



HAL
open science

Développement de nouvelles Céramiques Moléculaires Fonctionnelles à Conversion de Spin (SCO) par Cool-SPS.

Liza El Khoury

► **To cite this version:**

Liza El Khoury. Développement de nouvelles Céramiques Moléculaires Fonctionnelles à Conversion de Spin (SCO) par Cool-SPS.. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0187 . tel-04162668

HAL Id: tel-04162668

<https://theses.hal.science/tel-04162668v1>

Submitted on 16 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (SC)

SPÉCIALITÉ :

Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Liza EL KHOURY

**DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES CÉRAMIQUES MOLÉCULAIRES
FONCTIONNELLES À CONVERSION DE SPIN (SCO) PAR COOL-SPS**

Sous la direction de: Michaël JOSSE

Mathieu MARCHIVIE

Soutenue le 15 Juillet 2021

Devant la commission de l'examen formée de :

M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche	ICMCB-CNRS, Bordeaux	Président
Mme. Emilie DELAHAYE	Chargée de recherche	LCC-CNRS, Toulouse	Rapporteur
M. Jose SANCHEZ COSTA	Associate Professor	IMDEA Nanociencia, Madrid	Rapporteur
Mme. Françoise CONAN	Professeure des Universités	CEMCA-CNRS, Brest	Examineur
M. Olivier GUILLON	Professor	IEK-1, FZ-Jülich	Examineur
M. Mathieu MARCHIVIE	Maitre de Conférences	ICMCB-CNRS, Bordeaux	Directeur de thèse
M. Michaël JOSSE	Maitre de Conférences	ICMCB-CNRS, Bordeaux	Directeur de thèse

Remerciements

L'achèvement de ce travail mené sur plusieurs années et dans des circonstances spéciales (pandémie, confinement, crise économique et politique au Liban...), procure une grande satisfaction. Il est l'occasion de se remémorer les différentes embûches qu'il a fallu surmonter mais surtout les personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

*Cette thèse s'est déroulée au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux à Pessac, dont je remercie le directeur, le docteur **Mario Maglione** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire mais surtout pour ses qualités humaines, sa grande disponibilité et son soutien, sur tous les niveaux, dans les moments difficiles. Je le remercie également d'avoir accepté de faire partie et de présider le jury qui a évalué ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à **Emilie Delahaye**, Chargée de recherche au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) à Toulouse et **Jose Sanchez Costa**, Professeur associé à l'institut « IMdea » à Madrid en Espagne, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail de thèse et pour les échanges scientifiques qui en ont résulté, ainsi que pour l'apport de leurs remarques très constructives.*

*Je suis également très sensible à l'honneur que m'ont fait **Françoise Conan**, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et **Olivier Guillon**, Professeur et directeur de l'Institute of Energy and Climate Research (IEK-1) en Allemagne, pour avoir jugé ce travail de thèse et pour toutes les discussions enrichissantes.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, **Mathieu Marchivie** et **Mickaël Josse** pour leur encadrement tout au long de cette thèse et leur patience à toute épreuve.*

***Mickaël**, qui a supervisé avec bienveillance et rigueur l'ensemble de ce travail de thèse.*

Merci pour ton regard toujours d'une très grande précision sur ce travail. Merci de ne m'avoir jamais freiné mais toujours m'encouragé à aller plus loin, à participer aux concours, aux conférences et aux workshops. Merci pour les réunions hebdomadaires du vendredi matin, pour les discussions enrichissantes, surtout au moment du confinement et pour ton soutien dans les moments difficiles. Merci aussi pour m'avoir fait bénéficier de tes nombreuses compétences scientifiques et pour avoir développé à mon égard, des rapports humains que j'apprécie énormément.

***Mathieu**, je ne trouve pas les mots pour t'exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude! Merci pour tout! Pour la formation que tu m'as apportée, pour ta disponibilité, tes généreux secours sur tous les niveaux et ta patience infinie avec mes nombreux problèmes. Tu as su me guider au quotidien, tout au long de ces années et me réorienter tout en me laissant « maître » de mon travail. Tu as su m'accompagner dans les moments de doute comme tu as su faire preuve de bienveillance quand cela était nécessaire. J'ai été extrêmement sensible à tes qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral et j'admire toujours ta gestion de temps, ton savoir ainsi que ta capacité à l'exposer et à le partager. Merci pour tes multiples encouragements qui, dans les moments de doute, avaient une valeur inestimable.*

*Mes sincères remerciements s'adressent aussi aux différentes personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de collaborer surtout **Vincent Mazel**, Maitre de Conférences à l'Université de Bordeaux, pour les tests mécaniques au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) et **Jean-Paul Itié**, responsable de la ligne de lumière Psiché au synchrotron SOLEIL, de nous avoir accueilli sur sa ligne pour faire des expériences de diffraction des rayons X sous pression.*

Je tiens à remercier également tout le personnel de l'ICMCB, anciens comme nouveaux, pour ces belles années. Les compétences scientifiques des uns et les encouragements des autres m'ont permis d'arriver au bout. Merci **U-chan Chung** pour la formation sur le Cool SPS, **Eric Lebraud** pour la diffraction des rayons X, **Sonia Buffière** pour la formation sur la microscopie électronique à balayage, **Laetitia Etienne** pour le DSC et les analyses élémentaires, **Dominique Denux** pour les ATG-MS et le DSC et **Patrick Rosa** pour la formation sur le VSM et les analyses élémentaires. Merci **Sandrine, Carole, Frédérique, Alain, Mickaël, Michel, Stéphane** et **Abder** pour vos aides au quotidien et votre convivialité. Merci **Mathieu** et **Christine** pour la gestion financière des missions.

