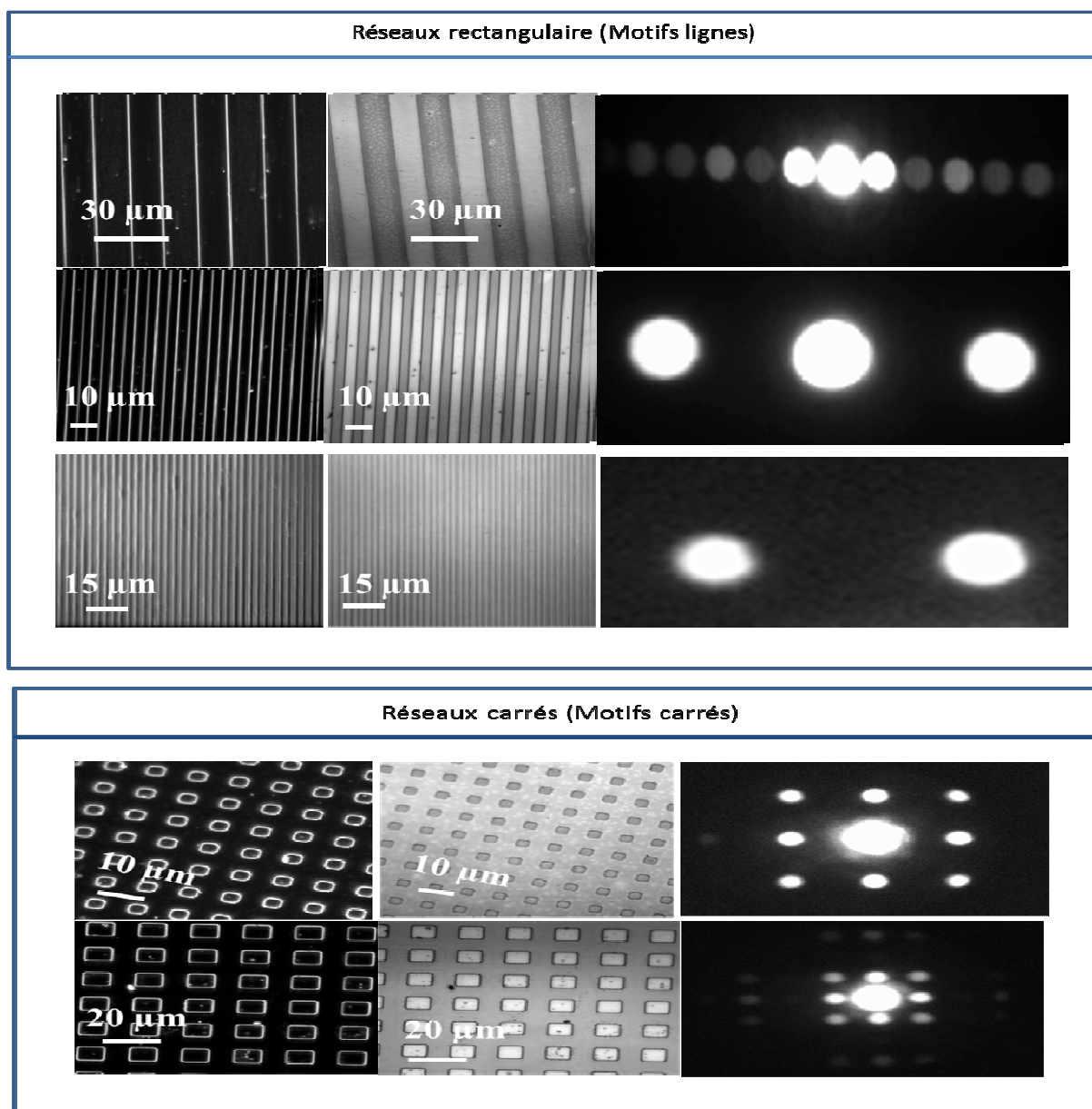


Figure D.2.2.6 : Images en champs sombre et clair pour différents réseaux de lignes et carrés du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ et leurs images de diffraction

Un réseau d'une périodicité de 800 nm a été obtenu et visualisé avec une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la période ($\lambda = 700$ nm) (*figure D.2.2.7 a*). Un seul ordre apparaît et correspond à l'ordre zéro. Dans le cas des réseaux submicroniques ou la période est de l'ordre de la longueur d'onde ou inférieure ($\Lambda \leq \lambda$), il n'y a que l'ordre zéro qui apparaît, les autres ordres sont évanescents. Ce type de réseau se comporte comme une couche fine anisotrope avec la même épaisseur et deux composantes diélectriques. Ces composantes correspondant aux polarisations parallèle TM et perpendiculaire TE, sont caractérisées par leur biréfringence qui est la différence de phase entre les polarisations TE et TM (*figure D.2.2.7.b*).^[174] Par la combinaison des effets de la double réfraction et de la diffraction, un nouveau type de dispositif de polarisation est obtenu

d'une surface biréfringente avec des surfaces en reliefs. Ce dispositif peut séparer un faisceau lumineux incident en deux faisceaux polarisés avec un taux d'extinction élevé et un grand angle de division du faisceau.

Lors de notre travail, nous nous sommes intéressés à ce type de réseau pour mesurer la biréfringence dans les deux états hauts spin et bas spin. Ces mesures sont en cours.

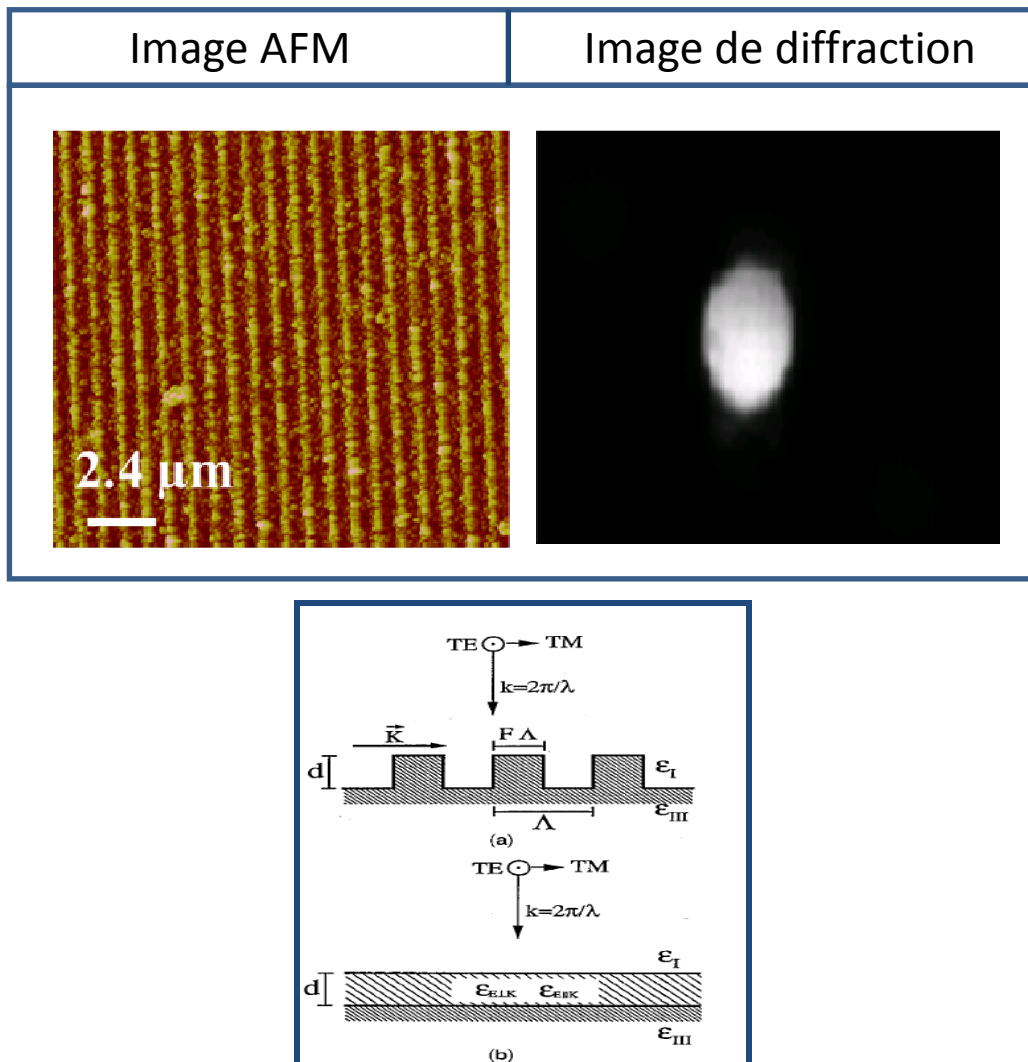


Figure D.2.2.7 : a) Images AFM et de diffraction pour un réseau de période 800 nm du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$
 b) réseau rectangulaire "submicronique" à surface en relief et son équivalent en couche mince

D.2.3. Détection de la transition de spin par diffraction optique

Le changement d'état de spin d'un matériau à transition de spin (SCO) peut s'effectuer aisément par la variation de la température de l'échantillon. Les mesures en température de

l'efficacité diffractée, η_m ont été effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant un cryostat (Linkam_THMS 600). Pendant l'expérience, la température varie à une vitesse de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Le microscope utilisé permet de travailler à différentes températures car les dérives thermiques de l'échantillon sont compensées en mode orthoscopique en utilisant le positionnement XYZ de la platine du microscope.

L'évolution thermique des intensités de l'ordre zéro et du premier ordre de diffraction, obtenues avec un filtre de 700 nm lors de la descente et de la montée en température entre 275 et 355 K, est représentée pour un réseau de lignes d'une périodicité de $100 \mu\text{m}$ du composé $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3(\text{OTs})_2\}$ sur la **figure D.2.3.1**. On remarque clairement la diminution des intensités du premier ordre tandis que l'intensité de l'ordre zéro augmente très légèrement. La variation de l'intensité de l'ordre zéro est très faible en comparaison de celles des ordres supérieurs. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation de réseaux purement phasiques (l'effet de l'absorption est négligeable) : on ne tient compte que de la variation de la partie réelle de l'indice.

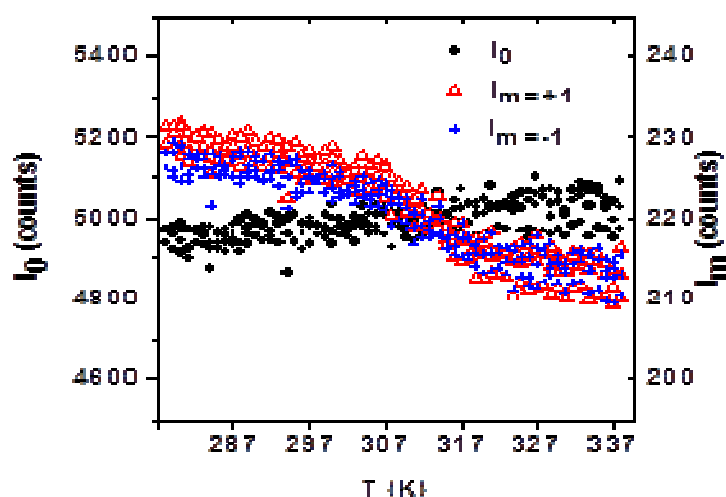


Figure D.2.3.1. Dépendance thermique de l'intensité diffractée à l'ordre zéro et aux premiers ordres d'un réseau de $10 \mu\text{m}$ de période du composé $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3(\text{OTs})_2\}$

La modulation de la transmission du réseau peut être mesurée à partir de l'intensité de diffraction d'ordre zéro (I_0) à 540 nm. Cette longueur d'onde correspond à la bande d'absorption ${}^1\text{A} \rightarrow {}^1\text{T}$ du complexe dans l'état BS. La variation thermique de $\log(I_0)$ à 540 nm peut être assimilée à la variation thermique de la fraction molaire de BS. Ainsi, nous avons enregistré la variation thermique relative au $\log(I_0)$ du réseau précédent ayant une épaisseur de 140 nm (**Figure D.2.3.2**). Aucune transition n'est visible autour de 312 K ($\log(I_0)$ ne varie presque pas) : le phénomène d'absorption est donc négligeable, ce qui permet de conclure que le réseau étudié a un

comportement purement phasique c'est-à-dire que la partie réelle de l'indice de réfraction est la partie dominante de ce réseau même à 540 nm.

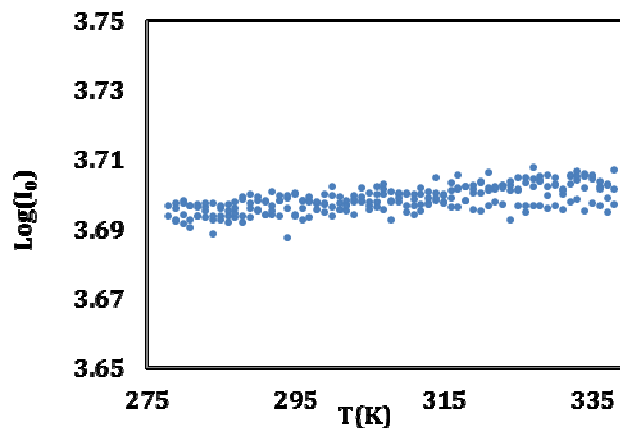


Figure D.2.3.2. Dépendance thermique de $\text{Log}(I_0)$ du réseau de 10 μm de période du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3(\text{OTs})_2]\}$ à 540 nm

La *figure D.2.3.3.* présente l'évolution thermique de l'efficacité diffractée au premier ordre de diffraction lors de la descente et de la montée en température entre 355 et 275 K avec différents filtres ($\lambda = 390, 500, 540$ et 700 nm) pour un réseau de lignes du composé $\{\text{Fe}(\text{hptrz})_3(\text{OTs})_2\}$ avec une période de $100 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 140 nm après 30 minutes de déshydratation à 363 K.

Cette étude nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'efficacité diffractée diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde.
- La variation thermique de l'efficacité diffractée est parfaitement reproductible sur plusieurs cycles thermiques, ce qui implique que la diminution de η_l n'est pas liée à la dégradation et/ou à la déshydratation de l'échantillon.
- La forme globale des courbes relatives à l'évolution thermique de l'efficacité diffractée reflète la contribution de deux phénomènes :
 - ✓ Une variation thermique linéaire de l'efficacité diffractée est observé aux hautes et basses températures. Ceci provient de la dilatation thermique de l'échantillon, qui conduit à la diminution de l'indice de réfraction du matériau. On peut remarquer que les pentes $d\eta_l/dT$ sont différentes pour les basses et hautes températures, ce qui reflète le fait que le coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 1/V [\partial V / \partial T]$) n'est pas le même dans les deux phases HS et BS. Cela a été mis en évidence par la diffraction des rayons X. ^[175]

✓ Un changement abrupt de l'efficacité diffractée autour de 312 K est observé. Ceci est clairement attribué à la transition de spin du matériau.

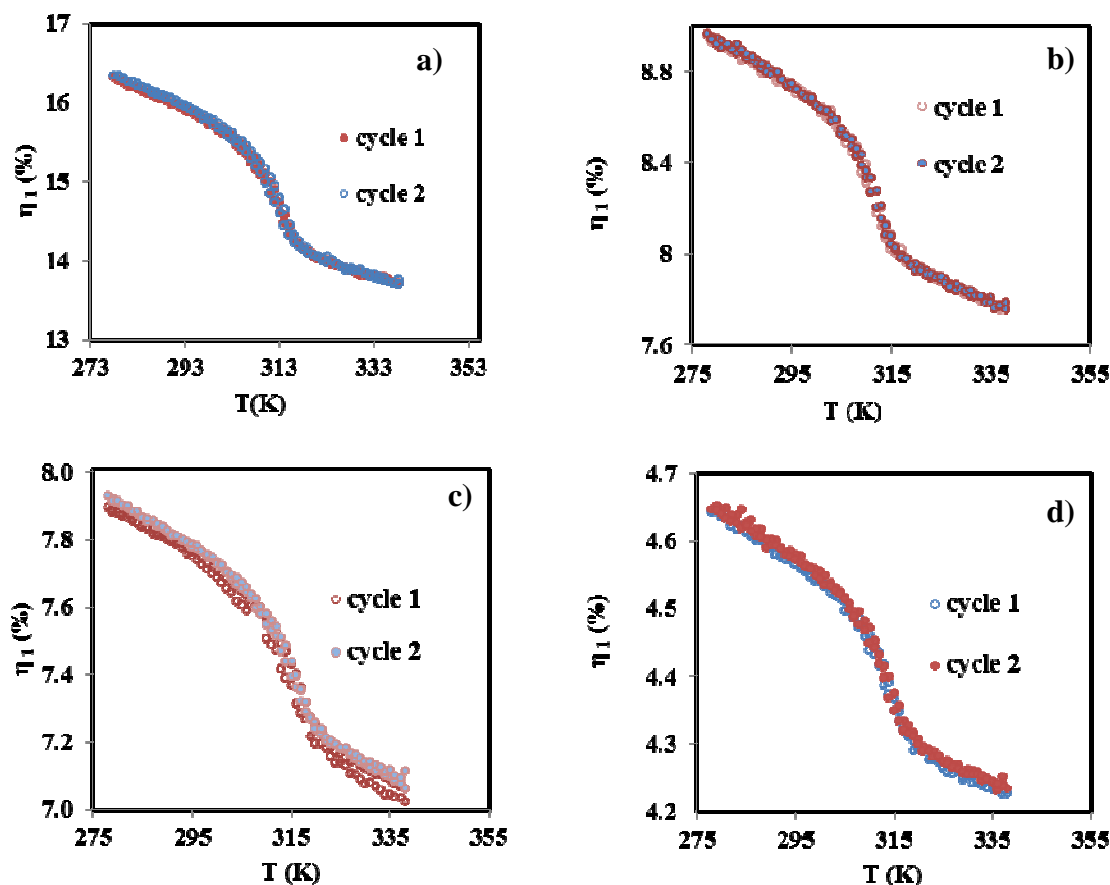


Figure D.2.3.3. Dépendance thermique de l'efficacité diffractée pour un réseau du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ déshydraté ($\Lambda = 100$ μ m, $d = 140$ nm) pour différentes longueurs d'onde. (a) $\lambda = 390$ nm (b) $\lambda = 500$ nm (c) $\lambda = 540$ nm (d) $\lambda = 700$ nm.

Le même réseau a été exposé à l'air pour réadsorber des molécules d'eau. La dépendance en température de l'efficacité diffractée pour différentes longueurs d'onde de ce réseau hydraté est montrée sur la **figure D.2.3.4**.

L'allure générale des courbes est similaire à celle du réseau déshydraté mais avec des différences concernant la température de transition et la largeur du cycle d'hystérésis. Dans le cas du réseau déshydraté, la transition s'effectue sans hystérésis apparente à 312 K tandis que dans le cas de l'échantillon hydraté, la transition s'effectue avec une hystérésis de 15 K centrée à 330 K. D'après les courbes présentées sur les **figures D.2.3.3** et **D.2.3.4**, nous constatons que le comportement de la transition de spin du complexe $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ étudié dépend fortement

du degré d'hydratation. Dans la région de l'hystérésis, les différentes valeurs de η_I à une température donnée lors de la montée et de la descente en température reflètent le changement d'état de spin du réseau, la différence étant $\Delta\eta_I = 0,15$ à $\lambda = 700$ nm.

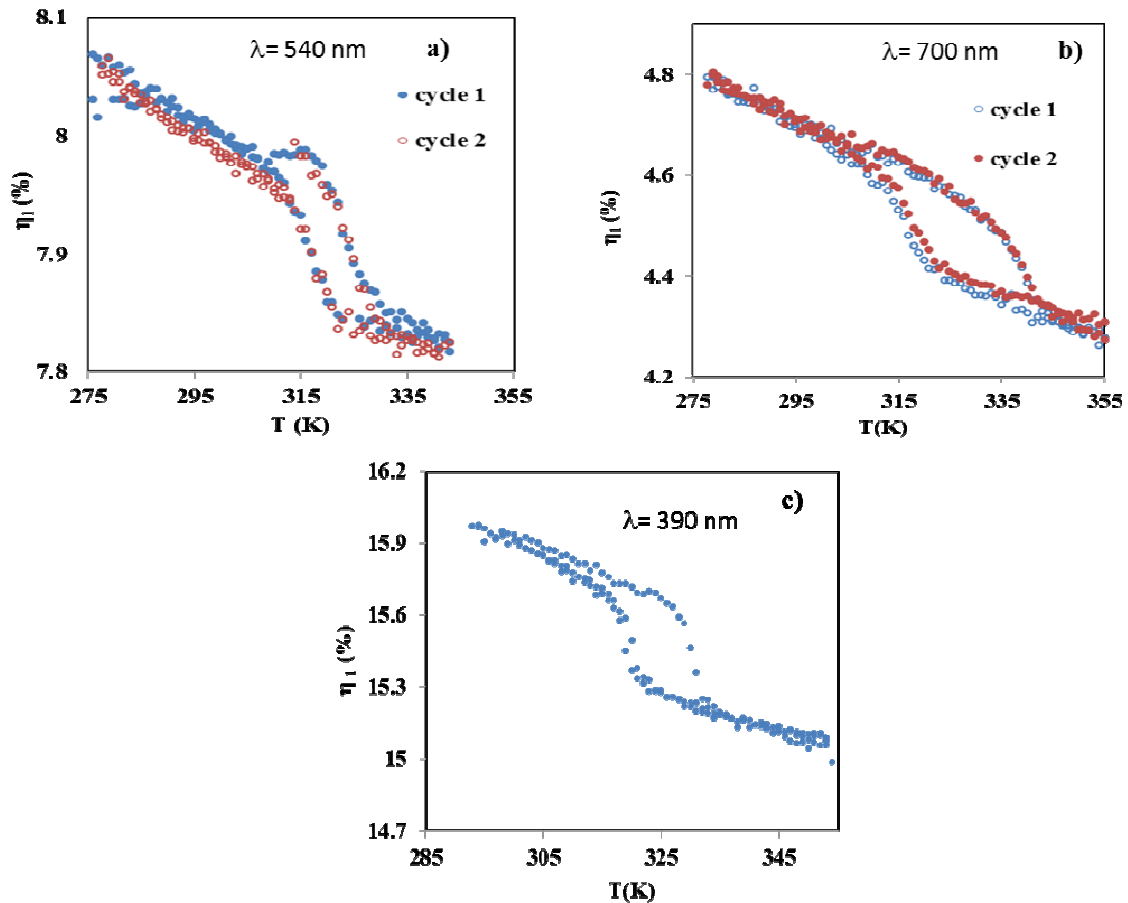


Figure D.2.3.4 : Dépendance thermique de l'efficacité diffractée pour un réseau du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ hydraté ($\Lambda = 100 \mu\text{m}$, $d = 140 \text{ nm}$). (a) $\lambda = 540 \text{ nm}$ (b) $\lambda = 700 \text{ nm}$ (c) $\lambda = 390 \text{ nm}$

Des mesures ont également été réalisées sur des réseaux de différentes périodicités et sur un réseau avec une forme différente (motifs carrés) afin d'étudier la corrélation entre le comportement d'un réseau de diffraction présentant une transition de spin et la forme et la période des motifs. Les résultats obtenus pour des réseaux rectangulaires de 20 et 40 μm ($\lambda = 700$ nm) et des réseaux carrés de périodicité 10 μm ($\lambda = 650$ nm) (les réseaux sont préparés avec la même solution mère que celle utilisée précédemment) sont présentés sur les *figures D.2.3.5* et *D.2.3.6*. Le comportement de la transition de spin est indépendant de la période et de la forme des réseaux. En effet, comme le montre le **tableau D.1**, les deux paramètres géométriques qui influencent η sont l'épaisseur (d) et le facteur de remplissage f qui sont constants dans ces expériences. Pour les réseaux rectangulaires, quel que soit la période, la transition s'effectue sans cycle d'hystérèse à 312 K. Pour les réseaux

carrés, une transition apparaît avec une hystérésis de largeur 4 K ($T_{1/2\uparrow} = 314$ K, $T_{1/2\downarrow} = 310$ K). L'apparition de cette hystérésis est peut être liée à la taille des particules déposées sur ce réseau (quantité de matière) ou à la modification très légère du degré d'hydratation qui est difficile à contrôler; l'échantillon étant hygroscopique.

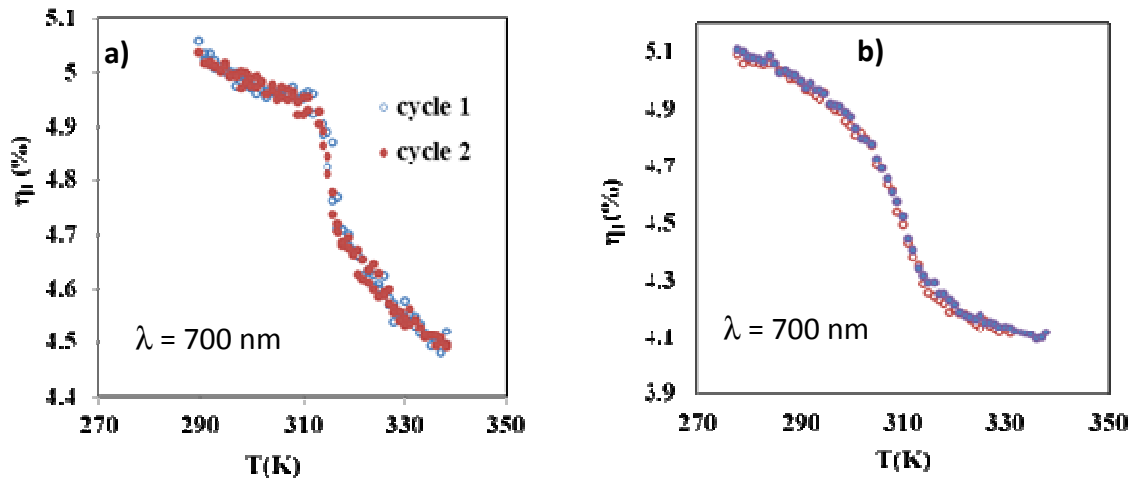


Figure D.2.3.5. Dépendance thermique de l'efficacité diffractée pour des réseaux de motifs lignes du composé $\{[Fe(hptrz)_3](Ots)_2\}$ déshydratés de période 20 μm (a) et 40 μm (b)

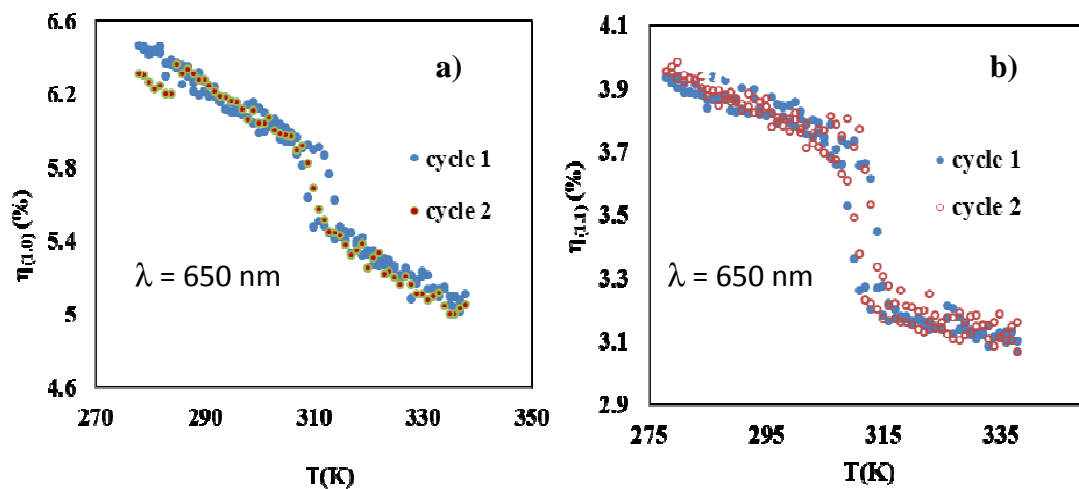
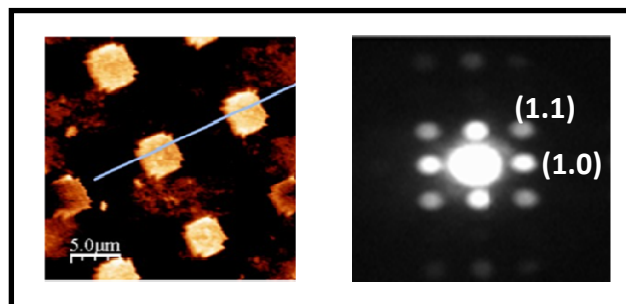


Figure D.2.3.6. a) Image AFM et diffractogramme du réseau et la dépendance thermique de l'efficacité diffractée pour des réseaux aux motifs carrés du composé $\{[Fe(hptrz)_3](Ots)_2\}$ déshydratés de périodicité $10 \mu\text{m}$ à 650 nm (a) pour l'ordre (1.0) et (b) l'ordre (1.1).

Il est possible de normaliser les courbes obtenues afin de supprimer les effets de dilatation thermique. Ainsi nous pouvons obtenir une courbe caractéristique de la transition de spin (seuls les effets dus à la transition de spin resteront visibles). La normalisation se présente sous la forme mathématique suivante et est représentée sur la **Figure D.2.3.7** :

$$\eta_{\text{normalisé}}(T) = \frac{[\eta_{\text{mesurée}}(T) - \eta_{HS}(T)]}{[\eta_{LS}(T) - \eta_{HS}(T)]} \quad \text{D.15}$$

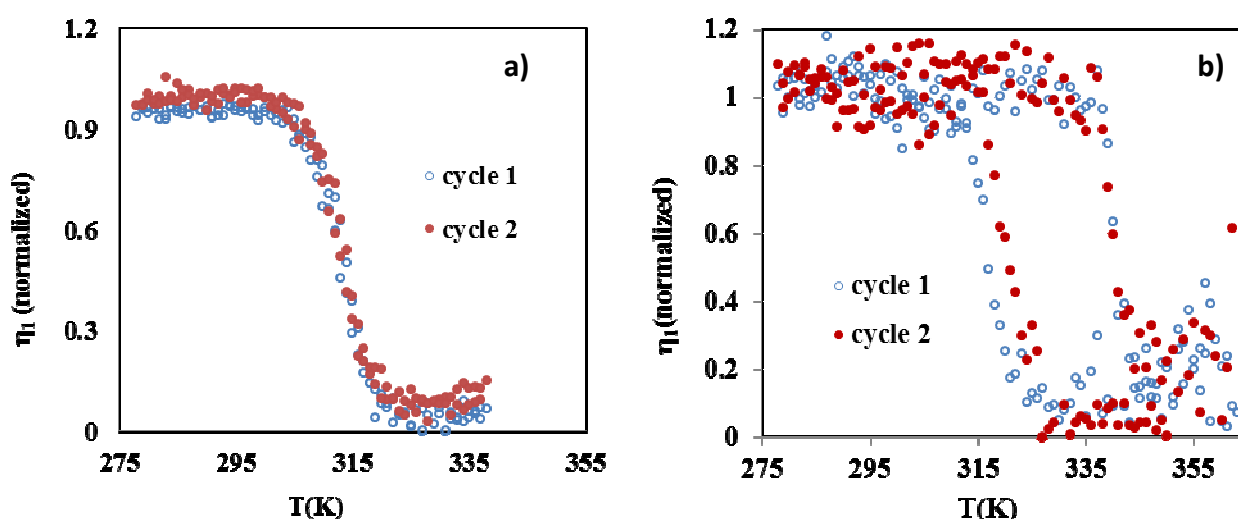


Figure D.2.3.7. Dépendance thermique de l'efficacité diffractée normalisée pour un réseau de lignes de période de $10 \mu\text{m}$ du composé $\{[Fe(hptrz)_3](Ots)_2\}$ a) déshydraté et b) hydraté.

Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus par l'étude de la variation thermique de l'intensité de luminescence d'une couche mince de 80 nm d'épaisseur du composé $\{[Fe(hptrz)_3](Ots)_2\}$ dopé avec l'acridine orange comme luminophore (thèse de Carlos Quintero)^[141]. La modulation de l'intensité de luminescence à 540 nm en fonction de la température a été mesurée avec une excitation avec une longueur d'onde de 450 nm . Cette longueur d'onde d'émission se superpose à la bande d'absorption $^1A \rightarrow ^1T$ du complexe dans l'état bas spin (**figure D.2.3.8.a**).

Les résultats révèlent que dans les deux cas (diffraction et fluorescence) pour la forme déshydratée, la transition s'effectue sans hystérèse à 312 K . Cette température est en accord avec celle obtenue en réflexion pour le matériau massif (**figure D.2.3.8.b**); la seule différence enregistrée étant l'apparition d'une boucle hystérésis de 10 K dans le cas de la poudre. L'absence de cette

dernière pour le film de 80 nm et du réseau de 140 nm peut être attribuée aux effets de réduction de taille (augmentation du rapport entre la surface et le volume) et/ou à différents degrés d'hydratation.

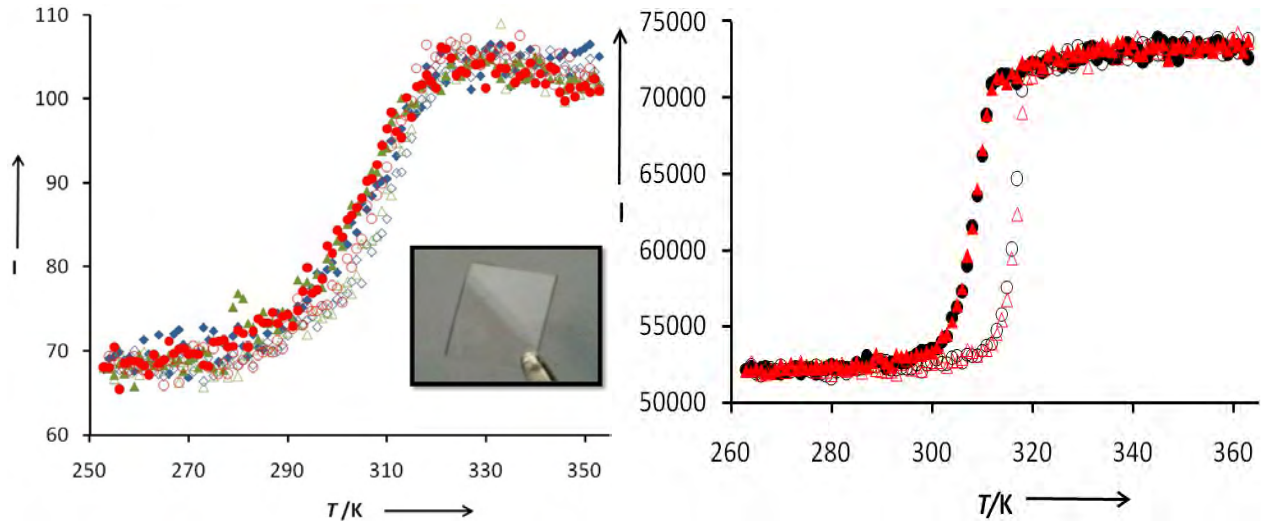


Figure D.2.3.8. Dépendance thermique de a) la luminescence d'une couche mince de 80 nm d'épaisseur et b) de la réflectance de la poudre de complexe $\{[Fe(hptrz)_3](Ots)_2\}$

Les résultats des mesures de diffraction sont également comparables avec les expériences de résonance des plasmons de surface (dans le cadre de la thèse de Khaldoun Abdul-kader) effectuées sur des couches continues de 30 nm du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ (figure D.2.3.9).^[140]

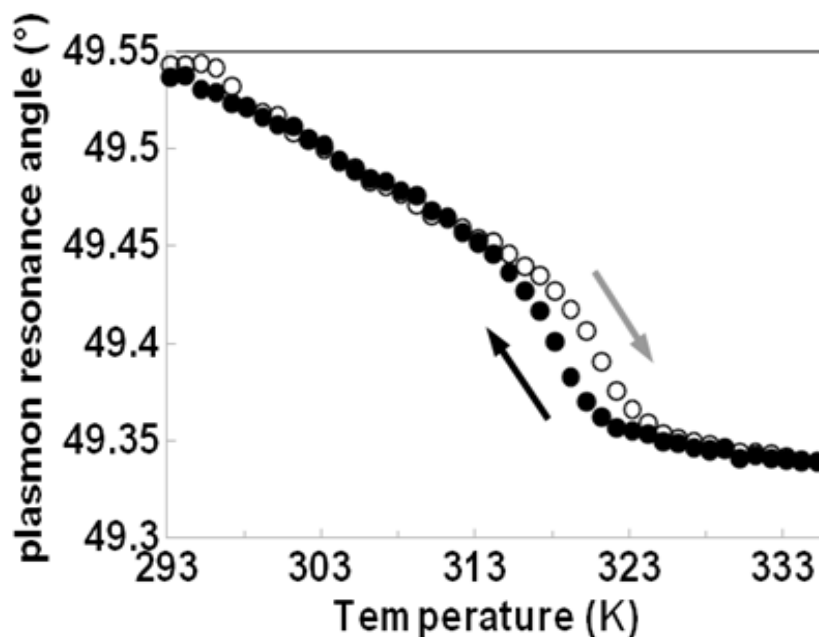


Figure D.2.3. 9: Dépendance thermique de l'angle de résonance des plasmons de surface d'une couche de 30 nm du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ déposé sur une couche d'or de 50 nm [140]

2.4. Mesure de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction s'écrit comme la somme de la partie réelle (n) et la partie imaginaire (k) :

$$\hat{n} = n + kt \quad \text{D.16}$$

Ces deux composantes peuvent varier en fonction de la longueur d'onde λ . La composante imaginaire de l'indice de réfraction est reliée à l'absorbance A qui dépend de la longueur d'onde λ :

$$k(\lambda) = \frac{2.37A(\lambda)}{4\pi d} \quad \text{D.17}$$

Nous avons vu précédemment que la modulation de n concerne les réseaux de phases et que la modulation de k concerne les réseaux d'amplitude (réseau de gain ou d'absorption). Si n et k sont modulés, le réseau résultant est classifié comme un réseau mixte. Le spectre d'absorption de la solution du complexe $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ pour les états HS et BS dans la gamme de longueurs d'onde du visible-proche d'infrarouge (NIR) est montré sur la *figure D.2.4*. Le coefficient d'absorption k (partie imaginaire) a été estimé à partir des données du spectre d'absorption (ϵ) et de l'équation (D.17) pour le réseau de 140 nm d'épaisseur.

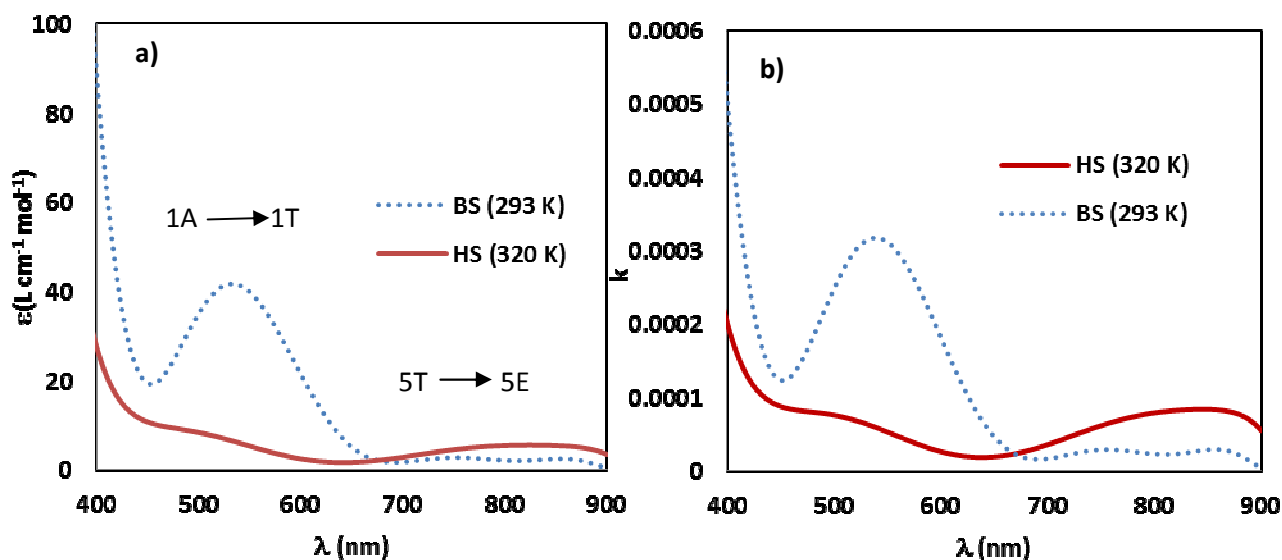


Figure D.2.4 : Dépendance en longueur d'onde a) du coefficient d'absorption molaire du complexe $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ dans l'état HS (320 K) et BS (293 K) mesurée dans une solution de chloroforme et b) du coefficient k calculé pour le réseau de 140 nm d'épaisseur

Les faibles valeurs de k indiquent que l'effet d'absorption du réseau ayant 140 nm d'épaisseur est donc négligeable.

Afin de vérifier que le comportement du réseau est purement phasique dans le visible, nous avons déterminé la partie réelle de l'indice de réfraction n par des mesures d'ellipsométrie dans une gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 1600 nm.

D.2.4.1. Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour mesurer l'indice de réfraction. Nous avons utilisé l'ellipsométrie spectroscopique. Il s'agit d'une technique qui permet de mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction complexe (n, k) de films minces en scrutant simultanément l'ensemble des modifications des états de polarisation de la lumière incidente à la réflexion sur une surface plane d'un échantillon (*Figure D.2.4.1*). L'analyse de la modification de la polarisation permet de déterminer les paramètres optiques de l'échantillon (couches fines déposées sur un substrat) ainsi que son épaisseur.^[176]

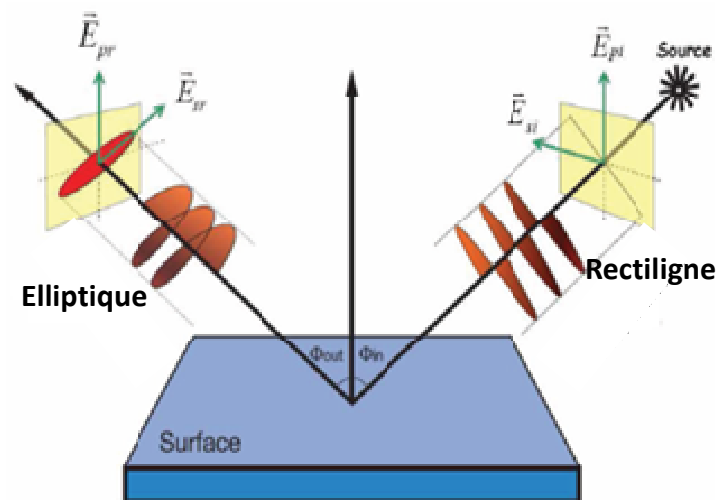


Figure D.2.4.1: Changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface

La lumière incidente est caractérisée par un champ électrique incident E_i qui peut être décomposé suivant :

- E_{pi} , parallèle au plan d'incidence (polarisation p) TM
- E_{si} , perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s) TE

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface peut être caractérisée par deux coefficients :

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} \quad \text{D.18}$$

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \quad \text{D.19}$$

L'ellipsométrie permet de déterminer le rapport de ces deux coefficients ρ qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \quad \text{D.20}$$

Où ψ et Δ sont les angles d'ellipsométrie

La connaissance de cette grandeur permet de remonter, en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction (n), le coefficient d'absorption (k) et les autres paramètres qui en découlent. Dans notre cas, le modèle de dispersion choisit est celui de Cauchy qui correspond à des matériaux diélectriques et qui répondent aux caractéristiques de notre matériau :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{D.21}$$

Où A, B, C, D, E, F sont des paramètres liés aux matériaux. Le *Schéma D.2.4.1* montre le principe et les étapes de mesure de l'indice de réfraction.

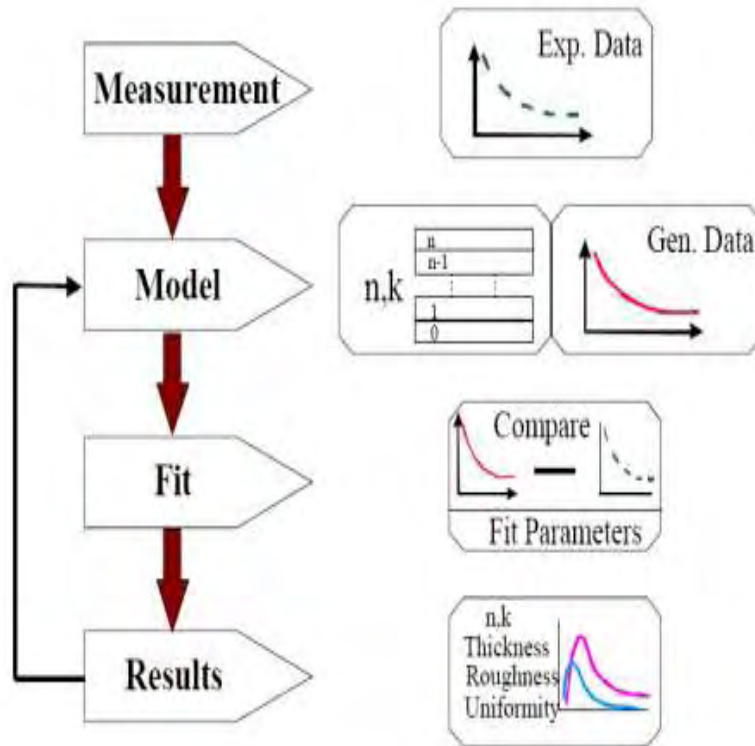


Schéma D.2.4.1 : Organigramme pour la procédure d'analyse par l'ellipsométrie [176].

Un ellipsomètre est principalement constitué d'une source lumineuse polarisée rectilignement. Après réflexion sur la surface, le rayonnement passe par un polariseur (l'analyseur) puis arrive sur le détecteur. La différence de phases entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation, dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche mince.

Les mesures d'ellipsométrie ont été effectuées sur un dépôt de 80 nm du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ hydraté sur un substrat de silicium, dans la gamme optique de 300-800 nm à un angle d'incidence de 70° . Pour contrôler la température de l'échantillon, nous avons utilisé une plateforme thermalisée (peltier PE 120 Linkam). Nous avons mesuré les paramètres Ψ et Δ (les angles d'ellipsométrie) à différentes températures et différentes longueurs d'onde. A partir du modèle **D.21**, nous avons extrait les valeurs de n et de k en fonction de T et λ .

La variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (parties réelle et imaginaire) à température ambiante est représentée sur la *figure D.2.4.2*. On remarque que l'indice imaginaire «le coefficient d'absorption» k est négligeable par rapport à la partie réelle

de l'indice de réfraction dans la gamme de longueurs d'onde 300 - 450 nm et entre 450 et 1600 nm, ce coefficient est nul. Ceci confirme les mesures d'absorbance (*figure D.2.4.1*).