Cette thèse s'est plus particulièrement effectuée entre deux groupes, le groupe des « Molécules et Matériaux Commutables » ou groupe 6 et le groupe « Oxydes et Électro-Céramiques Architecturées pour l'Énergie et l'Électronique » ou groupe 1.

C'est au sein du groupe 6 que j'ai appris le vrai sens du mot « esprit d'équipe » et j'ai profité de nombreux échanges scientifiques et humains dans une ambiance très chaleureuse. Il me sera difficile de quitter ce groupe sans une réelle nostalgie. Ainsi je remercie tous les membres permanents, **Guillaume, Mathieu, Philippe, Élisabeth, Dominique, Baptiste, Patrick, Cédric, Corine** et non permanents, **Juan, Lorenzo, Ram, Luc, Thi Thiet, Margo, Wenbin, Anaïs, Marlène, Xinghui, Elodie**, pour leur accueil, leur amitié et leur convivialité. Et c'est dans ce contexte que je voudrais adresser des remerciements tous particuliers à **Nathalie Daro** « le Boss ». Merci pour tout ! Pour ton accueil, ta générosité, tes téléphones, tes messages, tes conseils et surtout ton soutien indéfectible. Sur le plan scientifique, merci pour ta contribution sur le choix du matériau de départ de cette thèse le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et ton aide précieuse pour les synthèses, la microscopie électronique à transmission et les analyses élémentaires.

Le groupe 1 réserve aussi une place particulière dans mon cœur, je tiens ainsi à remercier les membres permanents, **Dominique, Cathy, Mario, Laetitia, Aline, Olivier, Antoine, Fabrice, Matthew, Sébastien, Michel, Jean-Marc, Michaël, Jean-Claude, Jacinthe** et tous les non permanents surtout **Abdellatif, Flora, Lauriane, Maneesha, Khawla, Issam, Subh, Isabel**, ... Vous êtes tous pour moi, plus que collègues, vous êtes des vrais amis! Merci pour tout ! Merci pour les inoubliables beaux moments partagés ensemble et je ne vous cache pas, je regrette énormément de ne pas avoir participé à quelques sorties et soirées de jeux !!!

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de l'ANR MEMORI et de l'ICMCB qui m'ont permis, durant cette dernière année, de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Merci **Youssra, Nisrine, Rawan, Joelle, Nawfal, Ismail, Elham, Farah, Mona, Wael, Rabih, Mina...**

Mes pensées les plus affectueuses vont à mes parents, **ma très chère maman Marie**, que j'ai perdue en fin de cette thèse, et **mon très cher papa Walif**, qui ont grandement contribué à ce que je suis devenue aujourd'hui. Quoique je dise, quoique je fasse, quoique j'écrive, je ne saurais vous exprimer l'étendue de l'amour et de l'affection que j'ai pour vous. Sans vos aides et vos soutiens inconditionnels et surtout votre confiance indéfectible dans mes choix, je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai atteint aujourd'hui. Ce travail de recherche vous est entièrement dédié.

*Merci aussi à mes trois frères **Georges, Samer et Jad** (my backbone). Que ce travail soit l'expression de mon grand amour et d'une fraternité sincère et éternelle. Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de succès et de bonheur. Une pensée toute particulière pour mon grand-père **Khattar**, mon idole.*

*Je réitère mes remerciements à **Mathieu, Michaël, Nathalie et Mario**.*

Enfin, je tiens encore à rendre un hommage appuyé à ma mère, qui restera vivante au plus profond de mon cœur. Et un grand merci pour la France, ce pays qui m'a ouvert ses bras et a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui !

- *A cette femme exceptionnelle qui m'inspire depuis toujours et à qui je dois tout !*

A ma chère maman décédée le 14 mai 2021

Maman, tes encouragements quotidiens et tes prières ont été la force motrice de cette thèse.