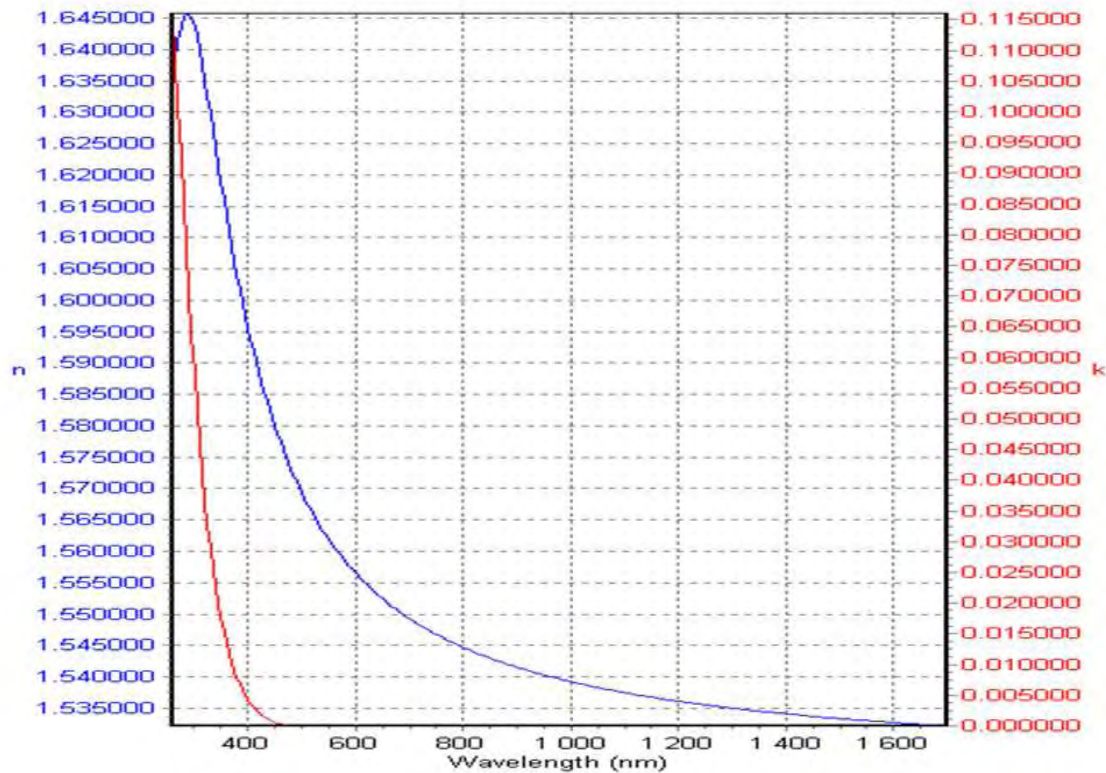


Figure D.2.4.2 : Variation de l'indice de réfraction des parties réelle et imaginaire d'une couche de 80 nm du composé $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ en fonction de la longueur d'onde à température ambiante

Nous avons également enregistré la variation de l'indice de réfraction n correspondant à la partie réelle de l'indice du matériau en fonction de la longueur d'onde à deux températures (*figure D.2.4.3*). Les résultats indiquent que n ne montre aucune singularité dans la gamme de longueurs d'onde étudiée. Seule la dispersion classique a été observée. La diminution de n avec l'augmentation de la longueur d'onde est une propriété rencontrée dans la plupart des matériaux du fait de la dispersion.^[177] On remarque également que l'indice de réfraction diminue en augmentant la température.

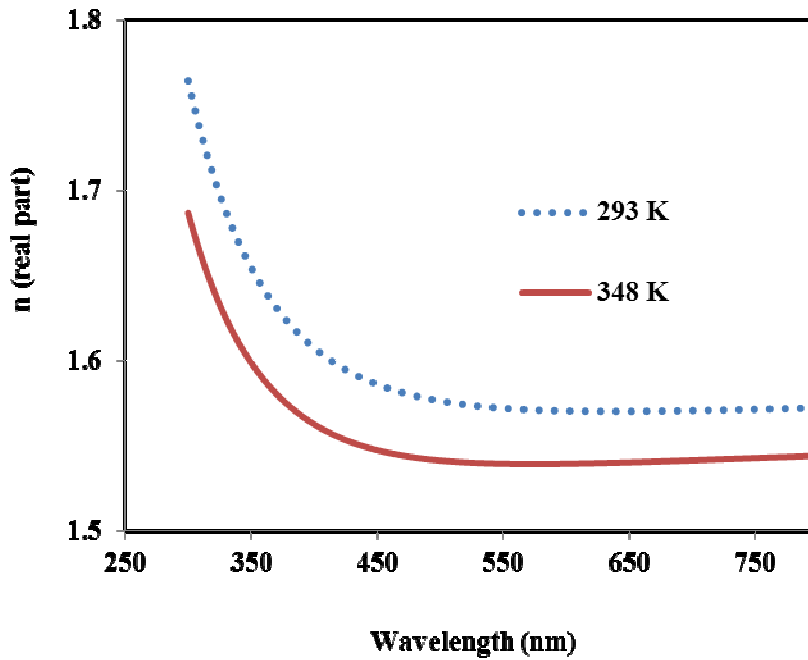


Figure D.2.4.3 : Variation de l'indice de réfraction d'une couche de 80 nm du composé $[[Fe(hptrz)_3](OTs)_2]$ en fonction de la longueur d'onde à 348 K et 293 K

La dépendance en température de n à plusieurs longueurs d'onde a été étudiée et est illustrée sur la *figure D.2.4.4*. Deux effets ont été observés : le premier correspond à la dilatation thermique de l'échantillon et correspond à une variation linéaire de l'indice de réfraction; le second correspond au changement discontinu de l'indice de réfraction à 338 K. Ce changement abrupt est lié au changement de l'état de spin du matériau.

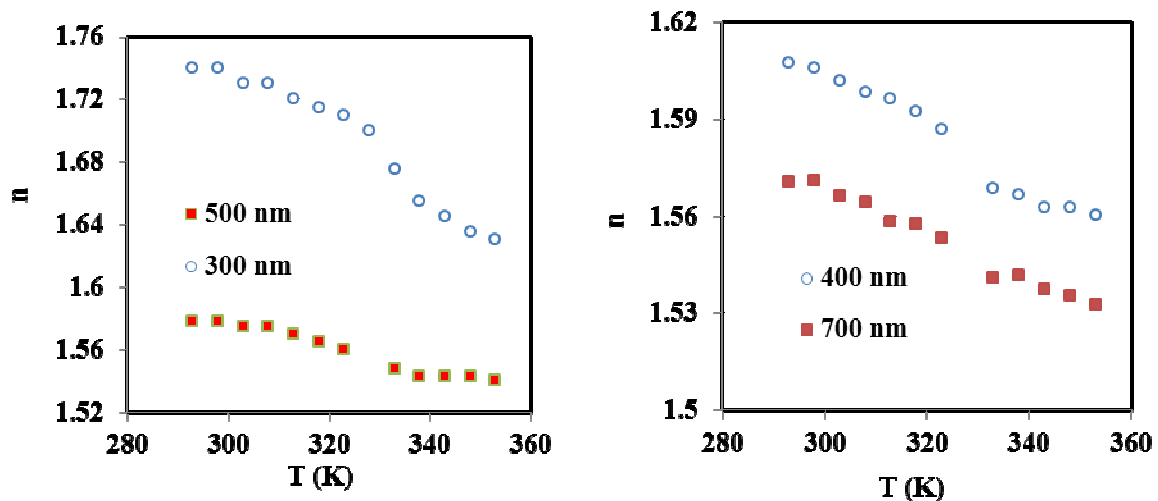


Figure D.2.4.4 : Dépendance thermique de l'indice de réfraction d'une couche de 80 nm du composé $[[Fe(hptrz)_3](OTs)_2]$ à plusieurs longueurs d'onde

Les résultats de mesures de diffraction et d'ellipsométrie présentent des ressemblances remarquables. Afin de comparer quantitativement les résultats obtenus par les deux méthodes, nous avons procédé au calcul de l'efficacité de diffraction théorique en utilisant les données ellipsométriques.

D.2.5. Théorie de la diffraction

D.2.5.1. Comparaison entre la théorie et l'expérience

L'efficacité diffractée d'un réseau en transmission peut être calculé à partir de la théorie de la transmittance (partie D.1.5) qui peut être appliquée selon deux approximations. La première approximation concerne la fréquence spatiale d'un réseau qui doit être importante par rapport à la longueur d'onde ($\Lambda \gg \lambda$). Dans ce cas, la transmittance ne dépend pas de la polarisation. Quant à la seconde condition, on suppose que la région du réseau est infiniment fine ($d \rightarrow 0$ ou $d \ll \lambda$), ce qui signifie que la transmittance est indépendante de l'angle d'incidence. Pour la vérification des conditions préalablement citées, nous avons procédé à la variation de la polarisation de la lumière et de l'angle d'incidence en faisant varier la position du diaphragme du condenseur du microscope.

D'après les résultats regroupés dans le **tableau D.5**, on constate que l'efficacité diffractée reste invariable et indépendante de la direction de polarisation ainsi que de l'angle incident. Ceci signifie que la théorie de transmittance est applicable.

Tableau D.5.: Efficacité diffractée au premier ordre obtenue en variant la polarisation et l'angle incident pour un réseau de période $10 \mu\text{m}$ du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

Ouverture du diaphragme (intensité)	0	0,6	1,1
η_1 (%)	5,85	5,90	5,87
polariseur	0	90 °	180°
η_1 (%)	3,08	3,10	3,04

Dans cette approche, la transmittance du réseau, qui est une fonction périodique, est exprimée en série de Fourier où le coefficient de Fourier est identifié comme une amplitude de l'onde diffractée. Dans le cas d'un réseau de phase rectangulaire à surface en relief, l'expression de l'efficacité pour les ordres non nuls est donnée par:^[166]

$$\eta_{m \neq 0} = \left[\frac{\sin(m\pi f) \sin\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda}\right)}{m\pi/2} \right]^2 \quad \text{D.22}$$

Ceci implique que dans la limite de la couche mince ($d \rightarrow 0$), l'efficacité diffractée augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du réseau et de l'indice de réfraction. Pour des ordres pairs, l'application de cette expression révèle une efficacité de diffraction égale à zéro, pour un facteur de remplissage de 0,5. Seuls les ordres impairs seront observés. Pour un facteur de remplissage égal à $1/b$, tel que b est un entier (où $b = 3, 4$ ou 5), l'efficacité est nulle pour les ordres $m = b$. Cette observation est confirmée expérimentalement dans le cas d'un facteur de remplissage $f = 1/2, 1/3$ et $1/4$ (*figure D.2.5.1*).^[178]

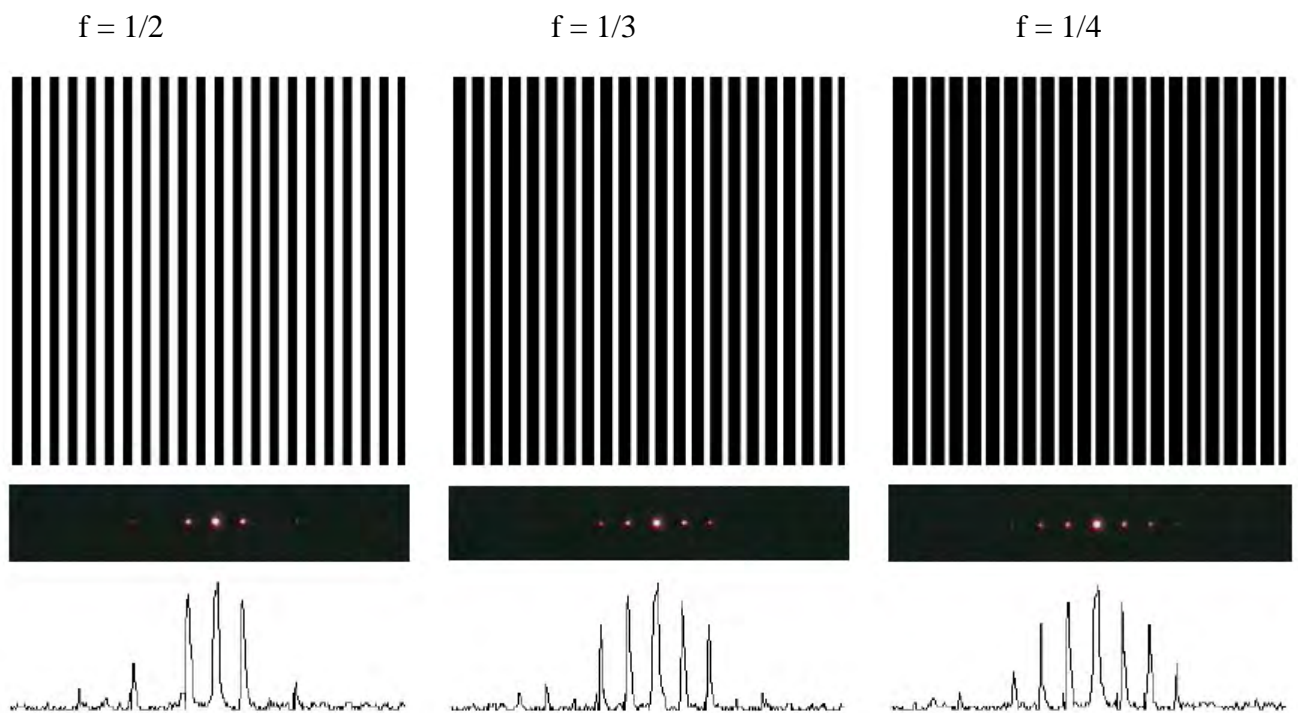


Figure D.2.5.1 : Réseaux de diffraction avec un facteur de remplissage $f = 1/2, 1/3, 1/4$, leurs images de diffraction et leurs profils d'intensité

Nous avons calculé théoriquement les efficacités de diffraction pour les différentes températures et longueurs d'onde en utilisant l'équation **D.22** avec les paramètres du réseau de lignes obtenus à partir des mesures AFM ($d = 140$ nm et $f = 0,45$) ainsi que les valeurs du $n(T,\lambda)$ obtenues à partir de l'ellipsométrie. Ainsi le **tableau D.6** regroupe les valeurs de premier ordre de l'efficacité de diffraction $\eta_1(\%)$ calculées à partir de la théorie de transmittance (équation **D.22**). La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques révèle un accord très satisfaisant. L'augmentation de la longueur d'onde ou de la température diminue l'efficacité de diffraction. En revanche, η_1 augmente en passant de l'état HS à l'état BS.

Tableau D.6: Efficacité diffractée au premier ordre de diffraction à différentes λ mesurées expérimentalement (exp) et calculées (théo) dans l'état BS et HS pour le réseau avec $\Lambda = 10$ μm et $d = 140$ nm.

Longueur d'onde (nm)	η_1 théo/exp (BS, 293K) (%)	η_1 théo/exp (HS, 338K) (%)
700	4,86 / 4,70	4,51 / 4,35
650	5,52 / 5,50	4,98 / 4,87
540	7,88 / 7,40	7,05 / 7,04
500	9,19 / 8,89	8,19 / 7,78
390	15,92 / 15,69	13,92 / 13,80

L'expression de l'efficacité diffractée de premier ordre de diffraction (1.0) pour un réseau de phase carrée de période 10 μm est donnée par : ^[139]

$$\eta(1.0) = 0.123 \sin^2(\varnothing) \quad \text{Où} \quad \varnothing = \frac{2\pi\Delta n d}{\lambda} \quad \text{D. 23}$$

Pour $d \rightarrow 0$, l'équation (D.23) se simplifie à cette expression :

$$\eta(1.0) = 0.123 \varnothing^2 \quad \text{D.24}$$

Nous avons procédé au calcul théorique de l'efficacité diffractée à partir de cette équation, en utilisant les données ellipsométriques (l'indice de réfraction) et les paramètres du réseau carré mesurés par AFM (période de 10 μm et 150 nm d'épaisseur). Le calcul effectué est en accord avec l'expérience (**Tableau D.7**).

Tableau D.7: Efficacité diffractée au premier ordre de diffraction mesurée expérimentalement à 650 nm (exp) et calculée théoriquement (théo) dans l'état BS et HS pour le réseau à motifs carrés avec $\Lambda = 10 \mu\text{m}$ et $d = 150 \text{ nm}$.

Longueur d'onde (nm)	$\eta_{(1,0)}$ théo/exp (BS, 293K) (%)	$\eta_{(1,0)}$ théo/exp (HS, 338K) (%)
650	6,40 / 6,18	5,15 / 5,04

L'origine initiale de la modulation de l'indice de réfraction est due au changement de la densité $\Delta\rho$, lors de la montée en température: $\Delta n(T)/n = \Delta\rho(T)/\rho$. En dehors de la bistabilité, on remarque une variation linéaire de l'indice associée à la dilatation thermique du matériau. La transition de spin implique également un changement considérable du volume et par conséquent de la densité qui est dû aux différentes populations des orbitales antiliantes e_g et liantes t_{2g} du cation Fe^{II} (HS: $t_{2g}^4 e_g^2$, LS: $t_{2g}^6 e_g^0$). Le volume de l'octaèdre défini par les six atomes d'azote autour de l'ion de fer(II) est généralement de 25 à 30 % plus élevé dans l'état HS ($\sim 13 \text{ \AA}^3$ vs $\sim 10 \text{ \AA}^3$) conduisant à une expansion de la maille de $\Delta V_{\text{HB}}/V$ entre 1 à 10 %, selon la nature du composé. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer les paramètres de maille de notre composé, mais le changement de l'indice de réfraction observé avec la transition de spin $\Delta n_{\text{BH}}/n \approx 0,5$ à 1% est en accord avec notre description de ces changements en termes de modulation de densité.

D.2.5.2. Effet de la variation de l'épaisseur du film sur l'efficacité diffractée.

Il est important de noter que la transition de spin conduit inévitablement à une variation de l'épaisseur de l'échantillon. L'équation **D.22** montre que l'efficacité diffractée dépend à la fois de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du matériau à transition de spin. Quand la température augmente, l'indice de réfraction n diminue tandis que l'épaisseur d de l'échantillon augmente. Cela conduit à des effets opposés sur l'efficacité de diffraction. La **Figure D.2.2.3** montre que η diminue dans la plage de température étudiée. Cela signifie que la variation d'indice de réfraction a une influence plus importante que le changement d'épaisseur. En utilisant les données empiriques de la relation de Gladstone-Dale (**Eq D.25**), nous pouvons expliquer cette observation comme suit : ^[179]

$$n = 1 + R \frac{m}{V} \quad \text{D.25}$$

Où n est l'indice de réfraction, R une constante, m la masse et V le volume. On peut déduire que :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta n}{1-n} \quad \text{D.26}$$

Si la variation de volume du réseau est isotrope, la variation de l'épaisseur d peut être liée à la variation du volume par :

$$\frac{\Delta d}{d} = \sqrt[3]{\frac{\Delta V}{V} + 1} - 1 \approx \frac{\Delta V}{3V} \quad (\text{Pour } \Delta V \ll V) \quad \text{D.27}$$

Avec ces approximations et si $n > 1,5$, on obtient :

$$\left| \frac{\Delta n}{n} \right| > \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \quad \text{D.28}$$

L'indice de réfraction de $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ est supérieur à 1,5, donc nous pouvons conclure que l'effet de la variation relative de l'indice de réfraction sera plus important que celui de la variation d'épaisseur qui est en accord avec les observations expérimentales.

D.2.5.3. Détermination de la fraction haut spin

Il est important de noter que l'efficacité diffractée est proportionnelle au carré de l'indice de réfraction du réseau à transition de spin, mais la relation entre l'indice de réfraction et les fractions HS / BS ($\gamma_{\text{HS}} / \gamma_{\text{BS}}$) n'est pas aussi simple. Dans ce cas, on essaiera de déterminer la fraction haut spin en appliquant l'équation de Maxwell Granett :^[180]

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_m} = q_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad \text{Où } n = \sqrt{\varepsilon} \quad \text{D.29}$$

Cette équation permet de calculer la permittivité effective (ε_{eff}) d'un matériau contenant des impuretés d'une fraction volumique (q_i) et les permittivités du matériau (ε_m) et des impuretés (ε_i). Cette relation n'est valable que si la taille des impuretés est inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Dans notre cas, nous considérons que l'ensemble du matériau est dans l'état BS à 293 K et dans l'état HS à 338 K. Durant le chauffage, l'état HS sera considéré comme une impureté. Cette approximation conduit à l'équation (D.29), à partir de laquelle nous obtenons l'équation (D.30) pour la fraction HS. La *Figure D.2.5.1* montre la

variation thermique de γ_{HS} calculée à partir de l'équation (D.31) d'un réseau de période $10 \mu\text{m}$ du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$.

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_{BS}} = \gamma_{HS} \frac{\varepsilon_{HS} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{HS} + 2\varepsilon_{BS}} \quad \text{D.30}$$

$$\gamma_{HS} = \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_{BS}} \frac{\varepsilon_{HS} + 2\varepsilon_{BS}}{\varepsilon_{HS} - \varepsilon_{BS}} \quad \text{D.31}$$

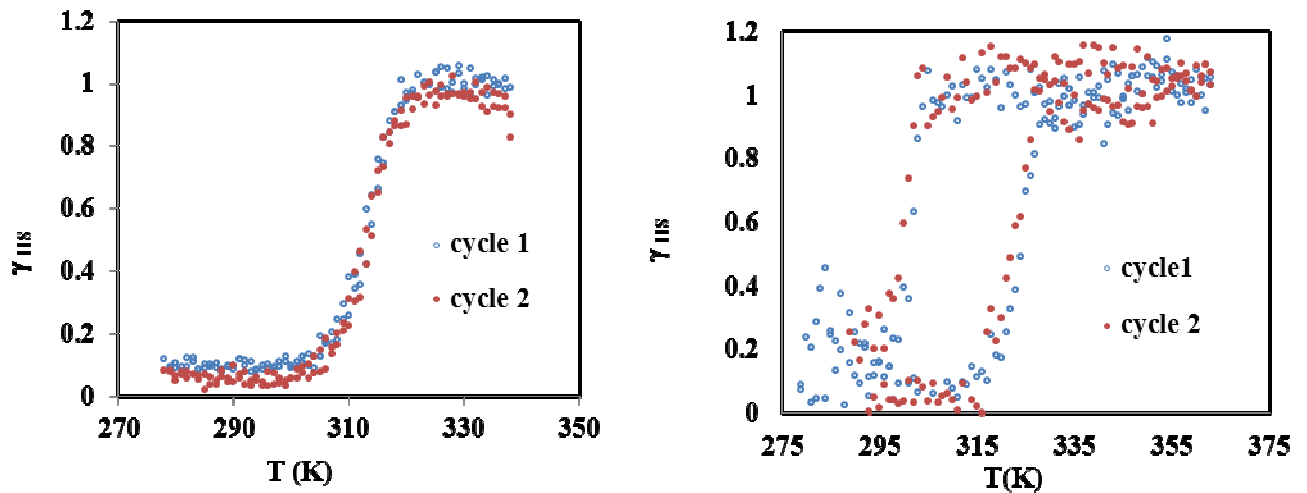


Figure D.2.5.1: Conversion de l'efficacité de diffraction en fraction haut spin obtenue à partir des figures D.2.2.3 et D.2.2.4 et de l'équation D.31

D.2.6. Etudes de l'adsorption de vapeurs sur les réseaux de diffraction du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$: Vers les capteurs de gaz

Ces dernières années, la détection des analytes par des réseaux de diffraction des matériaux sensibles ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs larges applications et de leur faible coût. Cette méthodologie est basée sur la modulation de la lumière diffractée lors de l'adsorption de molécules à détecter. Quand les molécules sont adsorbées sur la surface ou dans les cavités du réseau, la variation du contraste d'absorption et/ ou de l'indice de réfraction du réseau peut conduire au changement de l'efficacité diffractée du matériau. Cette technique a été appliquée avec succès pour la détection des biomolécules ^[181], des composés volatiles organiques ^[182] et des ions métalliques. ^[183]

Les composés à transition de spin peuvent offrir plusieurs avantages comme l'amplification de signal, l'augmentation de la sélectivité ou plusieurs autres propriétés liées au phénomène d'hystérésis et à l'effet dynamique entre l'adsorption et les phénomènes de TS. Cette partie est ainsi consacrée à l'analyse de l'évolution du comportement d'un réseau de motifs du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ lorsque des molécules vaporisées s'insèrent dans ce dernier.