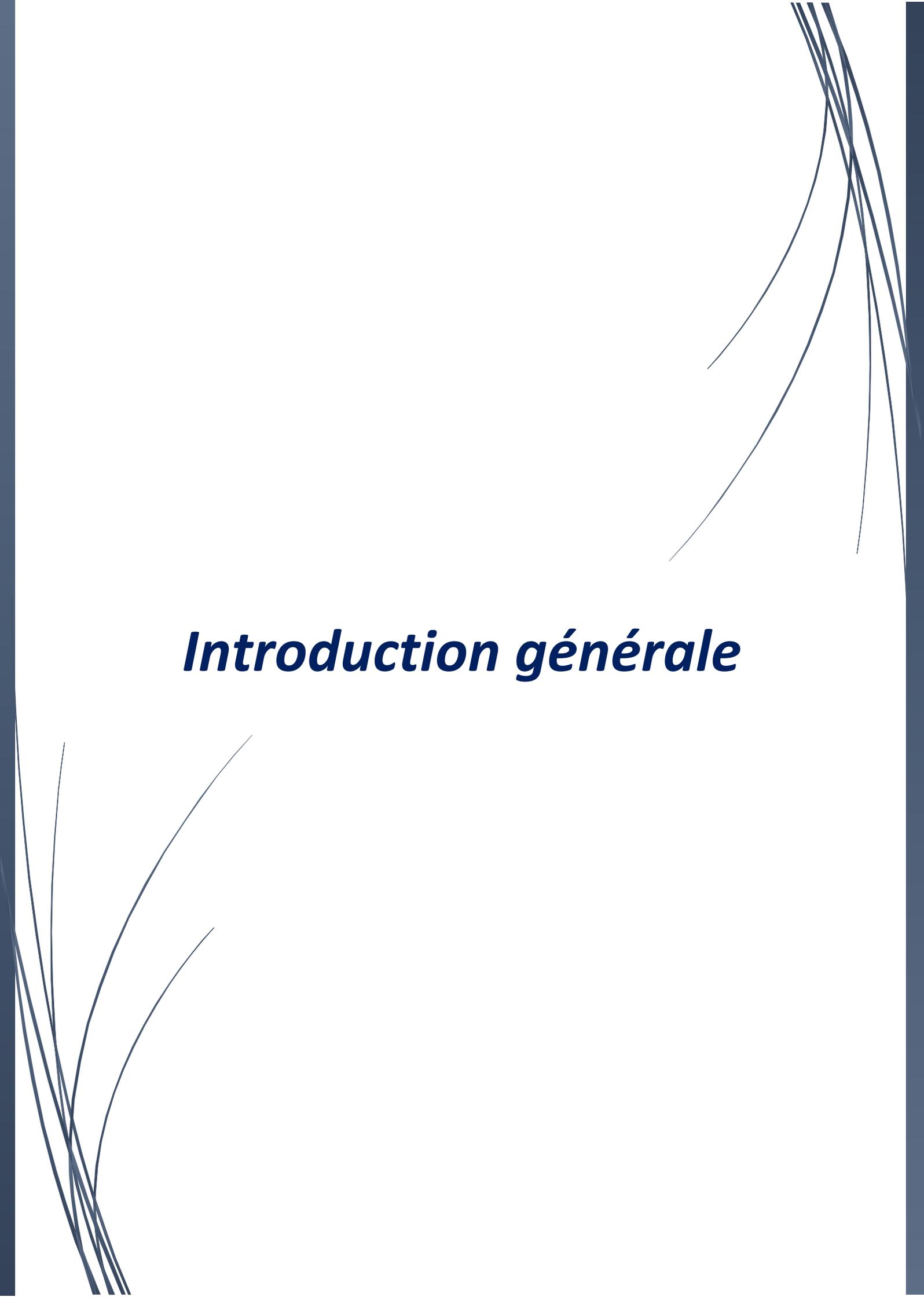
Merci pour tout !

- *A mon très cher papa, à mon grand-père et à mes trois frères ! Que la vie ne puisse jamais nous séparer.*
- *A mon pays natal, le pays des cèdres, Liban ! « Nul ne peut atteindre l'aube sans passer par le chemin de la nuit ! » (Khalil Gibran).*



Table des Matières

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	<u>1</u>
<u>CHAPITRE 1 Généralités sur le phénomène de conversion de spin et objectifs de thèse</u>	<u>7</u>
A. Présentation du phénomène de conversion de spin	11
B. La famille des composés polymériques 1d à CS $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3] A_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25
C. Différentes mises en forme de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$	32
D. Conclusion et objectifs de thèse	39
E. Bibliographie du chapitre I	41
<u>CHAPITRE 2 Synthèse et caractérisations de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$</u>	<u>55</u>
A. Synthèse et caractérisation de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$	59
B. Étude de la conversion de spin sur poudre polycristalline induite par la pression	91
C. Conclusion du chapitre II	109
D. Bibliographie du chapitre II	111
<u>CHAPITRE 3 Élaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS</u>	<u>115</u>
A. Rappels et généralités sur le frittage	119
B. Frittage des poudres des polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ par Cool-SPS	135
C. Pastilles obtenues par pressage à froid	151
D. Conclusion	175
E. Bibliographie du chapitre III	177
<u>CHAPITRE 4 Étude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$</u>	<u>191</u>
A. Introduction	195
B. Effets de la nature (poudre, pastille pressée à froid, céramique moléculaire) et de la taille de l'échantillon sur les propriétés	200
C. Conclusion	223
D. Bibliographie du chapitre IV	225
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	<u>229</u>
<u>ANNEXES</u>	<u>259</u>



Introduction générale

Introduction générale

Depuis l'antiquité, le progrès des civilisations a été intimement lié à la nature des matériaux et des dispositifs dont l'homme dispose pour répondre à ses besoins. Dans la société actuelle, les avancées technologiques s'appuient sur l'élaboration de matériaux de plus en plus performants, dédiés à des usages de plus en plus spécifiques. Dans ce contexte, la chimie moléculaire peut apporter une contribution importante, grâce à la flexibilité des méthodes de synthèse et la versatilité des composés obtenus, qui permettent d'en moduler les propriétés en fonction des applications visées.

Parmi les diverses classes de matériaux moléculaires, les **composés à conversion de spin** sont particulièrement intéressants car ils possèdent une propriété de commutation réversible impliquant plusieurs propriétés physiques et pouvant présenter un phénomène de bistabilité moléculaire. Ces composés ont la capacité de modifier leur état électronique, de façon réversible et contrôlable, sous l'effet de diverses contraintes externes dont les principales sont la température, l'irradiation lumineuse ou la pression. Ce changement de l'état de spin apporte des conséquences importantes sur leurs propriétés structurales, magnétiques, électronique ou optiques, ce qui les rend attractifs pour des applications potentielles dans le domaine des capteurs, mémoires, moteurs moléculaires ou pigments intelligents^[1]. Très récemment, ces composés ont été également identifiés comme matériaux potentiels pour la réfrigération barocalorique^[2].

Cependant, l'ambition d'utiliser ces objets dans des dispositifs appliqués nécessite une **compréhension fine des comportements à toutes les échelles**, de la sphère de coordination, au matériau massif en passant par l'échelle microstructurale. Les questions qui découlent de cette problématique (le passage « de la molécule au composant ») sont liées à la **mise en forme** de ces systèmes.

Dans ce cadre, la grande majorité des composés étudiés concernent les complexes du Fe(II) et, parmi eux, plus particulièrement la famille des complexes polymériques $[\text{Fe}(\text{X-trz})_3] (\text{A}^-)$ (ou X est un substituant d'un ligand triazole (trz) et A un anion). Cette famille présente, en effet, des propriétés remarquables comme une bonne stabilité chimique, des conversions de spin proches de la température ambiante accompagnées d'un changement de couleur avec, souvent, l'apparition d'une boucle d'hystérésis^[3].

Ainsi, pour les besoins d'applications comme l'affichage ou pour des dispositifs électroniques, de nombreuses mises en formes ont été envisagées comme la dispersion de ces composés dans des matrices polymériques (fonctionnelles ou non), le greffage de molécules isolées en surface de substrats (fonctionnels ou non) et bien d'autres. Curieusement, **l'élaboration de ces composés sous forme de céramiques n'avait jamais été envisagée**. Dans le monde des matériaux inorganiques, pourtant, les procédés de frittage de poudres pour former des céramiques se développent depuis l'antiquité et les céramiques constituent aujourd'hui une mise en forme favorable à l'intégration et à l'utilisation de nombreux matériaux fonctionnels modernes. La fragilité thermodynamique des composés moléculaires (faible température de fusion et décomposition, dès 100°C pour certains) explique, de façon évidente, leur exclusion du monde des céramiques, car les techniques de frittage conventionnelles ont été développées pour des matériaux de haute stabilité thermique. Néanmoins, très récemment, l'efficacité du Cool-SPS (SPS = Spark Plasma Sintering) pour le frittage de matériaux thermodynamiquement fragiles à basse température a été mise en évidence et a conduit à la première **céramique moléculaire**, obtenue à l'ICMCB^[4]. Ce résultat encourageant a ouvert une nouvelle voie de recherche visant à l'élaboration de **céramiques moléculaires fonctionnelles**. Les matériaux à conversion de spin sont alors apparus comme d'excellents candidats pour mener à bien cette aventure.

L'objectif principal de cette thèse a donc été de développer les premières céramiques moléculaires fonctionnelles à base de complexes à Conversion de Spin (CS).

Le manuscrit détaillant ce travail est séparé en 4 chapitres :

- **Le premier chapitre** est consacré à l'introduction du phénomène de transition de spin. Un accent sera mis sur l'aspect coopératif de la transition de spin et les exemples de différentes mises en

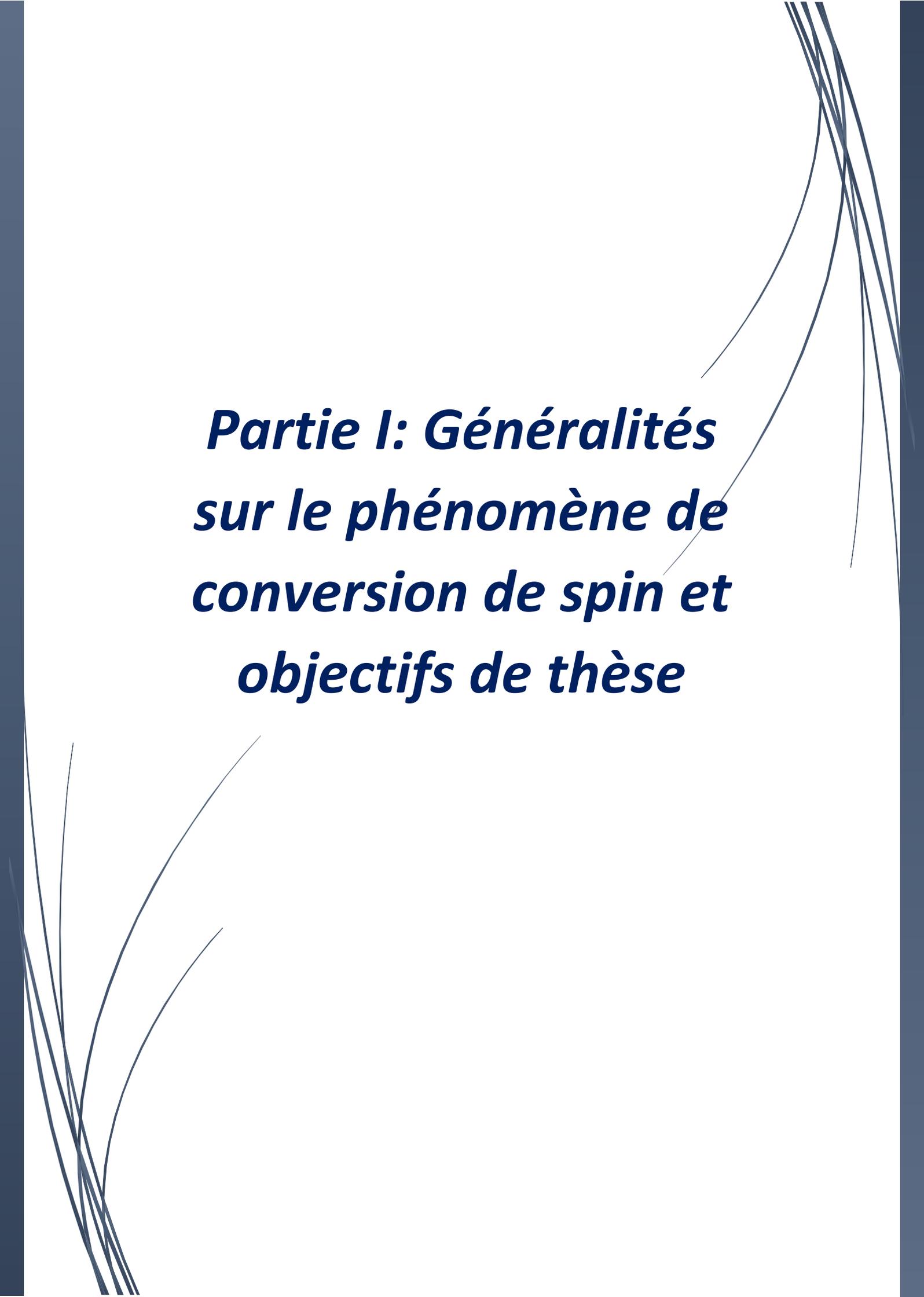
forme de ces composés moléculaires connus dans la littérature, concernant notamment la famille des complexes à CS à base de triazoles dont le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, composé de référence, a été choisi pour réaliser cette étude.