D.2.6.1. Adsorption des molécules d'eau

Une forte dépendance du comportement d'un réseau de motif du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ de 10 μm de période avec les molécules d'eau insérées a déjà été observée dans la partie D.2.1 :

- 1) L'efficacité diffractée enregistrée dans les deux états haut spin et bas spin (forme déshydratée de l'échantillon) ($T = 338 \text{ K}$, $\eta_1 = 7,2 \%$, $T = 293\text{K}$, $\eta_1 = 7,70$) est moins importante que celle enregistrée après l'adsorption de molécules d'eau (forme hydratée) ($T = 338 \text{ K}$, $\eta_1 = 7,8 \%$, $T = 293\text{K}$, $\eta_1 = 8,1$). L'augmentation de η_1 est dû au changement d'indice de réfraction lors de l'adsorption de molécules d'eau. Le même effet a été observé à différentes longueurs d'onde.
- 2) L'adsorption des molécules d'eau stabilise l'état bas spin du réseau $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$. La comparaison entre les courbes de transition avant et après déshydrations montre que la température de transition de l'échantillon se déplace vers les hautes températures. Ceci est valable à toutes les longueurs d'onde.
- 3) La largeur de l'hystérésis augmente, ce qui signifie que la coopérativité du complexe augmente.

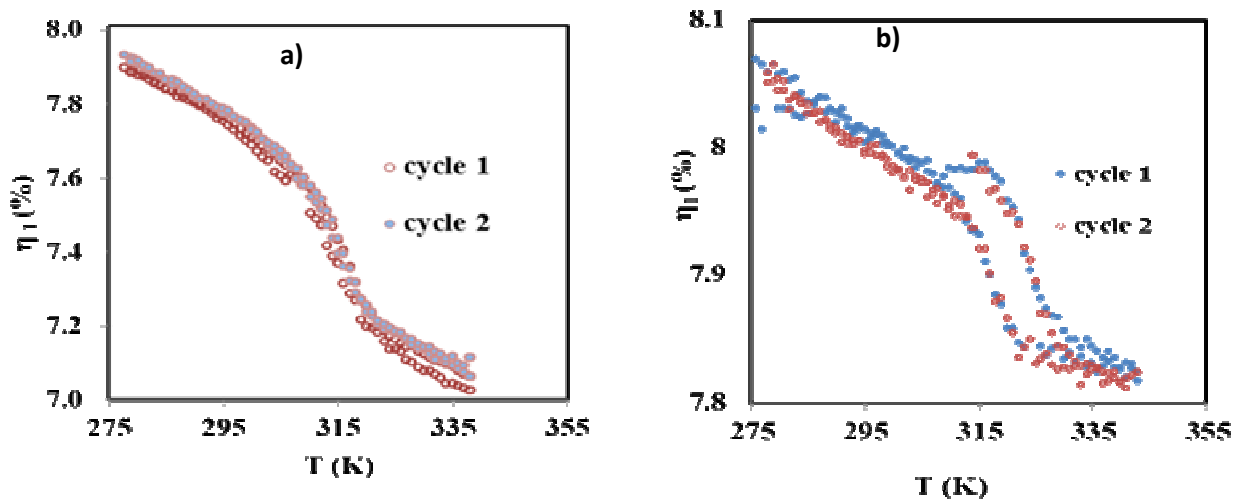


Figure D. 2.3.3. Dépendance thermique de l'efficacité diffractée pour un réseau de lignes du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ ($\Lambda = 100 \mu m$, $d = 140 nm$, $\lambda = 540 nm$) a) avant (b) après l'adsorption de molécules d'eau

Une expérience a été réalisée pour montrer l'effet des molécules d'eau sur le réseau de périodicité $10 \mu m$. L'échantillon est introduit dans le cryostat et est déshydraté pendant 30 minutes à $90 \text{ }^\circ C$ puis est maintenu à $40 \text{ }^\circ C$. Il faut souligner qu'à cette température, l'échantillon sous sa forme déshydratée est dans l'état HS (**figure D.2.3.3**) tandis que sous forme hydratée il se trouve dans l'état bas spin. À cette température, le cryostat a été ouvert pour permettre la réabsorption de molécules d'eau. L'évolution de l'efficacité diffractée en fonction du temps est représentée sur la **figure D.2.6.2**.

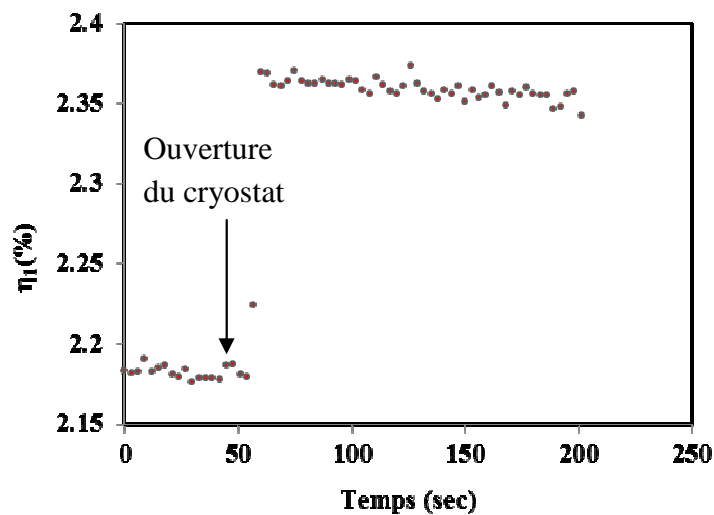


Figure D.2.6.2: Efficacité diffractée en fonction du temps d'un réseau de lignes du composé $\{[Fe(hptrz)_3](OTs)_2\}$ de période $10 \mu m$

Il faut noter qu'entre $t = 0$ et $t = 54$ secondes, le cryostat est fermé, et ouvert à la 54^{ème} secondes. Lors de l'ouverture de cryostat, l'efficacité diffractée η_1 augmente rapidement, elle passe de 2,17 % ($t = 54$ sec) à 2,36 % ($t = 60$ sec), ce qui correspond à la variation de l'efficacité diffractée entre les états bas spin et haut spin. A partir de $t = 60$ sec, la phase BS devient thermodynamiquement stable.

D.2.6.2. Adsorption des vapeurs de méthanol sur un réseau de diffraction $\{[\text{Fe}(\text{hptz})_3](\text{OTs})_2\}$

Des expériences d'adsorption de méthanol ont été réalisées. Un aliquot de méthanol liquide (2 - 19 μl) a été placé dans une seringue de 100 ml. Après vaporisation de la phase liquide à température ambiante, le contenu de la seringue est injecté dans une cellule de quartz contenant le réseau du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ (140 nm d'épaisseur). Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Le matériau à cette température est dans l'état bas spin. Les changements de l'efficacité diffractée du premier ordre en fonction de l'exposition à différentes concentrations de vapeurs de méthanol ont été enregistrés. (*Figure D.2.6.3*). Ces mesures mettent en évidence :

Lors de l'exposition à des teneurs croissantes de vapeurs, l'indice de réfraction de la matrice augmente, ce qui se traduit par une augmentation de l'efficacité de diffraction mesurée. Pour une certaine teneur en méthanol la température de transition est abaissée ce qui à température constante fait basculer le matériau dans l'état HS cela entraîne la diminution brutale de l'efficacité diffractée.

De plus, la dynamique d'adsorption de ces vapeurs est très rapide. Sur la *figure D.2.6.3* (courbes b et c) sont représentés les changements de l'efficacité de diffraction (η_1), à 25 °C, sous l'adsorption de 0,5 et 2,4 mM de méthanol, respectivement.

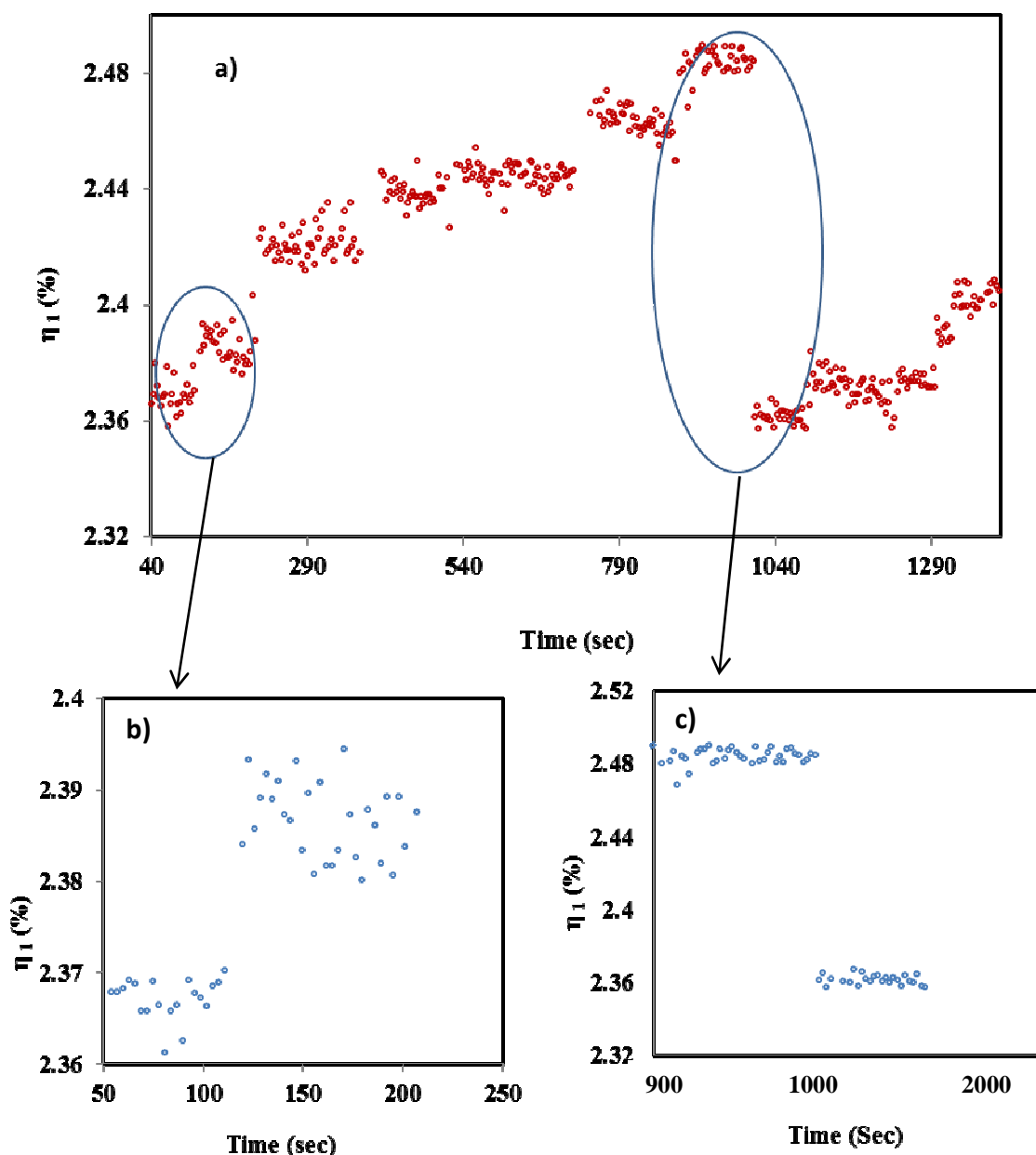


Figure D.2.6.3. a) Evolution de l'efficacité diffractée en fonction du temps (concentration croissante de méthanol) (b, c) Zoom montrant l'effet de l'injection de méthanol à 111 sec et à 1000 sec.

La figure **D.2.6.4.a** présente la modulation de l'efficacité diffractée en fonction de différentes concentrations de méthanol. On remarque une augmentation quasi-linéaire de l'efficacité de diffraction de 2,39 % à 2,48 % avec l'augmentation de la concentration de MeOH. Puis, entre 3,2 et 3,7 mM de méthanol, une diminution η_1 est observée de 2,48 % à 2,36 %. Pour des concentrations plus élevées de MeOH, une tendance d'augmentation de l'efficacité de diffraction est observée. Ce comportement est interprété comme suit : à basses concentrations, l'adsorption de MeOH mène à la réponse classique du réseau : l'adsorption

des molécules par le réseau mène à une augmentation de son indice de réfraction et par conséquent à l'augmentation de l'efficacité de diffraction.^[182] À une concentration critique de MeOH, la phase HS devient thermodynamiquement stable menant à la réduction de l'efficacité diffractée. Finalement, l'adsorption de MeOH par la phase HS mène à des valeurs croissantes de η_1 . La même expérience a été réalisée en maintenant la température du réseau à 39 et à 60 °C (*figure D.2.6.4. b et c*) pour voir l'effet de la température sur le comportement. Les résultats obtenus à 39 °C sont similaires à ceux obtenus à température ambiante. Quelques différences sont visibles au niveau des valeurs de l'efficacité diffractée en raison de la diminution de l'indice de réfraction avec la température. D'autre part, à 60 °C, le réseau est totalement HS. L'introduction de méthanol mène à la réponse classique du réseau; une augmentation linéaire de l'efficacité diffractée en fonction de la concentration de méthanol est obtenue.

Cet exemple tend à démontrer l'utilisation potentielle des composés à transition de spin dans le domaine des capteurs de gaz.

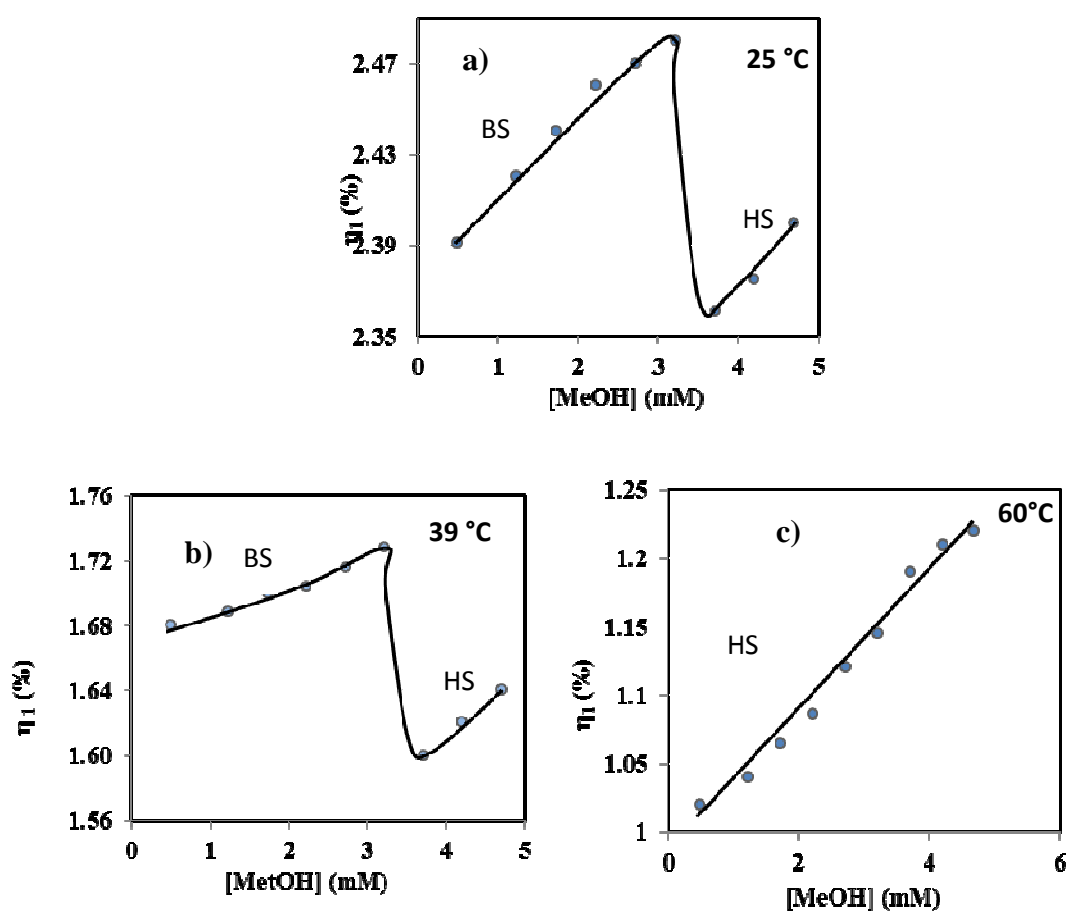


Figure D.2.6.4. Variation de l'efficacité diffractée du réseau de lignes ($\Lambda = 10 \mu\text{m}$, $d = 140 \text{ nm}$) en fonction des concentrations croissantes de méthanol a) à température ambiante (25 °C) b) à 39 °C et c) à 60 °C

D.2.6.3. Effet du méthanol sur le matériau massif de $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$

Des concentrations croissantes de méthanol ont été injectées à température ambiante dans une enceinte contenant de la poudre du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$. La variation de la réflectance est montrée sur la *figure D.2.6.5*. Deux effets sont observés. Le premier effet correspond à un changement très léger de la réflectivité. Ceci peut être associé aux faibles concentrations de méthanol qui n'ont aucune influence sur l'état de spin de la poudre. D'autre part, un changement abrupt de la réflectance est observé, entre 3,2 et 3,70 mM de méthanol, qui est attribué à la concentration critique de MeOH pour faire basculer le composé d'un état à l'autre. La phase HS devient alors thermodynamiquement stable menant à l'augmentation de la réflectivité. Ce changement est significatif, de l'ordre de 40 %, comparable avec la variation de la réflectivité mesurée sur la poudre lors de la transition de spin thermo induite (voir *figure D.2.3.8*). Ensuite, une stabilisation de la réflectance est visible au-delà de la concentration critique. Il est intéressant à noter que la concentration critique de MeOH dans les deux expériences (*figure D.2.6.4, figure D.2.6.5*) est importante.

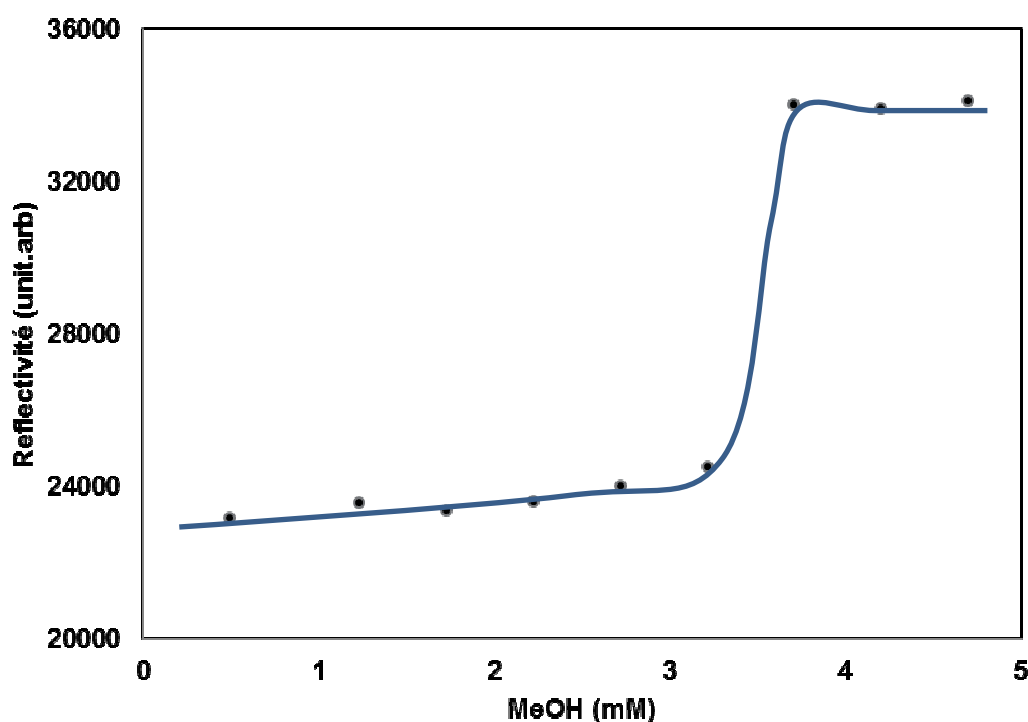


Figure D.2.6.5. Variation de la réflectance du complexe en fonction des concentrations de méthanol injectées

D.3. Réseaux de motifs du complexe $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Dans la partie C de ce manuscrit, nous avons montré le potentiel de l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude des propriétés physiques des couches minces de plus de 40 nm d'épaisseur du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Les résultats obtenus montrent que la transition de spin de ces couches est incomplète et s'effectue à 260 K avec conservation d'un cycle d'hystérésis. La nouvelle technique de diffraction présentée dans la partie D.2 sera appliquée pour l'étude des réseaux de diffraction de motifs ultra-minces (inférieure à 40 nm) du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Cette technique sera par la suite utilisée comme méthodologie de détection des interactions entre le réseau et les molécules invitées ainsi que pour mesurer l'effet de ces molécules sur le comportement de la transition de spin.

D.3.1. Préparation des réseaux de diffraction du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

L'élaboration des réseaux se fait par la combinaison de la photolithographie et de la méthode d'assemblage couche par couche (*figure D.3.1.1*).

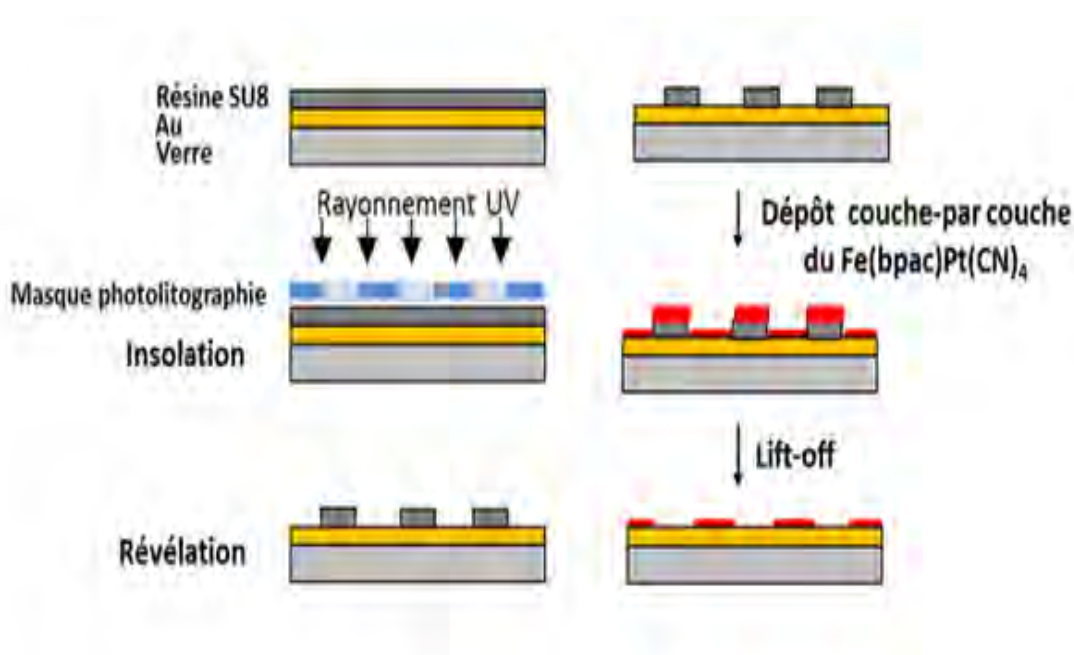


Figure D.3.1.1. Schéma du procédé de lithographie pour la fabrication du réseaux de diffraction du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$

La **figure D.3.1.1** montre des exemples de réseaux formés de lignes avec différentes périodicités obtenues lors de ce travail.