Ce chapitre se terminera par une présentation détaillée des **objectifs de thèse**.

- **Le deuxième chapitre** décrira la synthèse et la caractérisation chimique, magnétique et structurale de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, la molécule choisie pour ce travail, sous forme pulvérulente. L'importance de certains paramètres de synthèse sur la taille et la forme des particules obtenues, ainsi que l'existence du polymorphisme seront évoquées. La **construction des diagrammes de phases complets pression/température**, par diffraction des rayons X sur poudre sous pression *in situ*, sera aussi abordée au cours de ce chapitre.
- Les différentes techniques de frittage, dont le **Cool-SPS** seront décrites dans le **chapitre III**. Les conditions expérimentales de frittage (températures, pressions, rampes, puissances etc.) seront optimisées et les pastilles obtenues, après caractérisations structurale, magnétique et thermique, seront comparées entre elles et avec les poudres dont elles sont issues, afin d'évaluer l'impact de cette nouvelle mise en forme sur les propriétés fonctionnelles de transition de spin.
- **Le quatrième chapitre** présentera une étude thermodynamique détaillée des céramiques obtenues par Cool SPS et leur comparaison avec les poudres dont elles sont issues. Les données calorimétriques seront comparées avec les résultats magnétiques et simulées par des modèles thermodynamiques connus dans la littérature. La **notion de coopérativité** et l'influence de la microstructure sur les propriétés de conversion de spin seront largement discutées.

Références bibliographiques

- [1] M. A. Halcrow, "Structure: Function Relationships in Molecular Spin-Crossover Materials," in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley and Sons, 2013, pp. 147–169.
- [2] M. S. Reis, "Magnetocaloric and barocaloric effects of metal complexes for solid state cooling: Review, trends and perspectives," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 417. Elsevier B.V., 15-Aug-2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213357.
- [3] O. Roubeau, "Triazole-based one-dimensional spin-crossover coordination polymers," *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, no. 48. pp. 15230–15244, 26-Nov-2012, doi: 10.1002/chem.201201647.
- [4] T. Herisson de Beauvoir, V. Villemot, and M. Josse, "Cool-Spark plasma sintering: An opportunity for the development of molecular ceramics," *Solid State Sci.*, vol. 102, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106171.

The page features decorative blue lines in the corners. In the top right, several thin, curved lines sweep downwards. In the bottom left, several thin, curved lines sweep upwards. The text is centered in the middle of the page.

***Partie I: Généralités
sur le phénomène de
conversion de spin et
objectifs de thèse***

Table des matières

A	Présentation du phénomène de conversion de spin.....	11
A.1	GENERALITES SUR LA CONVERSION DE SPIN.....	11
A.2	THEORIE DU CHAMP DE LIGAND ET PHENOMENE DE TRANSITION DE SPIN	13
A.3	PRINCIPALES METHODES D'ETUDE DE LA CONVERSION DE SPIN :.....	16
A.4	THERMODYNAMIQUE DE LA CONVERSION DE SPIN ET COOPERATIVITE	18
A.4.1	SYSTEME SANS INTERACTION : APPROCHE DE GIBBS-BOLTZMANN.....	18
A.4.2	INFLUENCE DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.....	20
A.4.3	ORIGINE DE LA COOPERATIVITE	23
A.5	REPONSE DE LA CS A D'AUTRES STIMULI EXTERNES.....	23
A.5.1	LE CHAMP MAGNETIQUE	24
A.5.2	L'IRRADIATION LUMINEUSE :.....	24
A.5.3	LA PRESSION :	24
A.5.4	AUTRES STIMULI	25
B	La famille des composés polymériques 1D à CS $[Fe(Rtrz)_3] A_x \cdot nH_2O$	25
B.1	COMPOSES POLYMERIQUES 1D A SCO	26
B.1.1	GENERALITES SUR LA FAMILLE DES POLYMERES 1D A SCO A BASE DE Fe(II) ET DE 4R-1,2,4-TRIAZOLE	26
B.1.2	GENERALITES SUR LE $[Fe(HTRZ)_2(TRZ)](BF_4)$	27
B.1.3	CONSIDERATIONS STRUCTURALES.	28
B.1.4	PROPRIETES MAGNETIQUES ET APPLICATIONS POTENTIELLES.....	30
C	Différentes mises en forme de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$	32
C.1.1	NANOPARTICULES A CONVERSION DE SPIN.....	32
C.1.1.a	Nanoparticules cœur-coquille à conversion de spin.....	34
C.1.1.b	Matériaux hybrides à conversion de spin	35
C.1.2	COUCHES MINCES A CONVERSION DE SPIN	35
C.2	EFFET DU BROUAGE DURANT ET APRES LA SYNTHESE DES MATERIAUX A CONVERSION DE SPIN SUR LEURS PROPRIETES DE COMMUTATION.....	36
D	Conclusion et Objectifs de thèse	39
E	Bibliographie du chapitre I	41