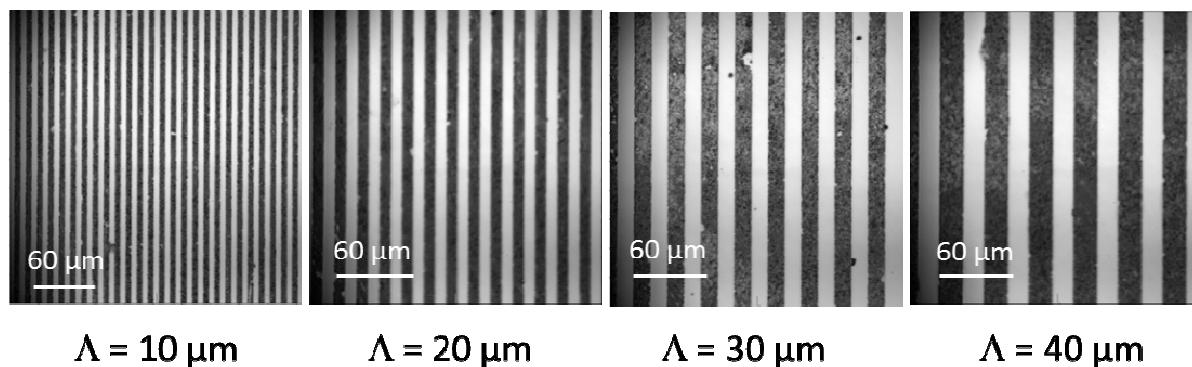


Figure D.3.1.1. Réseaux de lignes du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ obtenus avec différentes périodes et un facteur de remplissage de 0.5

D.3.1.1. Photolithographie

Le procédé de la photolithographie regroupe une succession d'étapes qui sont décrites comme suit :

a) Préparation des substrats

Les substrats choisis pour ce travail sont des plaques de verre recouvertes d'une couche de 5 nm de titane et d'une couche de 10 nm d'or déposées par évaporation thermique à une pression de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr (évaporateur «Veeco Thermal»). La surface des substrats doit être exempte d'impuretés pour que la résine photosensible qui sera déposée dessus adhère parfaitement. Pour cela, les substrats sont traités par plasma d'oxygène (typiquement 15 minutes à 800 W).

b) Dépôt de la résine

Après le nettoyage des substrats, la résine est déposée par centrifugation (spin coating). Les paramètres utilisés pour le dépôt de la résine sont un temps de 30 secondes, une vitesse de $1000 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ et une accélération de $300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. La résine choisie est une résine photosensible négative, appelée SU8, qui est insoluble dans l'éthanol.

c) Recuit après dépôt

L'étape suivante est le recuit après dépôt. Les films de résine sont recuits afin d'éliminer le solvant résiduel et de les stabiliser physiquement en réduisant le volume libre créé lors de l'étape de dépôt. Ce recuit s'effectue sur une plaque chauffante avec une température bien contrôlée (95 °C pendant 1 minute) afin d'assurer une uniformité du recuit sur toute la surface du substrat.

d) Détourage

Le détourage consiste à enlever la surépaisseur de résine sur les bords de la plaque. Ce dernier se fait sur une tournette ($v = 5000 \text{ tr.min}^{-1}$, $a = 5000 \text{ tr.min}^{-1}$ et $t = 30 \text{ sec}$) avec de l'acétone.

e) Insolation

L'insolation consiste en l'exposition de certaines zones de la résine, par le biais d'un système de masquage, à un rayonnement ultraviolet. Il se crée alors, par réaction photochimique, une image latente dans l'épaisseur de la résine photosensible. Les masques utilisés contiennent une répétition de réseaux de lignes de différentes périodicités (10, 20, 30 et 40 μm).

f) Développement

Le film peut être développé afin de révéler l'image du masque dans la résine. Le développement est réalisé dans une solution aqueuse basique (révélateur: PGMEA pendant 1 minute) et le temps de développement varie de quelques secondes à quelques minutes en fonction de la sélectivité de la résine. Une fois les zones exposées dissoutes, le développeur est éliminé par un rinçage à l'eau distillée ultra pure puis le film est ensuite séché.

g) Découpage

Une fois l'étape de photolithographie réalisée, la plaque est protégée par une autre résine de caractéristique différente (dans notre cas le NLOF) pour être ensuite découpée et

obtenir des substrats de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Avant leurs utilisations, les substrats sont nettoyés avec l'éthanol pour éliminer la résine NLOF.

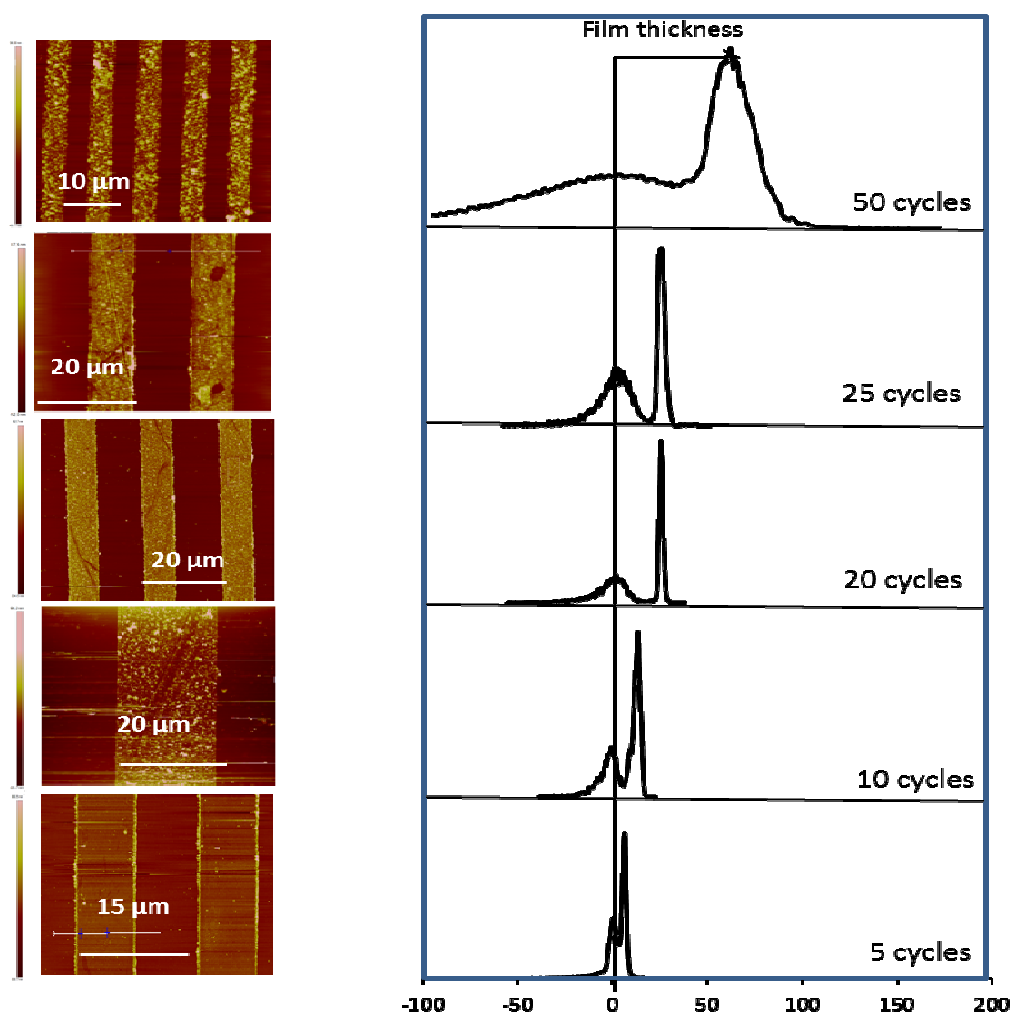
D.3.1.2. Transfert des motifs

Le transfert des motifs ont été réalisés de la même façon que ceux décrits dans la partie C.3.1.4, la seule différence se situe au niveau de l'étape de "lift off". Dans ce cas, pour éliminer la résine restante sur le substrat, nous utilisons de l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes et à température ambiante. De cette façon, nous avons pu réaliser des films minces de différentes épaisseurs en augmentant le nombre de cycles de dépôt du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (50, 25, 20, 15, 10 et 5 cycles).

D.3.2. Caractérisation des réseaux

D.3.2.1. Caractérisation par Microscopie AFM

Les épaisseurs et la topographie des dépôts ont été caractérisées par AFM. Les images AFM et leurs histogramme de la distribution d'hauteur pour les dépôts de 5, 10, 20, 25 et 50 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ sont rassemblés sur la *figure D.3.2.1*.



Figure

D.3.2.1. Images AFM et histogrammes de distribution d' hauteur pour différents dépôt du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ (5, 10, 15, 20, 25 et 50 cycles)

Les épaisseurs théoriques et mesurées par AFM sur une surface de $50 \mu m^2$ pour chaque dépôt avec leurs rugosités sont résumées dans le **tableau D.8**. L'épaisseur moyenne correspond à la distance entre les deux maxima de l'histogramme de distribution des hauteurs et la rugosité est donnée par la demi-largeur à mi-hauteur du pic correspondant au dépôt. L'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles est en bon accord avec la valeur théorique attendue pour un dépôt couche par couche (un cycle multiplié par le paramètre de maille 1,4 nm). Il est à noter que la rugosité augmente considérablement avec le nombre de cycle du dépôt (l'augmentation du nombre de cycles entraîne une augmentation de défauts à la surface).

Tableau D.8 : Rugosité, épaisseurs théoriques et mesurées par AFM sur une surface de $50 \mu\text{m}^2$ pour différents dépôts du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Nombre de cycles	Épaisseur (nm)		Rugosité (nm)
	Théorique	Mesurée	
5	7	8	± 3
10	14	16	± 5
20	28	30	± 10
25	35	40	± 15
50	70	86	± 20

D.3.2.2. Diffraction optique

Des mesures de diffraction optique en mode transmission ont été réalisées sur ces échantillons à l'aide d'un microscope optique et de différents filtres pour faire varier la longueur d'onde de travail (*schéma D.2.1*). La procédure détaillée a été décrite dans la partie D.2. La *figure D.3.2.3* montre les images orthoscopiques (en champ clair) et les images conoscopiques d'un réseau de période de $30 \mu\text{m}$ et d'un facteur de remplissage de 0,5 pour différentes longueurs d'onde. Comme attendu, nous pouvons constater que l'augmentation de la longueur d'onde provoque un éloignement des taches de diffraction.

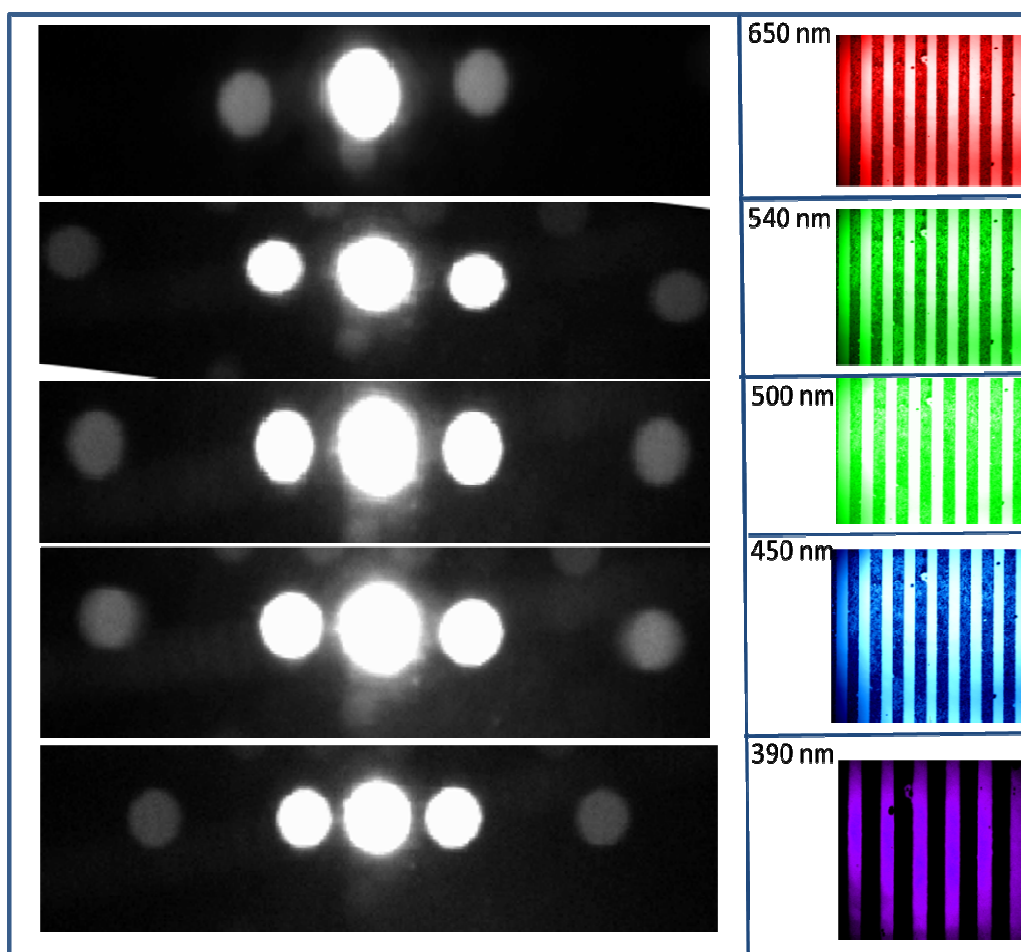


Figure D.3.2.3. Images de diffraction et images en champ clair du réseau de lignes du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ à différentes longueurs d'onde

D.3.3. Détection de la transition de spin par diffraction optique

Le tracé de la variation thermique du $\log(I_0)$ (I_0 = intensité de la lumière transmise dans l'ordre zéro) pour différents réseaux (15, 10 et 50 cycles) à 540 nm correspondant à la bande d'absorption BS du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$, est représentée sur la *figure D.3.3.1*. Dans ce cas, aucune transition n'est détectable car le phénomène d'absorption est négligeable. Par conséquent, le réseau étudié a un comportement purement phasique où la partie réelle de l'indice de réfraction est la partie prépondérante de ce réseau.

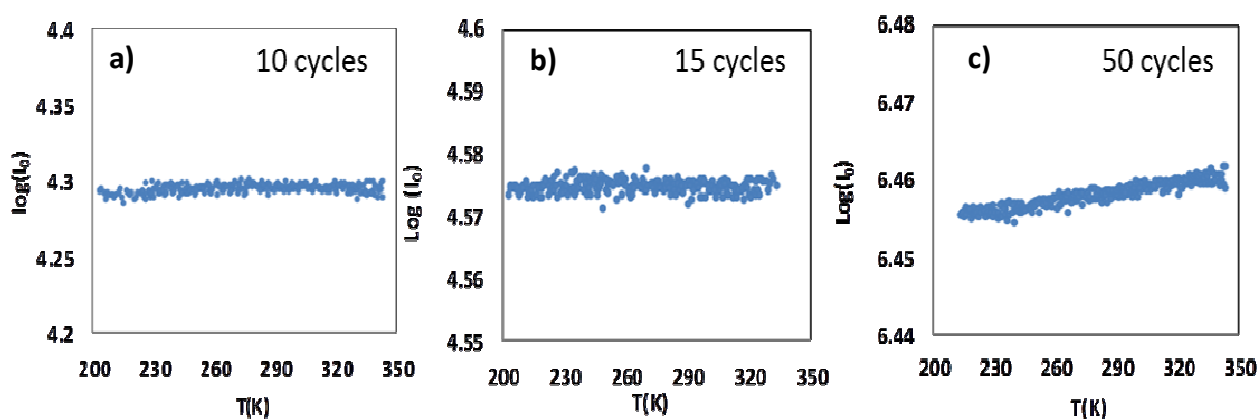


Figure D.3.3.1 : Dépendances thermiques de $\log(I_0)$ des réseaux de diffraction de dépôts de a) 10, b) 15 et c) 50 cycles

Un réseau résultant d'un dépôt de 50 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ d'environ 85 nm d'épaisseur et de période $30 \mu\text{m}$ a été utilisé dans la suite de l'étude. Ce film a été caractérisé avant et après la déshydratation de l'échantillon (30 minutes de chauffage à 420 K). L'évolution thermique de l'efficacité diffractée au premier ordre de diffraction lors de la descente et de la montée en température entre 350 et 200 K a été mesurée avec un filtre de 650 nm et les résultats sont représentés sur la *figure D.3.3.2*.

D'une façon générale, la dilatation thermique de l'échantillon explique la variation thermique linéaire de l'efficacité diffractée en dehors de la transition. On s'aperçoit que cette dilatation est négligeable dans ce type de composés, contrairement aux composés de $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$. Ceci est en accord avec les mesures de diffraction des rayons X sur poudre réalisées sur le composé massif $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ qui montre que l'expansion thermique dans le cas des composés de la famille des clathrates d'Hofmann est négligeable et surtout pour les basses températures (*figure D.3.3.3*). Dans certain cas, une petite variation thermique liée à la présence de quelques impuretés sur le réseau peut être obtenue. Par exemple, des résidus de résine peuvent affecter l'expansion thermique du dépôt.

Un changement prononcé de l'efficacité diffractée a été observé autour de 255 K et est accompagné d'un cycle d'hystérésis. Ce changement est attribué au basculement de l'état de spin du matériau. Son origine est due à la variation de l'indice de réfraction du matériau qui est associée au changement de volume. Le changement de la densité associée ($\Delta\rho$) lors d'une montée en température dépend de l'indice de réfraction suivant l'équation: $\Delta n(T)/n = \Delta\rho(T)/\rho$.

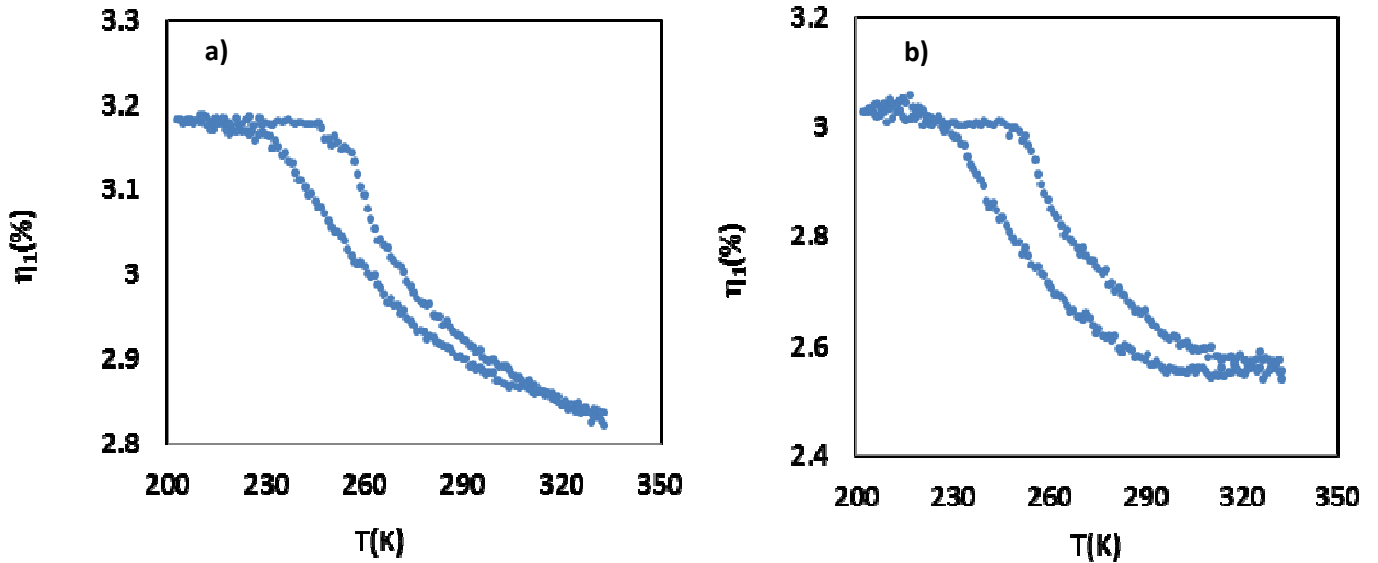


Figure D.3.3.2.: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée à 650 nm du réseau de dépôt de 50 cycles du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ sous forme a) hydratée et b) déshydratée

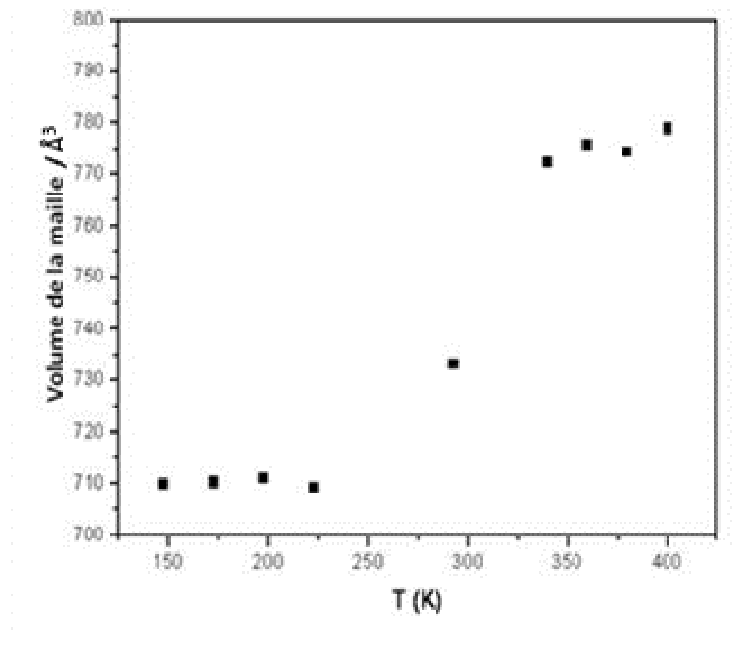


Figure D.3.3.3.: Variation du volume de la maille du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ obtenu par diffraction des rayons X sur poudre

En soustrayant l'effet de l'expansion thermique, nous obtenons les courbes qui reflètent seulement l'effet de la transition de spin (voir l'équation (D.15) dans la partie D.2).

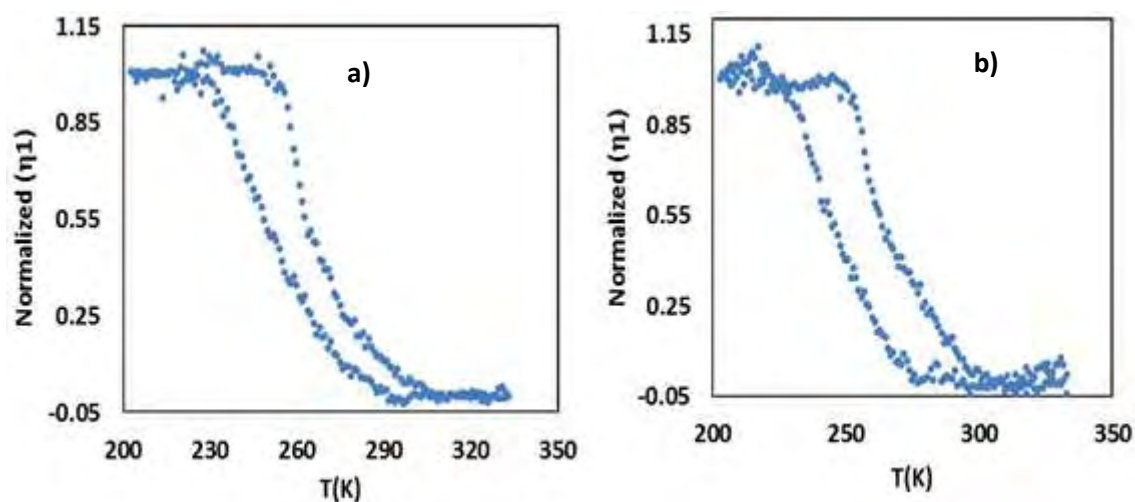


Figure D.3.3.5: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée normalisée à 650 nm du réseau de dépôt de 50 cycles du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ sous forme a) hydratée et b) déshydratée

Les résultats révèlent une transition de spin avec un cycle d'hystérésis d'environ 9 K centré autour de 263 K ($T_{1/2\downarrow} = 259$ K et $T_{1/2\uparrow} = 268$ K) et 20 K centré autour de 258 K ($T_{1/2\downarrow} = 248$ K et $T_{1/2\uparrow} = 268$ K) pour les formes hydratée et déshydratée, respectivement. Ces températures de transition sont en bon accord avec celles obtenues par micro-spectrométrie Raman pour les couches minces continues du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ (50 cycles équivalent). D'après les mesures obtenues avec la micro-spectrométrie Raman, la transition correspondant à un dépôt de 50 cycles est incomplète.

Pour confirmer cette observation, des spectres Raman (**figure D.3.3.5**) ont été enregistrés aux hautes et basses températures pour les motifs de lignes de 15 μm . Le spectre obtenu à 140 K montre la présence du mode à 1014 cm^{-1} qui correspond au mode vibrationnel de l'état HS résiduel.

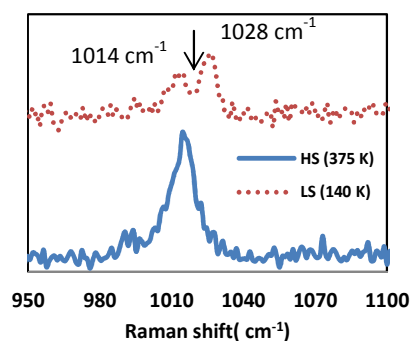


Figure D.3.3.5 : Spectres Raman pour le réseau de 50 cycles de dépôt du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ aux basses et hautes températures

L'utilisation de l'expression de l'efficacité de diffraction pour un réseau rectangulaire à relief à contraste de phase (voir l'équation (D.22) dans la partie D.2) permet de calculer l'indice de réfraction de notre matériau pour différentes longueurs d'onde, connaissant l'épaisseur (86 nm) et le facteur de remplissage (0,5). Le tracé de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (*figure D.3.3.6*) ne révèle aucune singularité dans la gamme de longueurs d'onde étudiée (région du visible). Seule une dispersion classique a été observée. Ceci est valable pour tout le domaine de température étudié. On constate également la diminution de l'indice de réfraction n avec l'augmentation de la longueur d'onde qui est une propriété qui concerne la plupart des matériaux.

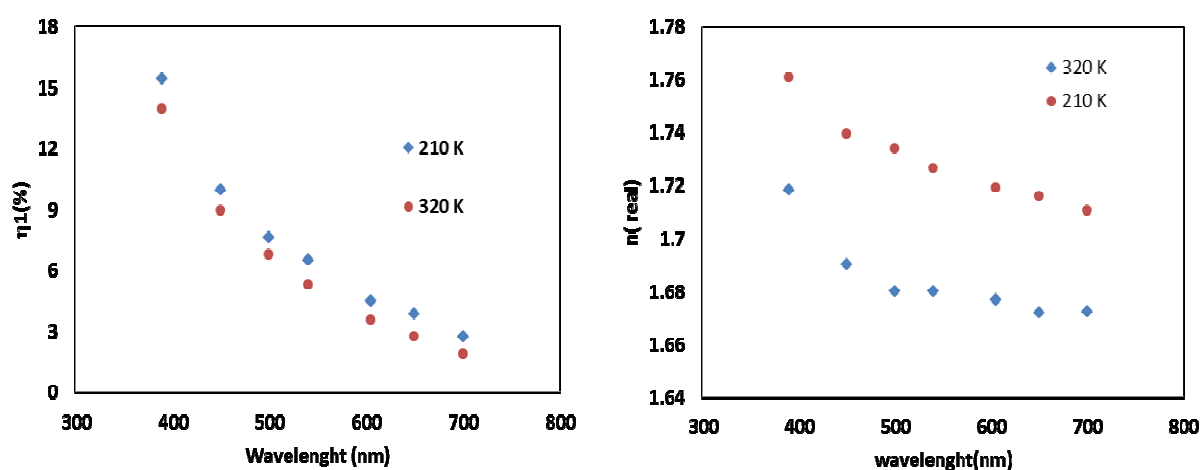


Figure D.3.3.6. : Variation de a) l'efficacité diffractée et de b) l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde à 210 K et 320 K du réseau de 50 cycles de dépôt du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Nous constatons que la valeur de l'indice de réfraction de $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ est plus grande que celle du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ pour une longueur d'onde et température donnée. Par exemple à $\lambda = 700$ nm n égale à 1.57 pour le composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ et 1.68 pour $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$, ce qui s'explique certainement par la densité du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ est plus grande. Le plus important à remarquer est que la variation de l'indice entre les deux état HS et BS est de $\Delta n_{\text{HB}} \approx 0,040$ qui correspond à une transition incomplète pour les composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ qui est plus grande que celle observée pour $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ qui est autour de $\Delta n_{\text{HB}} \approx 0,01$, cette variation prononcée peut être expliquée par $\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta \rho}{\rho}$, $\Delta \rho$ est plus élevé pour le $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$.

D.3.4. Etude de l'effet de la réduction de l'épaisseur sur la transition de spin

Des études ont été réalisées par spectroscopie Raman afin d'analyser l'effet de la réduction de l'épaisseur du film sur la transition de spin. Cette technique a été efficace pour l'étude des propriétés physiques de couches minces jusqu'à 40 nm d'épaisseur du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$. La technique de diffraction optique a permis pour l'instant d'abaisser la limite de détection à une épaisseur d'environ 15 nm.

Ainsi, les variations thermiques de l'efficacité diffractée (filtre 650 nm) des films contenant 25, 20, 15 et 10 cycles de dépôt sont représentées sur la *figure D.3.4.1*. Le **tableau D.9** récapitule les différentes températures de transition pour chaque cas.

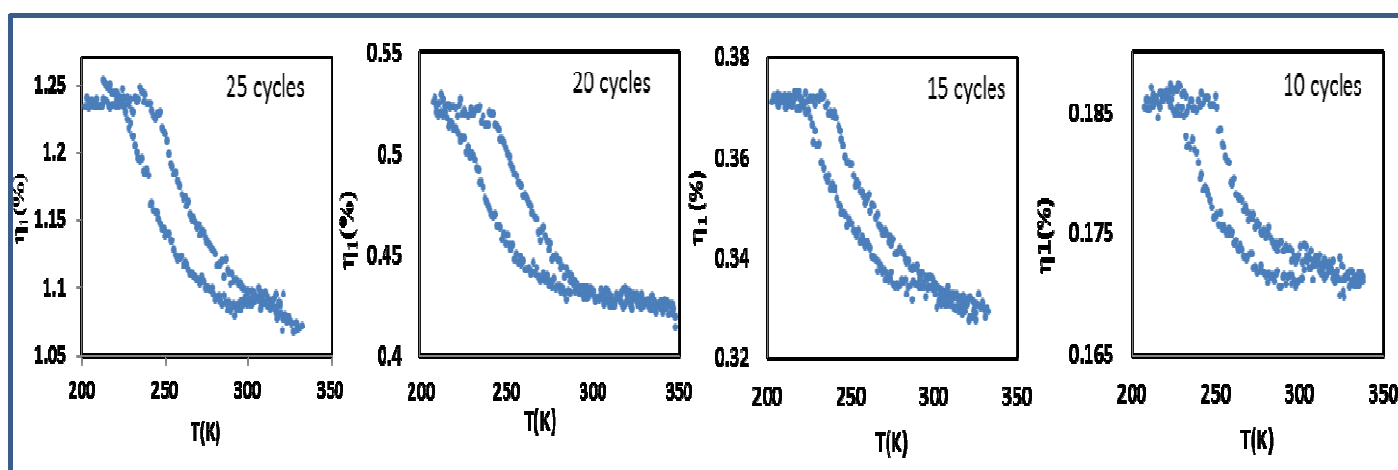


Figure D.3.4.1.: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée du réseau de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ à 650 nm pour les dépôts de 25, 20, 15 et 10 cycles.

Tableau D.9 : Températures de transition de différents dépôts du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

Nombre de cycles	$T_{1/2\uparrow}$ (K)	$T_{1/2\downarrow}$ (K)	ΔT (K)	T_{eq} (K)
10	264	250	14	257
15	262	250	12	256
20	259	242	17	251
25	257	245	12	257
50	265	252	13	259

D'après ces résultats, l'efficacité diffractée diminue en diminuant l'épaisseur et un changement prononcé de l'efficacité diffractée autour de 255 K accompagné d'un cycle d'hystérèse est observé pour chaque dépôt. Quelques différences au niveau des pentes correspondant à la dilatation thermique de l'échantillon à basses et à hautes températures sont aussi observables.

Les normalisations de l'efficacité diffractée pour les dépôts de différentes épaisseurs ont été reportées dans la *figure D.3.4.2*. Le comportement de la transition de spin est le même pour les différentes épaisseurs du composé, avec quelques légères différences sur la température de transition et la largeur du cycle d'hystérésis. Ceci est probablement lié au degré de déshydratation de l'échantillon (la quantité d'eau adsorbée par chaque échantillon est difficilement contrôlable). La transition s'effectue d'une façon graduelle avec le maintien d'un cycle d'hystérésis de largeur comprise entre 10 et 20 K centrée à des températures variables entre 250 et 260 K.

Ce résultat confirme l'hypothèse émise lors des mesures Raman réalisées sur les couches continues et structurées du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$. Il semblerait donc que le comportement de la transition de spin soit lié à l'absence de molécules invitées bpac dans le réseau et non à l'effet de la réduction de taille. La gradualité de la transition peut être expliquée par la présence de défauts. Ces données confirment que, dans la gamme d'épaisseur considérée (supérieure à 15 nm), la réduction de l'épaisseur du film n'a aucun effet sur les propriétés de transition de spin.

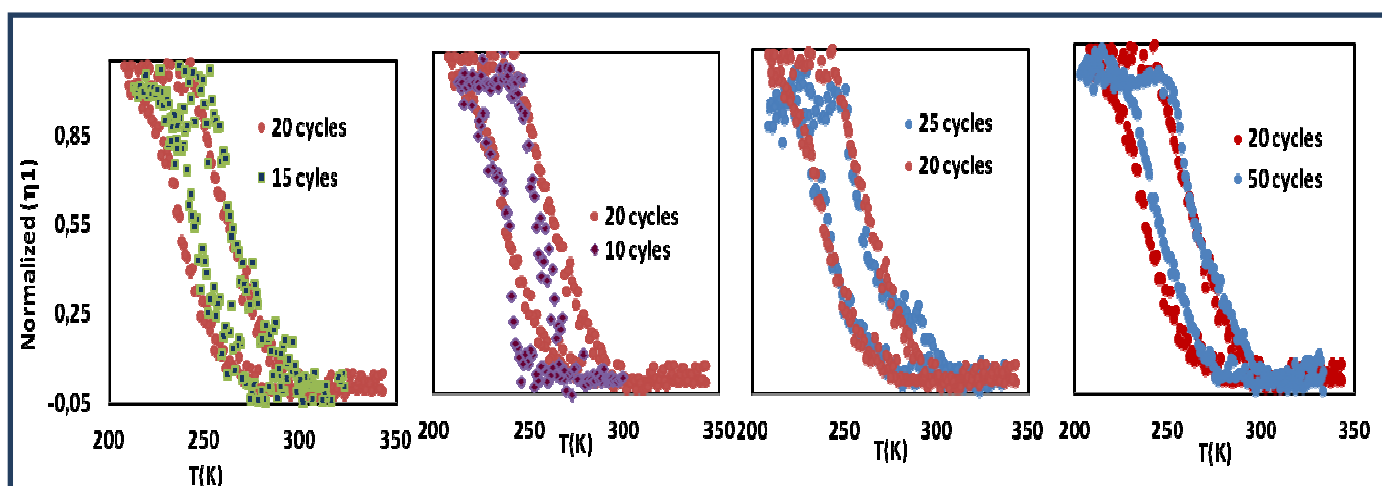


Figure D.3.4.2.: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée normalisée à 650 nm du réseau du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ pour des dépôts de 50, 25, 20,15 et 10 cycles.

Pour mieux comparer le comportement de transition de spin pour les différentes épaisseurs de dépôt du réseau du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$, nous avons tracé la variation thermique de l'indice de réfraction (ne varie pas avec l'épaisseur) calculé à partir de l'expression de l'efficacité diffractée (équation **D.23**) (**figure D.3.4.3**). Les résultats très importants mettent en évidence, d'une part, que l'indice de réfraction est le même pour chaque épaisseur et d'autre part, que l'indice de réfraction à 650 nm varie de la même façon entre les deux états de spin ($\Delta n \approx 0,040 \pm 0,005$ avec $n_{HT} \approx 1,67 \pm 0,005$ et $n_{BT} \approx 1,71 \pm 0,005$). Ce changement correspond à une variation d'indice de 2,5 %. D'autre part, l'allure des courbes est ressemblante, mais de petites différences peuvent être observées au niveau de la température de transition et de la largeur du cycle d'hystérésis. Ce résultat indique ainsi que les fractions résiduelles HS et BS sont les mêmes pour chaque dépôt.

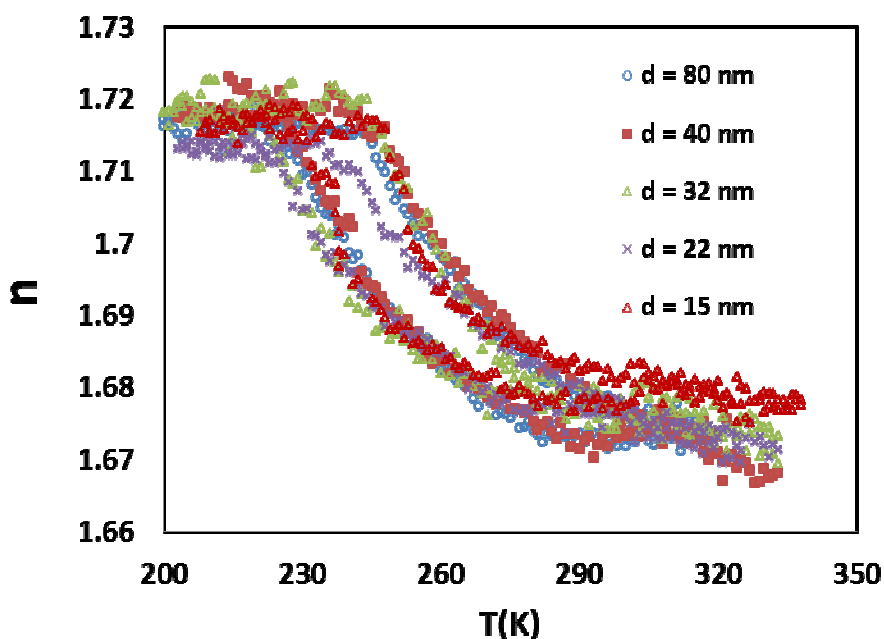


Figure D.3.4.3 : Dépendance thermique de l'indice de réfraction (650 nm) du réseau pour des dépôts d'épaisseurs de 80, 40, 32, 22 et 15 nm du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ calculé à partir des valeurs de l'efficacité diffractée.

D.3.5. Adsorption des molécules aromatiques dans les réseaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$

Notre objectif est d'essayer de détecter les effets de molécules insérées dans le réseau du composé $\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4$ sur le comportement de transition de spin de ce matériau par la diffraction optique qui a fait ses preuves pour la détection de la transition de spin. Des expériences d'adsorption similaires à celles réalisées dans la partie C.2 ont été réalisées en exposant les réseaux de lignes de dépôt de 50 cycles du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ à des vapeurs de diverses molécules aromatiques.

D.3.5.1. Effet de l'adsorption des vapeurs de molécules d'halogène de benzène (IB, BrB et CB) sur le comportement de la transition de spin des réseaux

Les courbes de la transition de spin avant et après l'adsorption de molécules d'halogènes de benzène (forme hydratée) sont présentées sur la *figure D.3.4.5*. Les valeurs de l'efficacité diffractée augmentent lors de l'adsorption de molécules invitées : ceci est dû à la variation de l'indice de réfraction du matériau associé au changement de sa densité. De plus, l'insertion de molécules invitées influence les propriétés de la transition de spin du réseau : la température de transition après l'adsorption se décale vers les hautes températures (décalage d'environ 40, 25 et 15 K pour les molécules IB, BrB et CB, respectivement). L'indice calculé pour les réseaux incorporant les différentes molécules invitées aux hautes et basses températures donne une variation de $0,080 \pm 0,005$ qui est plus importante que celle mesurée pour le réseau initial ($0,040 \pm 0,005$). Ce changement est expliqué par la diminution de la fraction résiduelle HS à basse température (la transition devient plus complète). Cette dernière hypothèse est clairement démontrée par le spectre Raman à 173 K qui présente une forte diminution du mode HS à 1014 cm^{-1} par comparaison avec la *figure D.3.3.5*.

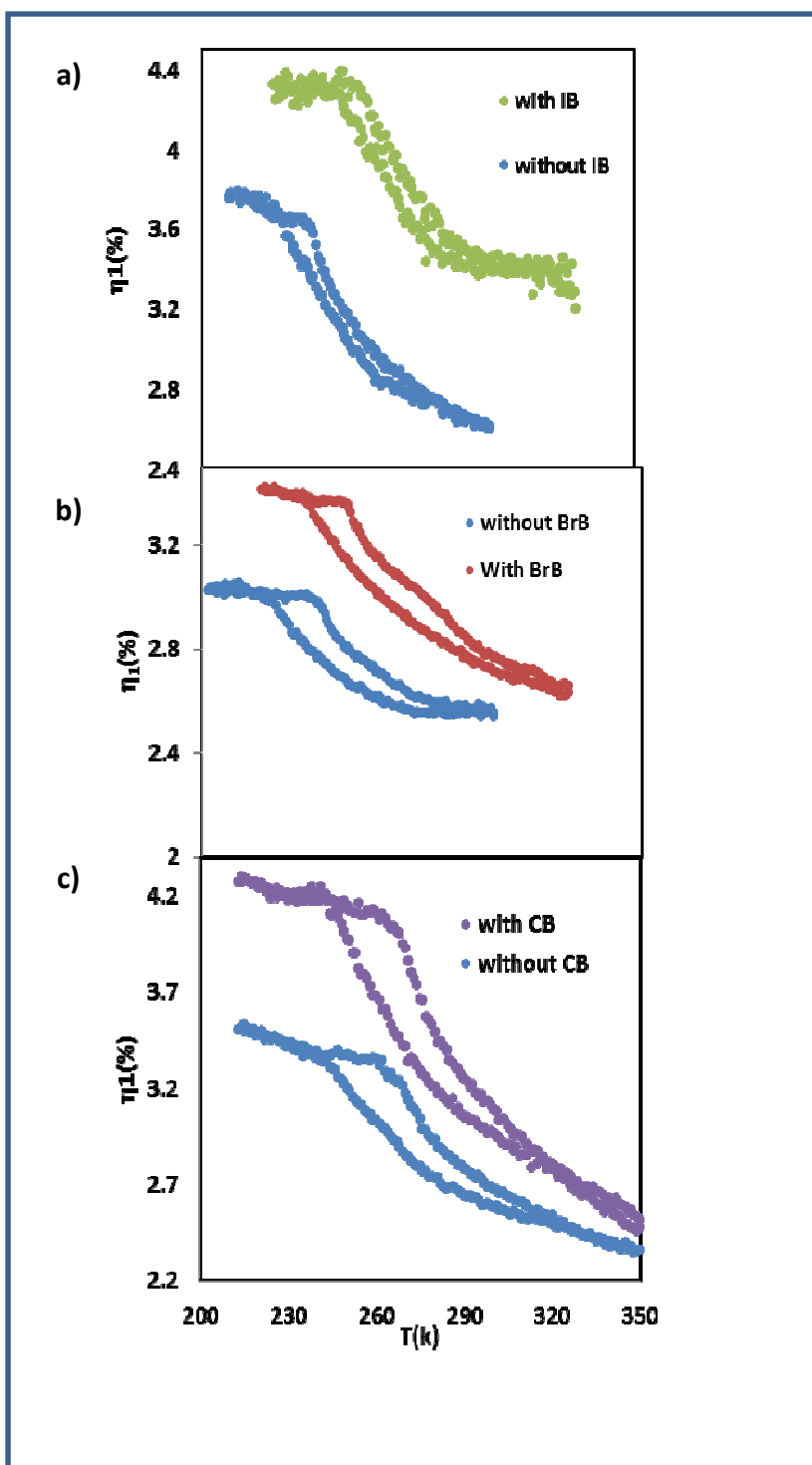


Figure D.3.4.5: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée des réseaux de 50 cycles de dépôts du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ avant et après l'adsorption de IB(a) BrB(b) et CB (c).

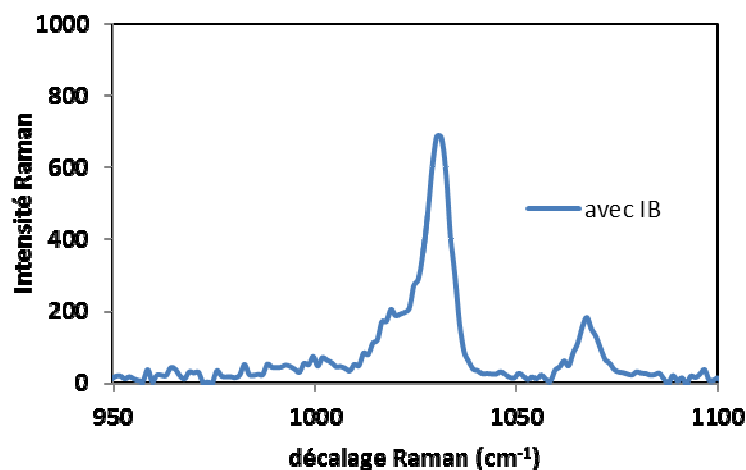


Figure D.3.4.6 : Spectre Raman pour le réseau de 50 cycles de dépôt du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ à basse température (173 K) après l'adsorption du IB

Afin de mieux voir l'effet des molécules adsorbées sur le comportement de la transition de spin, les courbes de l'efficacité diffractée normalisée avant et après l'adsorption des molécules invitées sont rassemblées sur la *figure D.3.4.7*.