A Présentation du phénomène de conversion de spin

L'objet de ce chapitre est de rappeler quelques notions indispensables à la bonne compréhension de ce manuscrit. Ainsi, après un rappel rapide des grandes lignes de la littérature abondante dans le domaine des composés à Conversion de Spin (CS), nous nous focaliseront essentiellement sur l'influence des **différentes mises en forme** de ces matériaux **sur leurs propriétés de commutation** et, par suite, sur leurs **applications potentielles**. Cette « revue » est basée essentiellement sur la famille de composés du Fe(II) à base de ligands triazoles, notamment, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, car cette famille a été l'une des plus étudiée de ce point de vue. Afin de mieux comprendre les différents comportements observés, plusieurs modèles théoriques ont été proposés au cours des dernières décennies, même si ces modèles seront brièvement décrits au cours de ce chapitre, **les modèles thermodynamiques les plus pertinents pour l'étude de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans ce contexte de mise en forme seront développés dans le chapitre IV**. De même, les aspects plus spécifiques liés au frittage de ces composés fragiles à basse température par Cool-SPS (low temperature Spark Plasma Sintering) seront développés au cours du **chapitre III** traitant directement de cet aspect.

A.1 Généralités sur la conversion de spin

Le phénomène de conversion de spin, comme son nom l'indique, est un phénomène qui correspond à une transition entre deux états électroniques possédant différents nombres d'électrons non appariés¹⁻⁵. Le plus souvent, il s'agit d'une transition entre les états Haut Spin (HS) et Bas Spin (BS) d'un complexe métallique octaédrique, majoritairement **de la première série de transition, ayant une configuration électronique $3d^4$ à $3d^7$** . Concernant la conversion thermo-induite, le phénomène résulte d'un effet entropique se produisant à une température où la variation d'enthalpie correspondant à la transition BS->HS, toujours positive, est compensée par un excès d'entropie électronique et vibrationnelle, plus élevée pour la forme haut spin⁶⁻⁸. Cette transition peut donc être déclenchée physiquement par la température⁹, mais aussi par d'autres stimuli comme la pression¹⁰, le champ électrique¹¹ ou magnétique^{3,12,13}, l'irradiation lumineuse¹⁴, etc. ou chimiquement par inclusion d'un solvant ou désolvatation¹⁵, échange de ligand (l'hémoglobine, par exemple, subit une transition de spin lors de la coordination réversible de l'oxygène¹⁶), modification du pH¹⁷, etc.¹⁸

Ce phénomène a été observé, pour la première fois, en 1931 par Cambi et al, lors de l'étude de l'évolution en température des propriétés magnétiques du complexe de fer(III)tris(dithiocarbamate) en solution¹⁹. A cette époque, ce phénomène magnétique anormal a été attribué à la présence de deux isomères et ce n'est que bien plus tard, dans les années soixante, que ce phénomène fut bien expliqué, avec l'essor de la chimie de coordination et de la théorie du champ de ligand^{9,20}. Durant la même période, Balhausen et Liehr, dans leurs études sur les complexes tétracoordinés du nickel(II), ont expliqué cette notion par le faible écart énergétique existant entre les niveaux triplet et singulet, une modification de l'état de spin pouvant alors être observée entre les formes anhydres et hydratés de ces complexes provoquée par un changement de symétrie de type plan carré vers pseudo-octaédrique⁹. Ces auteurs ont évoqué l'hypothèse que cette modification d'état de spin pouvait être également stimulée par une variation de température. Cette conversion de spin serait alors provoquée par une modification structurale conduisant à un environnement pseudo-octaédrique entraînant un peuplement du niveau triplet suivant la statistique de Boltzmann. L'hypothèse de faible écart énergétique entre les niveaux triplet et singulet conduisant à un équilibre entre les différents états de spin, a été vérifiée par Stoufer et al en 1961 en suivant le moment magnétique du composé $[\text{Co}(\text{PdAdH})_2]_2 \cdot \text{I}_2$ en fonction de la température avec (PdAdH = 2,6-pyridindialdihydrazone)²¹.

En 1964, le premier composé présentant une transition de spin à l'état solide a été mis en évidence par Baker et Bobonich²². Il s'agit du complexe de fer (II) [Fe(1,10-phénanthroline)₂(NCS)₂], qui est devenu par la suite le composé de référence pour l'étude du phénomène de conversion de spin²²⁻³². C'est également cette année-là, qu'Ewald a introduit pour la première fois l'expression "**Spin Crossover**" (SCO)³³. Il proposa la définition suivante : **un changement d'état de spin est possible lorsque l'énergie du champ de ligand est de grandeur comparable à l'énergie d'appariement des électrons, notée Π , des orbitales d.**

Depuis, ce phénomène a été mis en évidence pour **de nombreux complexes métalliques**, majoritairement **de la première série de transition, ayant des configurations électroniques $3d^4$ à $3d^7$, plus rarement d^8** , tels que les complexes de manganèse (II)³⁴ ou (III)^{35,36}, de chrome (II)^{37,38}, de fer (II)^{6,22} ou (III)³⁹, du nickel(II)⁹, de cobalt (II)²¹ ou (III)⁴⁰. Les systèmes à base de fer représentent la très grande majorité des composés étudiés **en raison de la richesse de leurs propriétés et de leurs comportements**. De façon plus atypique, ce phénomène a été mis en évidence aussi dans certains complexes de la seconde série des métaux de transition à base de Molybdène(II)⁴¹.

A partir des années 80, les composés à conversion de spin ont été envisagés pour être utilisés dans les dispositifs de stockage de l'information^{42,43}. En 1984, Decurtins et al. ont découvert que le composé [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ (ptz = 1-propyltétrazole), pouvait être converti de l'état bas spin LS vers l'état haut spin HS par une irradiation de lumière verte ($\lambda = 514$ nm) et qu'une lumière rouge ($\lambda = 820$ nm) était capable de ramener le système de l'état haut spin HS vers l'état bas spin LS⁴⁴. Cet effet fut appelé **LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping)** et l'effet inverse : **reverse-LIESST**. Cette découverte suggère que les composés à conversion de spin pourraient être utilisés comme commutateurs optiques⁴⁵ grâce à leurs propriétés de photoconversion. L'intérêt de la communauté scientifique pour ce phénomène de conversion de spin est de plus en plus grand, et ceci se traduit par la forte augmentation de la littérature à ce sujet: articles de revues^{5,46-50}, différents ouvrages⁵¹⁻⁵² etc. (**figure I.1**). Notamment, les chercheurs voient dans ce domaine d'avenir **différentes applications technologiques, allant des afficheurs à la nanoélectronique en passant par les senseurs et les pigments X-chromes**^{53,54}. Les systèmes à conversion de spin les plus étudiés dans la littérature concernent **les complexes de fer (II)** qui ont la particularité de transiter entre un état bas spin **diamagnétique** ($S = 0$) et un état haut spin **paramagnétique** ($S = 2$). Parfois, ils présentent également un phénomène d'hystérésis ce qui les rend particulièrement intéressants pour de nombreux domaines d'applications, notamment celui du stockage de l'information, on peut citer, en exemple de cette catégorie, la famille de complexes polymériques à base de ligands triazoles [Fe(Rtrz)₃] A_x où Rtrz est un ligand triazole et A un contre anion. Pour cette raison, dans la suite de ce chapitre, nous donnerons qu'un aperçu volontairement restreint de l'état de l'art sur le sujet en nous focaliserons uniquement sur les complexes à base de fer (II), puis plus spécifiquement sur la famille de ces complexes polymériques.

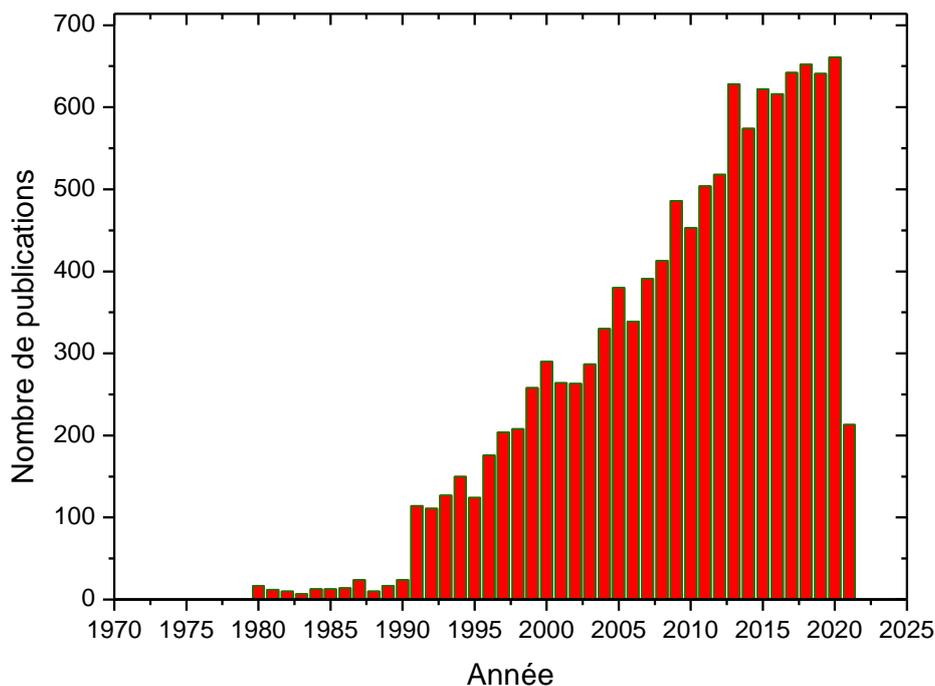


Figure 1.1: Evolution du nombre de publications traitant du phénomène de transition de spin au cours des cinquante-cinq dernières années. Recherche effectuée sur « Web of Science » en mai 2021 avec comme critère de recherche : le sujet comporte « spin-crossover ». Ce graphique n'est qu'à titre indicatif car il est sûrement largement sous-estimé.

A.2 Théorie du champ de ligand et phénomène de transition de spin

La théorie du champ de ligand permet d'expliquer le phénomène de conversion de spin. Lorsqu'un ion métallique se lie à des ligands pour former un complexe, **les orbitales d de l'ion libre subissent une levée de dégénérescence partielle** à l'origine de l'existence de différents états électroniques. Dans ce qui suit, nous traiterons exclusivement le cas du Fe (II), ($3d^6$) en configuration octaédrique.