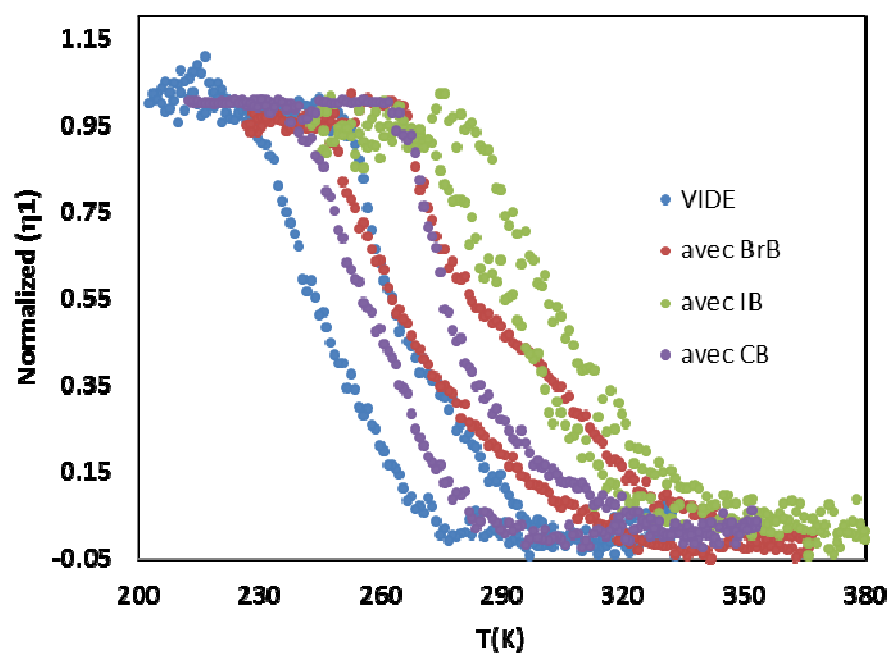


Figure D.3.4.7: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée normalisée d'un réseau de dépôt (50 cycles) du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ avant (courbe bleue) et après l'adsorption de BrB (courbe rouge), IB (courbe verte) et CB (courbe violette)

Les températures de transition sont de 298 K pour IB, 283 K pour BrB et 271 K pour CB (256 K pour le réseau initial). D'après ces résultats, nous remarquons que $T_{eq}(IB) > T_{eq}(BrB) > T_{eq}(CB)$. La même observation avait été réalisée dans le cas de l'adsorption de ces molécules sur les couches continues de $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$ (partie C.2.2 et partie B.2.2).

D.3.5.2. Etude de l'effet de la réduction de l'épaisseur sur l'adsorption de molécules invitées et sur la transition de spin

Les mêmes expériences d'adsorption ont été effectuées sur un réseau avec des motifs d'épaisseur moins importante d'environ 15 nm. La *figure D.3.5.1* montre une image AFM ainsi que l'histogramme de la distribution des hauteurs de ces échantillons tandis que les dépendances thermiques de l'efficacité diffractée sont représentées sur la *figure D.3.5.2*.

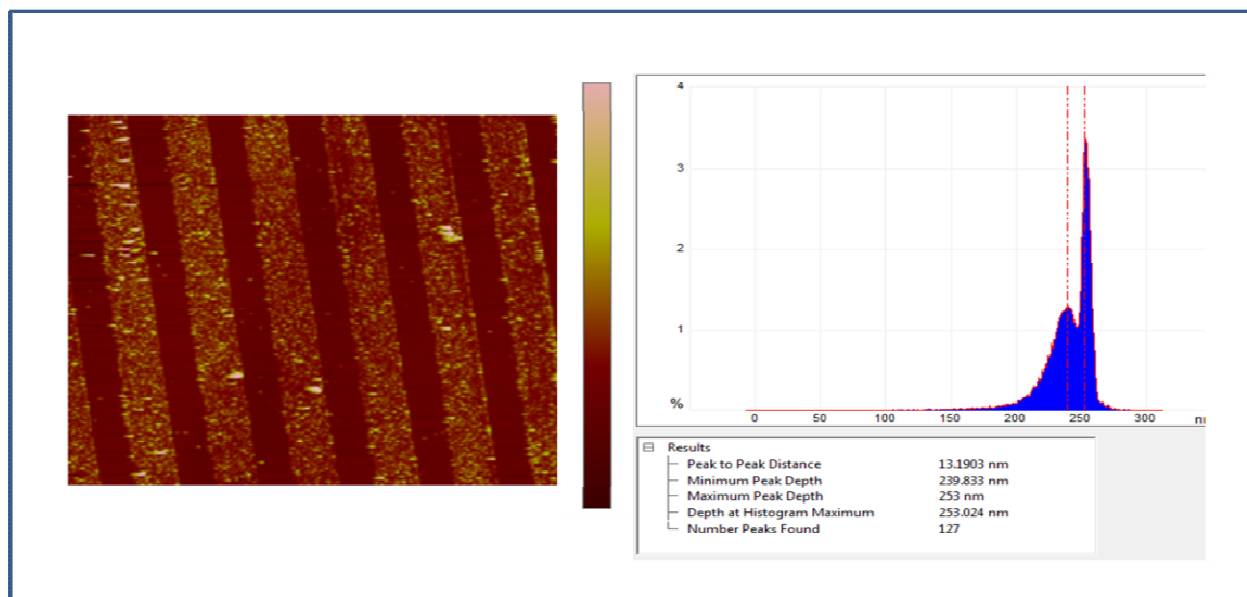


Figure D.3.5.1. Images AFM et histogrammes de distribution d'hauteur pour un réseau de 15 nm d'épaisseur du composé $\{Fe(bpac)[Pt(CN)_4]\}$

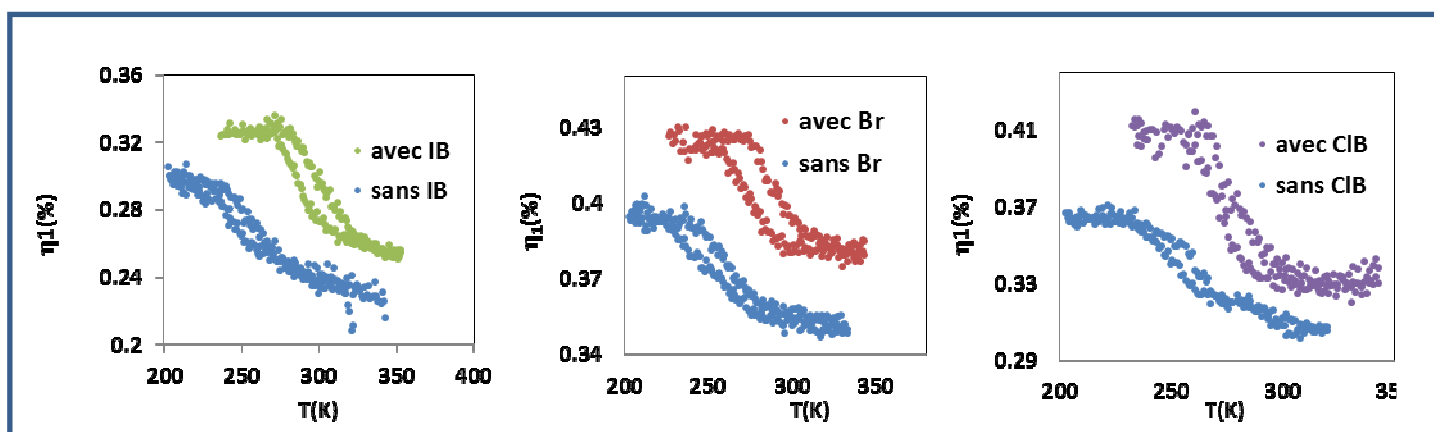


Figure D.3.5.2: Dépendance thermique de l'efficacité diffractée d'un réseau de 15 nm d'épaisseur avant et après l'adsorption de a) BrB b) IB et c) CB.

Les résultats nous permettent de conclure que l'effet des vapeurs de IB, BrB et CB est le même sur le comportement de la transition de spin quel que soit l'épaisseur. L'efficacité diffractée après l'adsorption augmente et la température de transition se décale vers les hautes températures (le **tableau D.10** résume ces températures). Ceci confirme la relation entre les molécules adsorbées et la température de transition du réseau.

Tableau D.10 : Températures de transition de chaque réseau de dépôt du composé $\{Fe(bpac)Pt(CN)_4\}$ après l'adsorption des molécules invitées de IB, BrB et CB.

Molécules invitées	T_{eq} réseau de 80 nm (K)	T_{eq} réseau de 15 nm (K)
IB	293	297
BrB	283	287
CB	273	277

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail a été d'une part, d'étudier l'effet de réduction de taille sur le phénomène de transition de spin, sur la base d'un composé de type clathrate d'Hofmann (composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$) et d'un composé de type fer-triazoles (composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$). Et en particulier de développer une nouvelle technique de détection à l'échelle nanométrique. D'autre part, de sonder les effets d'insertion de vapeurs de molécules aromatiques (halogènes de benzène et hétérocycles) sur le comportement de transition de spin de ces composés à l'échelle macroscopique, microscopique et nanométrique.

Il a été montré au cours de cette thèse :

- Qu'il existe une relation entre la nature de la molécule invitée et les propriétés de bistabilité des composés massifs $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\} \cdot x\text{G}$. La modulation de la température de transition de spin par la modification du champ de ligand est une conséquence indirecte de la force des interactions de recouvrement $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques des molécules insérées et ceux du ligand bpac pontant du réseau 3D. Plus les interactions sont fortes entre les cycles aromatiques, plus la densité électronique de l'azote pyridinique est plus forte et plus l'état bas spin est stabilisé. D'autre part, nous avons pu également observer différentes valeurs de fraction résiduelles HS à basse température en fonction de la nature de la molécule invitée.
- Qu'il est possible d'élaborer des couches minces ou des microstructures du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ par une technique d'assemblage séquentiel ou par la combinaison de cette dernière avec la lithographie électronique ou la photolithographie. Par ailleurs, une technique de lithographie douce (SAMIM) a été utilisée pour fabriquer des motifs des dérivés de la famille fer-triazole.
- Le potentiel de l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude des propriétés physiques des couches minces continues et microstructurées du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ pour des épaisseurs allant jusqu'à 40 nm. Pour ces épaisseurs, il ne semble pas y avoir d'effet significatif sur les propriétés de transition de spin qui sont similaires à celles mesurées sur le composé massif.

- Pour la première fois, l'utilisation de la diffraction optique de réseaux de composés à transition de spin, nous a permis de sonder les propriétés de bistabilité. L'utilisation de la théorie de transmittance a permis à partir de la modulation de l'efficacité de diffraction de remonter pour la première fois à la variation de l'indice de réfraction qui accompagne la transition de spin. Dans le cas du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$, la variation de l'indice de réfraction Δn ainsi calculé et celle mesurée par éllipsométrie dans la gamme de longueur d'onde du visible entre les états HS et BS est de l'ordre de 0,01. Cette variation relativement importante est associée principalement à la variation de la densité du matériau lors de la transition de spin.

- Que ces réseaux de diffraction à TS peuvent répondre d'une façon réversible et rapide à un stimulus chimique. Par exemple nous avons pu confirmer l'effet de l'adsorption de vapeurs de méthanol dans les réseaux du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ qui avait été obtenu pour le composé massif. A température ambiante, l'insertion de méthanol qui stabilise la phase HS fait basculer le matériau de l'état BS à l'état HS. Cet effet se traduit par la réduction de l'efficacité diffractée en accord avec une diminution de la densité du matériau.

- Qu'il est possible de fabriquer des réseaux de différentes épaisseurs du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ et de les caractériser par la diffraction optique. Cette dernière nous a permis d'abaisser la limite de détection de la transition de spin jusqu' à une épaisseur de 15 nm. Pour de telles épaisseurs, nous n'avons pas observé d'effet de réduction de taille sur les propriétés de transition de spin.

- Que la valeur de l'indice de réfraction n pour les réseaux du composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ est plus grande que celle calculée pour les composés $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ à une longueur d'onde et une température données, notamment en raison de la présence d'atomes plus lourds (platine). Egalement pour le composé $\{\text{Fe}(\text{bpac})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$, lors de la transition de spin, une variation de Δn , d'environ 0.04 a été obtenue (pour une transition incomplète) plus grande que celle du composé $\{[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2\}$ (~ 0.01) et peut s'expliquer par la plus grande variation du volume de la maille cristalline lors du passage de l'état HS à BS.

- Que l'adsorption des molécules aromatiques a une influence significative sur le comportement de la transition de spin des films et des réseaux jusqu'à 15 nm d'épaisseur. De plus, la corrélation entre la température de transition et la nature de la molécule adsorbée mesurée pour les composés massifs $\{\text{Fe}(\text{bpac})\text{Pt}(\text{CN})_4\}$ est confirmée dans le cas des couches minces et des réseaux. Ce résultat est prometteur en ce qui concerne la sélectivité dans le cadre de la réalisation de capteurs de gaz.

A l'issue de ce travail, nous pouvons maintenant envisager des perspectives sur les plans fondamental et appliqué. Concernant la recherche fondamentale, un effort reste à fournir au niveau de l'étude de l'effet de la réduction de taille sur les propriétés de transition de spin. Ceci pourra être accompli en abaissant la limite de détection soit par la diffraction optique, soit par les techniques basées sur les plasmons de surface (thèse de Khaldoun Abdul-Kader en cours).

Du point de vue applicatif, il s'agira de développer de véritables capteurs de gaz; cela nécessitera au préalable de bien cerner les paramètres de sensibilité et de sélectivité de nos réseaux de composés actifs vis-à-vis des différentes molécules que l'on souhaitera détecter.

Par ailleurs, les propriétés de ces matériaux micro- et nanostructurés et en particulier la variation très importante de l'indice de réfraction pourraient être utilisées dans le cadre du développement de dispositifs dans les domaines de l'optique et de la photonique, par exemple pour fabriquer des guides d'ondes, des filtres adressables,.....

Bibliographie

- [1] a) L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti. Accad. Naz. Lincei*, **1931**, 64, 167. d) Cambi, L., Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 656. c) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1937**, 70, 2067.
- [2] J. S. Griffith, *Proc. Roy. Soc. A.*, **1956**, 235, 23.
- [3] C. J. Balhassen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 538.
- [4] R.J. Stoufer, D. H. Bush et W. B. Hardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732.
- [5] a) A. H. Ewald, R. L. Martin, I.G. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. A.*, **1964**, 280,235. b) P. J. Van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 233, 259.
- [6] H. Toftlund, *coord. Chem. Rev.*, **1989**, 94, 67.
- [7] P. Gutlich, *struct. Bond.*, **1981**, 44, 83.
- [8] a) R. C. Stoufer, D. H. Bush, W. B. Hadley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 3732. b) M. G. Simmons, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 126. c) J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255. d) C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, M. Verdagner, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3174. e) J. Faus, M. Julve, , F. Lloret, J. A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5535. f) S. K. Tiwary, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5239.
- [9] a) W. Z. Kläui, *Naturforsch. B.*, **1979**, 34, 1403. b) P. Gütlich, B. R. McGarvey, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3704. c) W. Kläui, W. Eberspach, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3977.
- [10] a) M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7669. b) J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7833. c) D. Cozak, F. Gauvin, *Organometallics* **1987**, 6, 1912. d) Y. Garcia, P. Gütlich, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 49.
- [11] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 241. L. Kaustov, M. E. Tal, A. I. Shames, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3503.
- [12] R. Schlapp, W. G. Penney, *Phys. Rev.*, **1932**, 42, n° 5, 666.
- [13] P. Gutlich, H. Goodwin, (ed.) *Top. Curr. Chem.*, **2004**, Vols. 233-235,.
- [14] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3313.
- [15] Bousseksou A, Machado H. C, Varret F, *J. Phys. I France.* **1995**, 5, 747.

- [16] V. Ksenofontov, G. Levchenko, H. Spiering, P. Gütllich, J. F. Létard, Y. Bouhedja, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 545.
- [17] C. M. Bartual, L. Salmon, A. Akou, N. A. O. Villar, H. J. Shepherd, M. C. Munez, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 507.
- [18] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [19] Kahn O, Kröber J, Jay C, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 178.
- [20] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.
- [21] V. Zelentsov., *Sov. Sci. Rev. Chem. B.* **1981**, 81, **543**.
- [22] J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4650.
- [23] a) V. J. Wajnflasz, *J. Phys. Stat. Solidi.*, **1970**, 40, 537. b) I. Shteto, K. Boukheddaden, F. Varret, *Phys. Rev.*, **1999**, 60, 5139.
- [24] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares. K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I. France.* **1992**, 2, 1381.
- [25] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [26] S. Ohnishi, S. Sugano, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1981**, 14, 39.
- [27] K.F. Purcell, M.P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2620.
- [28] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley - VCH, **1993**.
- [29] C. Roux, J. Zarembowitch, J. P. Itié, A. Polain; M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 574.
- [30] J. C. McCusker, M. Zvagulis, H. G. Drickamer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1380.
- [31] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 5045.
- [32] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukheddaden, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.*, **2000**, 13, 451. (67) J. Jeftic, Thèse Université Bern, Switzerland, **1997**.
- [33] E. König, G. Ritter, J. Waigel, H. A. Goodwin, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 83, 3055.
- [34] E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *C. R. Acad. Sci.-Paris, Series IIc: Chemistry.*, **2001**, 4, 181.
- [35] A. N. Das, B. Ghost, *J. Phys. C.*, **1983**, 16, 1799.
- [36] Y. Garcia; P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2426.
- [37] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2142.

- [38] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- [39] T. Kambara, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, 4199.
- [40] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich, “*Pressure Effect Studies on Spin Crossover and Valence Tautomeric Systems*”, in *Top. Curr. Chem., Spin Crossover in Transition Metal Compounds III.*, **2004**, 235, 23.
- [41] G. Molnár, T. Guillon, N. Ould Moussa, L. Rechinat, T. Kitazawa, M. Nardone, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 423, 152.
- [42] A. Bousseksou, N. Negre, M. Goiran, L. Salmon, J. P. Tuchagues, M. L. Boillot, K. Boukhedaden, F. Varret., *Eur. Phys. J. B.* **2000**, 13, 451-456. b) A. Bousseksou, K. Boukhedaden, M. Goiran, C. Consejo, M. L. Boillot, J.P. Tuchagues, *Phys. Rev. B.*, **2002**, 65, 172412.
- [43] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Comm*, **1982**, 906.
- [44] S. Descurtins, P. Gütllich, C.P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1.
- [45] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.
- [46] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 111, 275.
- [47] J. Zarembowitch, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 255.
- [48] a) C. Roux, *Thèse de doctorat*, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, **1992**; b) C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273.
- [49] a) J. Zarembowitch, C. Roux, M. L. Boillot, R. Claude, J. P. Itie, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 234, 247; b) M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 47.
- [50] M. Sorai, Y. Yumoto, D. Halepoto, and L. Larkworthy, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, 421.
- [51] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4137; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4069.
- [52] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, J. Waigel, and H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 18960.
- [53] A. Bousseksou, G. Molnár, J. P. Tuchagues, N. Menendez, E. Coddjovi, F. Varret, C. R. Chim., **2003**, 6, 385.
- [54] E. König, “Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes”, in *Struct. Bonding*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1991**, 76, 51.

- [55] M. N. Greenwood, T. G. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, **1971**, Chapman and Hall Ltd, London.
- [56] a) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, 33, 575, b) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids.*, **1974**, 35, 555.
- [57] J. H. Takemoto, B. Hutchinson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1972**, 8, 769.
- [58] J. H. Takemoto, B. Hutchinson, *Inorg. Chem*, **1973**, 12, 705.
- [59] A. Bousseksou, J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 409.
- [60] J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. M. Garvey, F. Varret, "Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin Crossover Systems", in *Top. Curr. Chem, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, **2004**, 235, 85.
- [61] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1152
- [62] W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. C. Machado, F. Varret, *Meas. Sci. Technol.* **1998**, 9, 1311.
- [63] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 2069.
- [64] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 485.
- [65] M. C. Muñoz, J. A. Real. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 2068.
- [66] J. Kröber, J. P. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Grolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthiervassal, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1404.
- [67] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 263.
- [68] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 229.
- [69] P. J. Van Koningsbruggen, *In Topics in Current Chemistry*; P. Gülich, H. A. Goodwin, Eds. Springer Verlag, 123, Vol. 233, p 123.
- [70] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9810.
- [71] O. Kahn, C.J. Martinez, *Science.*, **1998**, 279, 44.
- [72] O. Roubeau, J. M. A. Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 144.
- [73] O. Roubeau, J.M. Alcazar Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, Reedijk, *J. New J. Chem.*, **2001**, 25, 144.
- [74] Garcia, Y. ; Van Koningsbruggen, P. J. ; Lapouyade, R. ; Rabardel, L. ; Kahn, O. ; Wiczorek, M. ; Bronisz, R. ; Ciunik, Z. ; Rudolf, M. L. C. R. *Acad. Sci. Paris, Série II c* **1998**, 523.
- [75] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A.M. Van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron.*, **1990**, 9, 2971.

- [76] A. Ozarowski, S. Z. Yu, B.R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3167.
- [77] A. Ozarowski, S. Z. Yu, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J.E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**,30, 3167–3174.
- [78] O. Roubeau, P. C. M. Gubbens, D. Visser, M. Blaauw, P. D. de Reotier, A. Yaouanc, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, S. Sakarya, U. A. Jayasooriya, S. P. Cottrell, P. J. C. King, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 395, 177.
- [79] a) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2617; b) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6325.
- [80] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B.*, **2004**, 38, 541.
- [81] S. Pillet, V. Legrand, M. Souhassou, C. Lecomte, *Phys. Rev. B.*, **2006**, 74 , 140101.
- [82] A. Desaix, O. Roubeau, J. Jeftic, J.G. Haasnoot, K. Boukheddaden, E. Codjovi, J. Linares, M. Noguès, F. Varret, *Eur. Phys. J. B.*, **1998**, 6, 18.
- [83] Garcia, Y. ; Kahn, O. ; Rabardel, L. ; Chansou, B. ; Salmon, L. ; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4663.
- [84] a) K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, 36, 1149; b) K. A. Hofmann, H. Arnildi, *Chem. Ber.*, **1906**, 39, 339.
- [85] a) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, 1949, 163, 566; b) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319; c) H. M. Powell, J. H. Rayner, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
- [86] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J.Mater. Chem.* **1996**, 6, 119.
- [87] V. Niel, J.-M. Martinez-Agudo, M.-C. Munoz, A.-B. Gaspar, J.-A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838.
- [88] G. Agustí, S. Cobo, A.B. Gaspar, G. Molnár, N.O. Moussa, P.Á. Szilágyi, Villö Pálfi, C. Vieu, M.C. Muñoz, J.A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6721.
- [89] C. Bartual-Murgui, N. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. MuÇoz, L. Salmon, G. Moln_r, A. Bousseksou, J. A. Real, *J. Mater.Chem.* **2011**, 21, 7217.
- [90] T. Tayagaki, A. Galet, G. Molnar, M. C. MuÇoz, A. Zwick, K. Tanaka, J. A. Real, A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 14859.
- [91] S. Cobo, D. Ostrovskii, S. Bonhommeau, L. Vendier, G. Molnar, L. Salmon, K. Tanaka, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 9019.

- [92] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. MuÇoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4767.
- [93] G. Agusti, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. S_nchez-Royo, M. C. MuÇoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem.* 2009, 121, 9106 –9109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8944.
- [94] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F.L_tard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10998.
- [95] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Mart_nez, P. Pardo-Ib_Çez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gtlich, J. A. Real, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 6533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6433.
- [96] F. Volatron, L. Catala, E. Rivie_re, A. Gloter, O. Ste phan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6584.
- [97] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar, A. Bousseksou, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 8360 . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8236.
- [98] S. Cobo, G. Molnar, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5918. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5786.
- [99] G. Molnar, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2163.
- [100] C. Bartual- Murgui, L. Salmon, A. Akou, C. Thibault, G. Molnar, T. Mahfoud, Z. Sekkat, J. A. Real, A. Bousseksou, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 2089.
- [101] Ryo Ohtani, Ko Yoneda, Shuhei Furukawa, Nao Horike, Susumu Kitagawa, Ana B. Gaspar, O M. Carmen Munoz, Jose A. Real, and Masaaki Ohba., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600.
- [102] C. R. Bailey, J.T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6767.
- [103] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024.
- [104] J. F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, 221.
- [105] I. Imaz, D. Maspoch, C. Rodriguez-Blanco, J. Perez-Falcon, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1857.
- [106] A. Tissot, J.F. Bardeau, E. Riviere, F. Brisset and M. L. Boillot., *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 7806.
- [107] V. Martinez, I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gutlich and J. A. Real, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 4271.

- [108] J. F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr.Chem.*, **2004**, 235, 221.
- [109] J. F. Letard, O. Nguyen, N. Daro, *Patent* FR2894581, **2007**.
- [110] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S.-i. Mouri, K. Tanaka, O. Fouche, E. Freysz, J. F. Letard, *Chem.Commun.*, **2008**, 4327.
- [111] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Adv. Mater.*, **2007**,19, 1359.
- [112] C. Thibault, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, C. Vieu, *Langmuir*, **2010**, 26, 1557.
- [113] T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.- F. Letard, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6122.
- [114] C. Arnaud, T. Forestier, N. Daro, E. Freysz, J. F. Letard, G. Pauliat, G. Roosen, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 131.
- [115] S. M. Neville, C. Etrillard, S. Asthana, J.- F. Letard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 282.
- [116] L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. C. Micheau, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5499.
- [117] I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou ., *Polyhedron .*, **2012**, 38, 245.
- [118] I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou., *Chem. Eur. J.* **2012**. DOI:10.1002/Chem.201201063.
- [119] F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6584.
- [120] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2008**, 47, 6433.
- [121] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar , A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 8236.
- [122] H. Soyer, C. Mingotaud, M. L. Boillot , P. Delhaes, *Langmuir.*, **1998**, 14, 5890.
- [123] H. Soyer, E. Dupart, C. J. Gomez-Garcia, C. Mingotaud , P. Delhaes, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 382.
- [124] H. Soyer, E. Dupart, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, P. Delhaes, *Colloids Surf.A.*, **2000**, 171, 275.
- [125] J. F. Letard, O. Nguyen, H. Soyer, C. Mingotaud, P. Delhaes and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3020.
- [126] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Mohwald, D. G. Kurth, *J. Am.Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3110.
- [127] D. Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga , C. Y. Duan, *Angew. Chem.,Int. Ed.*, **2009**, 48, 1475.

- [128] S. W. Lee, J. W. Lee, S. H. Jeong, I. W. Park, Y. M. Kim and J. I. Jin, *Synth. Met.*, **2004**, 142, 243.
- [129] A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura and T. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 476.
- [130] A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura and T. Yokoyama, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 336.
- [131] C. Faulmann, J. Chahine, I. Malfant, D. de Caro, B. Cormary, L. Valade, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2480.
- [132] Holger Naggert, Alexander Bannwarth, Steffen Chemnitz, Thomas von Hofe, Eckhard Quandt, Felix Tuczek. *Dalton Transaction.*, **2011**, 40, 6364.
- [133] Tarik Mahfoud, Gabor Molnar, Saioa Cobo, Lionel Salmon, Christophe Thibault, Christophe Vieu, Philippe Demont, Azzedine Bousseksou. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99, 053307.
- [134] G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 106, No. 38, **2002**.
- [135] S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. A. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 6721.
- [136] O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem.*, **2009**, 48, 5038-5041.
- [137] a) C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Mater. Chem. Phys.*, **1993**, 35, 225. b) C. M. Bell, M. F. Arendt, L. Gomez, R. H. Schmech, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 8314.
- [138] W. Jin, A. Toutianoush, M. Pyrasch, J. Schnepf, H. Gottschalk, W. Rammensee, B. Tieke. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 12062.
- [139] M. Pyrasch, A. Toutianoush, W. Jin, J. Schnepf, B. Tieke, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 245.
- [140] M. Pyrasch, B. Tieke, *Langmuir* **2001**, 17, 7706-7709.
- [141] G. Félix, K. Abdul-Kader, T. Mahfoud, I. A. Gural'skiy, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou., *J. Am Chem. Soc.* **2011**, 133, 15342.
- [142] C. M. Quintero, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3745.
- [143] F. J. MuÇoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. MuÇoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8013.
- [144] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525-5534. b) C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1584-1586.

- [145] R. A. Katritzky, A. C. Ramsden, J. A. Joule, V. V. Zhdamkin, *Handbook of Heterocyclic Chemistry, Third Edition*.
- [146] J. A. R. Velamazán, M. A. Gonzalez, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5083.
- [147] A. Akou, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, C. Bartual-Murgui, C. Thibault, C. Vieu, G. Molnár, A. Bousseksou. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 3752.
- [148] a) A. Hauser, *Chemical Physics Letters*. **1993**, 202, 173. b) S. I. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3291. c) E. D. Loutete-Dangui, F. Varret, E. Codjovi, P. R. Dahoo, H. Tokoro, S. I. Ohkoshi, C. Eypert, J. F. Létard, J. M. Coanga, K. Boukheddaden, *Phys. Rev. B*, **75**, **2007**, 184425.
- [149] a) C. Palmer et E. Loewen (first edition), « *Diffraction grating handbook* », 6th edition, Newport Corp., **2005**. b) Born, M., and Wolf, E. (1980). "Principles of Optics" (5th edition), Pergamon, Oxford.
- [150] H. A. Bethe., *Physical Review, second series*, vol. 66, n° 7-8, pp. 163 - 182, **1944**. Gaylord, T. K., and Moharam, M. G. (1985). *Proc. IEEE* **73**, 894–937. J. Turunen, F. Wyrowski, (ed.) (1997). *Akademie Verlag, Berlin*. R. Petit, Ed., *Topics in current physics*, vol 22 (springer-verlag, Berlin, **1980**). D. Maystre, *selected papers on diffraction gratings, SPIE Milestone series* Vol. MS835 (SPIE, Bellingham, **1993**).
- [151] "Theoretical and Practical Limits on the Design Fabrication of Free Space Optical Interconnects" These de V. V. Wang. June **1991**.
- [152] R. Kachap. "Fiber Bragg gratings". *Academic Press*. **1994**.
- [153] a) S. Astileam, Ph. Lalanne, P. Cambril, H. Launois. *Opt. Lett.* **1998**, 23, 552. b) Ph. Lalanne, S. Astileam, P. Chavel, E. Cambril, H. Launois. *Opt. Lett.* **1998**, 23, 1081. c) Ph. Lalanne, S. Astileam, P. Chavel, E. Cambril and H. Launois. *Optics & photonics news*. **1998** 9. 21. d) Ph. Lalanne, S. Astileam, P. Chavel, E. Cambril and H. Launois. *J. Opt. Soc. Am. A*. **1999**, 16, 1143. e) L. Lee, Ph. Lalanne, J. C. Rodier and P. Cambril. *Opt. Lett.* **2000**, 25, 1690.
- [154] a) J.W. Dally, D.T. Read. *Experimental Mechanics*, **1993**, 33, 270. b) H. Chen, D. Liu. *Experimental Mechanics*. **2001**, 41, 165. c) S. Kishimoto, H. Xie, N. Shinya. *Optics and Laser in Engineering.*, **2000**, 34, 1–14.
- [155] a) H. Xie, H. Shang, F. Dai, B. Li, Y. Xing. *Optics and Laser Technology*, **2004**, 36, 291. b) H. Xie, B. Li, R. Geer, B. Xu et J. Castracane. *Optics and Lasers in Engineering.*, **2003**, 40, 163.

- [156] a) D. T. Read, J. W. Dally, M. Szanto. *Experimental Mechanics.*, **1993**, 33, 110. b) C.A. Sciammarella, F.M. Sciammarella et T. Kim. *Experimental Mechanics.*, **2003**, 43, 341.
- [157] A. Tserepi, E. Gogolides, K. Tsougeni, V. Constantoudis, E. S. Valamontes *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 113502.
- [158] W. T. S. Huck, N. Bowden, P. Onck, T. Pardoën, J. Hutchinson, G. M. Whitesides *Langmuir* **2000**, 16, 3497.
- [159] S. M. Gubanski. S. H. Kim, E. A. Cherney, R. Hackam *IEEE Trans Electr Insul.* **1992**, 5, 1065.
- [160] A. Tóth, I. Bertóti, M. Blazsó, G. Bánhegyi, A. Bognar, X. Szaplóczay *J Appl Polym Sci* **1994**, 52, 1293.
- [161] H. Hillborg, J. F. Ankner, U. W. Gedde, G. D. Smith, H. K. Yasuda *Polymer.* **2000**, 41, 6851.
- [162] a) R. Petit., *Rev. Opt.*, **1966**, 45, 249. b) D. Maystre., *Opt. Commun.*, **1972**, 6, 50. c) C. Botten, M.S. Craig, R.C. McPhedran, J. L. Adams, J.R. Andrewartha., *Opt. Acta.* **1981**, 28, 413. d) R. Magnusson, T.K. Gaylord., *J. Opt. Soc. Am.*, **1978**, 68, 1777. e) M. G. Moharam, T.K. Gaylord., *J. Opt Soc. Am. A.* **1981**, 71, 811. f) M. G. Moharam, T.K. Gaylord., *J. Opt Soc. Am. A.* **1983**, 73, 1105. g) M. G. Moharam, D.A. Grann, E.B. Pommet, T. K. Gaylord.. *J. Opt Soc. Am. A.*, **1995**, 12, 1068. h) M. G. Moharam, D.A. Pommet, E.B. Grann, and T.K. Gaylord., *J. Opt Soc. Am. A.*, **1995**, 12, 1077.
- [163] M. G. Moharam, T.K. Gaylord. *J. Opt. Soc. Am.* **1982**, 72, 1385.
- [164] M. G. Moharam. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **1988**, 883, 8-11.
- [165] S. T. Han, Y. Tsao, R. M. Walser, M. B. Becker. *Appl. Opt.* **1992**, 31, 2343.
- [166] a) Xufeng Jing, Yunxia Jin. *Applied Optics*, **2011**, 50, 9. b) R. Magnusson, D. Shin. *J. Opt. Soc. Am. A.* **1969**, 6, 412. c) R. Magnusson, T. K. Gaylord. *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, 68, 6. d) Tomas K. Gaylord, Fellow. *IEEE*, M.G. Moharam, senior member, *IEEE. Proceedings of IEEE*, **1985**, 37, 5.
- [167] J.W. Goodman, *An introduction to Fourier Optics. McGraw-Hill Book Company*, **1969**.
- [168] M. Born and E. Wolf, *principales of optics: "electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light" tirth edition. Pergamon press*, **1980**.
- [169] a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 153. b) B. K. Gale, M. A. Eddings, S. O. Sundberg, A. Hatch, J. Kim and T. Ho, in *Comprehensive Microsystems*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2008**, vol. 1, pp. 341–378.
- [170] Stein et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3693.
- [171] H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Mayer, *US Pat.*, **1974**, 3821376.

- [172] L.V. Kondrachova, R.A. May, C.W. Cone, D.A. Vanden Bout, K. J. Stevenson, *Langmuir*, **2009**, 25, 2508.
- [173] H. Köhler, *Optica Acta.*, 1981, 28, 1691.
- [174] I. Richter, P. C. Sun, F. Xu, Y. Fainman. *Applied Optics*. **1995**, 34, 14.
- [175] V. Legrand et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5693-5706.
- [176] a) R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* _North-Holland, Amsterdam, **1977**. b) S. Logothetidis and H.M.Polatoglou, *physical review B*, **1987**, 36,14. c) H.G. Tompkins *A User's Guide to Ellipsometry* Academic Press, Boston (**1993**).
- [177] D. Marcuse, *Light Transmission Optics*, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York (**1982**).
- [178] M del Mar Sánchez-López, Ignacio Moreno and Antonio Martínez-García."Teaching diffraction gratings by means of a phasor analysis".
- [179] a) J. H. Gladstone, T. P. Dale, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1863**, 153, 317-343. (b) D. K. Teertstra,. *Can. Mineral.* **2005**, 43, 543.
- [180] a) R. Rupp. *Opt. Comm.* **2000**, 182, 273-279. b) Maxwell Garnett, J. C. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1904**, 203, 385.
- [181] a) R. C. Bailey, J. T. Hupp,. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6767. (b) X. Dang, K. J. Stevenson, J. T. Hupp,. *Langmuir* **2001**, 17, 3109. (c) Mines, G. A.; Tzeng, B.; Stevenson, K. J.; Li, J.; Hupp, J. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 154. c) R. C. Bailey, J. M. Nam, C. A. Mirkin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13541. d) J. C. Cau, H. Lalo, C. Severac, J. P. Peyrade, E. Trévisiol, V. Leberre, J.M. Francois, C. Vieu,. *Oncologie*, **2009**, 11, S148.
- [182] a) J. B. Goh, P. L. Tam, R. W. Loo, M. C. Goh, *Anal. Biochem.*, **2003**, 313, 262. b) R. W. Loo, P. L. Tam, J. B. Goh and M. C. Goh, *Anal. Biochem.*, **2005**, 337, 338. c) J. B. Goh, R. W. Loo and M. C. Goh, *Sens. Actuators, B*, **2005**, 106, 243.
- [183] a) G. Acharya, C. L. Chang, D. D. Doorneweerd, E. Vlashi, W. A. Henne, L. C. Hartmann, P. S. Low and C. A. Savran, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15824. b) C. L. Chang, G. Acharya and C. A. Savran, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 233901. c) G. Acharya, C. L. Chang, D. P. Holland, D. H. Thompson and C. A. Savran, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 105

Annexes

Annexe B.1: Synthèse du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac)

La synthèse totale du ligand 4,4'-bis(pyridil)acétylène (bpac) se fait en trois étapes comme le montre la *Figure B.1* :

1^{ère} étape - Iodopyridine (2 mmol), 2-méthyle-3-butyn-2-ol (3 mmol), diisopropylethylamine (3 mmol), iodure de cuivre (0.02 mmol) et tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.01 mmol) sont mélangés dans 10 mL d'eau et le mélange réactionnel est mis sous agitation à 70°C pendant 24 h. Le produit de la réaction est extrait avec de l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée avec du MgSO₄. Enfin, le solvant est évaporé sous vide pour donner une poudre marron claire de 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol (rendement = 98 %). ¹H-NMR: (300 MHz, (CD₃)₂SO, δ en ppm): 8.57 (2H, d), 7.36 (2H, d), 1.47 (6H, s).

2^{ème} étape - 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol (1 mmol), hydroxyde de sodium (1.5 mmol) et toluène, préalablement séché, sont ajoutés dans un ballon et mis sous agitation à la température de reflux pendant 4 heures sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et laissé évaporé à l'air. Une poudre blanche microcristalline et très volatile de 4-ethynilpyridine est obtenue avec un rendement de 60 %. ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 8.62 (2H, d), 7.37 (2H, d), 3.40 (1H, s).

3^{ème} étape - Finalement, le procédé de couplage suivit lors de la première étape est réalisé à nouveau en utilisant le précurseur synthétisé lors de la deuxième étape. Ainsi, 4-ethynilpyridine (3 mmol), 4-iodopyridine (2mmol), diisopropylethylamine (3mmol), iodure de cuivre (0.02 mmol) et tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.01 mmol) sont mélangés dans 10 mL d'eau et mis sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le produit de la réaction est extrait avec du chlorure de méthylène. Après séchage de la phase organique, la solution est évaporée sous vide pour obtenir une poudre grise claire (rdt = 65 %). Le produit brut est purifié par colonne chromatographique sur silice avec comme éluant le mélange CH₂Cl₂:EtOAc (1:1). ¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃, δ en ppm): 8.63 (4H, d), 7.40 (4H, d), 3.40 (1H, s).

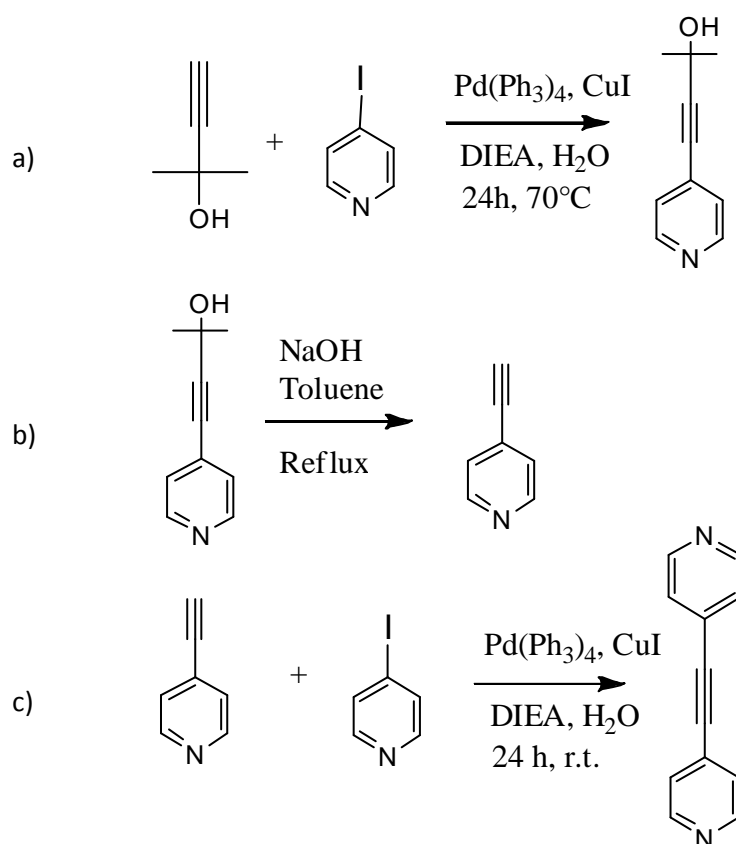

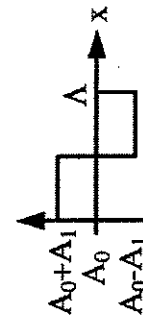
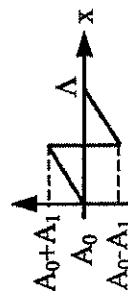


Figure B.1 - Schéma représentant les trois étapes de la synthèse du ligand *bpac*, a) étape 1 : Synthèse du 2-Méthyl,4-(4'-pyridil),3-butyn,2-ol b) étape 2 : Synthèse de la 4-éthynilpyridine et c) étape 3 : Synthèse du 4,4'-bis(pyridyl)acétylène.

Annexe D.1

Tableau D.2 : Expressions de l'efficacité diffracté obtenu à partir de la théorie de transmittance pour les réseaux plans.

Profil du réseau	Réseau de phase	Réseau d'absorption	Transmittance
<p>Sinusoidale</p> 	$\exp[-jk_0 \Delta n(x)d]$ $J_m^2(2\gamma)$ (33.8%)	$\exp[-jk_0 \{\alpha_0 + \Delta\alpha(x)d\}]$ $\exp[-2\psi_0] I_m^2(\psi_1)$ (4.8%)	$\tau_0 + \Delta\tau(x)$ $\tau_0^2, m=0$ $\left(\frac{\tau_1}{2}\right)^2, m=\mp 1$ $0, m \neq \mp 1$ 6.25%
<p>Rectangulaire $0 < f < 1$</p> 	$\cos^2(2\gamma), m=0$ $0, m = \text{even}$ $\left(\frac{2}{m\pi}\right)^2 \sin^2(2\gamma), m = \text{odd}$ (40.5%)	$\exp[-2\psi_0] \cosh^2(\psi_1), m=0$ $0, m = \text{even}$ $\exp[-2\psi_0] (2/m\pi)^2 \sinh^2(\psi_1), m = \text{odd}$ (10.13%)	$\tau_0^2, m=0$ $0, m = \text{even}$ $\left(\frac{2\tau_1}{\pi m}\right)^2, m = \text{odd}$ 10.13%
<p>Triangulaire $0 < p < 1$</p> 	$[2\gamma + m\pi]^{-2} \sin^2(2\gamma)$ (100%)	$\exp[-2\psi_0] \{(2/m\pi)^2 \sinh^2(\psi_1)\}^{-1} \sinh^2(\psi_1)$ (1.86%)	$\tau_0^2, m=0$ $\left(\frac{\tau_1}{\pi m}\right)^2, m \neq 0$ (2.53 %)
<p>Definitions</p>	$A_0 = n_0, \tau_0, \alpha_0$ $A_1 = n_1, \tau_1, \alpha_1$	$\gamma = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_0}$	$\psi_0 = \alpha_0 d, \psi_1 = \alpha_1 d,$

Auteur : Amal AKOU

Titre: Matériaux Moléculaires Bistables: Applications aux Capteurs de Gaz

Résumé de thèse

Les matériaux moléculaires à transition de spin (TS) offrent de nombreuses opportunités en termes d'applications dans le domaine de l'électronique, du stockage de l'information, de l'affichage numérique, de la photonique et du photo-magnétisme. Parmi les différentes familles de composés à TS, nous avons choisi de travailler avec les polymères de coordination qui présentent une bistabilité proche de la température ambiante. Le choix judicieux des ligands et des contre-ions permettent de moduler les propriétés finales de ces composés, et même dans certains cas de combiner de façon synergétique des propriétés physiques différentes. Les travaux développés dans ce mémoire tentent de répondre aux différentes questions liées au défi de l'échelle nanométrique des matériaux à TS. La synthèse, l'élaboration de couches minces, leur nanostructuration et l'ingénierie de matériaux inorganiques bistables, ainsi que leurs propriétés physiques sont présentées. Par ailleurs, une nouvelle technique de détection de la transition de spin est développée : la diffraction optique basée sur la modulation de l'indice de réfraction d'une structure périodique de motifs à transition de spin en raison du changement contrôlé de l'état de spin du matériau. Cette approche est également utilisée comme protocole pour la détection de molécules invitées en raison des interactions de ces molécules avec le réseau à transition de spin qui vient modifier le signal de diffraction. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un projet ANR (intitulé CHEMOSWITCH), qui vise à explorer selon une approche multidisciplinaire (chimique/physique/nanotechnologique), fondamentales et appliquées, l'effet et la sélectivité d'adsorption de gaz (ou de vapeur) sur les propriétés de transition de spin de nanomatériaux en étudiant le changement leurs propriétés optiques. Ces nano-objets pourraient faire l'objet d'applications industrielles dans le domaine des capteurs de gaz et, de façon plus exploratoire, pourraient permettre la réalisation de dispositifs pour la photonique (filtres optiques, guides d'ondes, réseaux de diffractions adressables, ...).

Mots clés

- Transition de spin, Matériaux Moléculaires, Capteurs de gaz, Diffraction optique, Spectroscopie Raman, Réseaux de diffraction, Couches minces.