Le Fe(II), dans son état d'ion libre, a une configuration électronique : $[Ar]3d^64s^0$. Sa complexation en coordinence 6, dans un environnement octaédrique, provoque une levée de dégénérescence de ses cinq orbitales d en deux sous niveaux distincts : le premier de plus basse énergie et triplement dégénéré correspond aux trois orbitales de symétrie t_{2g} , dites « non-liantes » ou "faiblement liantes", d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} , ne pointant pas dans la direction des ligands et le deuxième de plus haute énergie, doublement dégénéré, correspond, quand à lui, aux deux orbitales, $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , de symétrie e_g , anti-liantes, pointant, elles, dans la direction des ligands (**figure 1.2**). Il en découle une caractéristique structurale majeure à l'échelle moléculaire, essentielle dans la description et la compréhension du phénomène de transition de spin : **le peuplement des orbitales e_g , dans l'état haut spin (HS)** a pour effet de repousser les ligands, ce qui **conduit à un allongement des distances métal-ligand** par rapport aux distances observées dans l'états bas spin (BS) où seules les orbitales t_{2g} non liantes sont peuplées et les orbitales e_g vides. Les distances Fe-N mesurent alors environ 2,20 Å dans l'état HS et seulement environ 2,0 Å dans l'état BS correspondant à une contraction de l'ordre de 10%.⁵⁵

L'écart énergétique entre ces deux sous niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin, $\Delta = 10 Dq$ où Dq est défini comme étant le paramètre de force du champ de ligand considéré⁵⁶, avec $Dq \propto \frac{\mu}{R^6}$ où μ est le moment dipolaire et R , la distance métal-ligand⁵⁷. Cette énergie du champ cristallin dépend non seulement de la nature des ligands, mais aussi de la nature de l'ion métallique et de la symétrie du polyèdre de coordination (ici octaédrique).

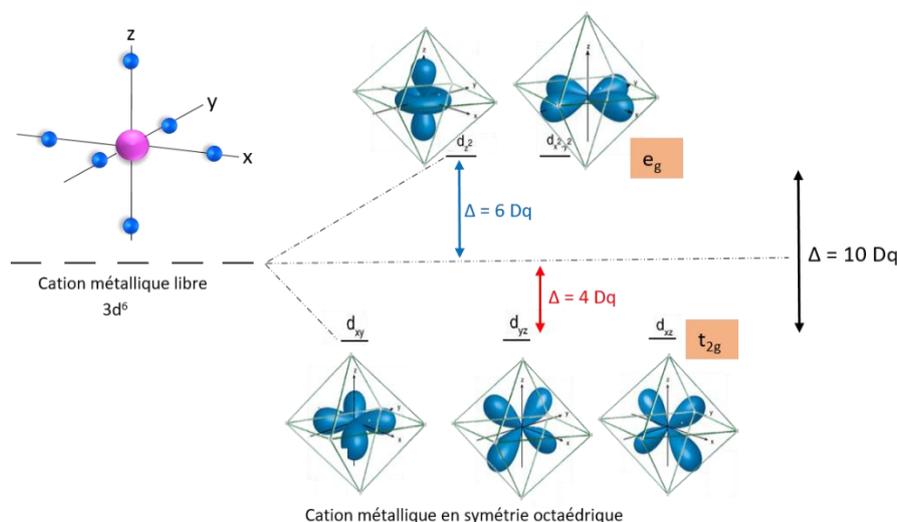


Figure 1.2: Schéma représentant la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d en présence d'un champ octaédrique créé par six ligands d'un cation d'un métal de transition et représentation des cinq orbitales créées et de leur interaction avec les ligands disposés aux sommets de l'octaèdre de coordination.

La présence de ces deux différents niveaux d'énergie peut donc aboutir à deux répartitions possibles des électrons, gérées par deux forces compétitives, celle relative au champ cristallin Δ d'une part et celle d'appariement π de deux électrons sur une même orbitale, d'autre part. Plusieurs cas sont envisageables (**figure 1.3**) conduisant aux états fondamentaux 1A_1 et 5T_2 .

Dans le cas d'un champ fort c.à.d. **l'énergie du champ cristallin est supérieure à l'énergie d'appariement des électrons**, $\Delta \gg \pi$, les électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} de plus basse énergie, donnant la configuration électronique $^1A_1(t_{2g}^6.e_g^0)$. Le spin total étant nul $S = 0$ et **l'ion Fe(II) est donc dans l'état Bas Spin (BS)**, diamagnétique. C'est le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}$ (**figure 1.3**), qui reste bas spin sur tout le domaine de température considéré. Le ligand CN crée alors un champ très fort estimé à $10 Dq = 33000 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le cas d'un champ faible c.à.d. **l'énergie du champ cristallin est inférieure à l'énergie d'appariement des électrons**, $\Delta \ll \pi$, les électrons occupant les orbitales d se répartissent, dans ce cas-là, entre les deux niveaux t_{2g} et e_g en respectant la règle de Hund (maximum de spin parallèles), en donnant la configuration électronique suivante: $^5T_2(t_{2g}^4.e_g^2)$. Le spin résultant étant égal à 2 et **l'ion Fe(II) est donc dans l'état Haut Spin (HS)**, paramagnétique. C'est le cas, par exemple, du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (**figure 1.3**), qui présente un état haut spin sur tout le domaine de température allant de 10 K à la température ambiante. Dans un tel système, l'environnement octaédrique FeO_6 produit un champ cristallin estimé à $10 Dq = 10400 \text{ cm}^{-1}$ ⁵⁸.

Enfin, il existe un troisième cas, le cas d'un champ intermédiaire, où **l'énergie du champ cristallin est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'appariement des électrons**, $\Delta \approx \pi$, dans ce cas-là, les deux états électroniques peuvent alors coexister pour un même complexe à base de Fe(II). Le système peut passer d'un état vers l'autre sous l'influence d'une contrainte extérieure, telle qu'une variation de température, de pression, l'excitation par une irradiation lumineuse ou encore sous l'application d'un champ magnétique intense. Cette transition réversible entre les deux états électroniques, résultante

de la compétition entre les deux énergies Δ et Π , est appelée **phénomène de conversion de spin (CS)** (figure 1.3).

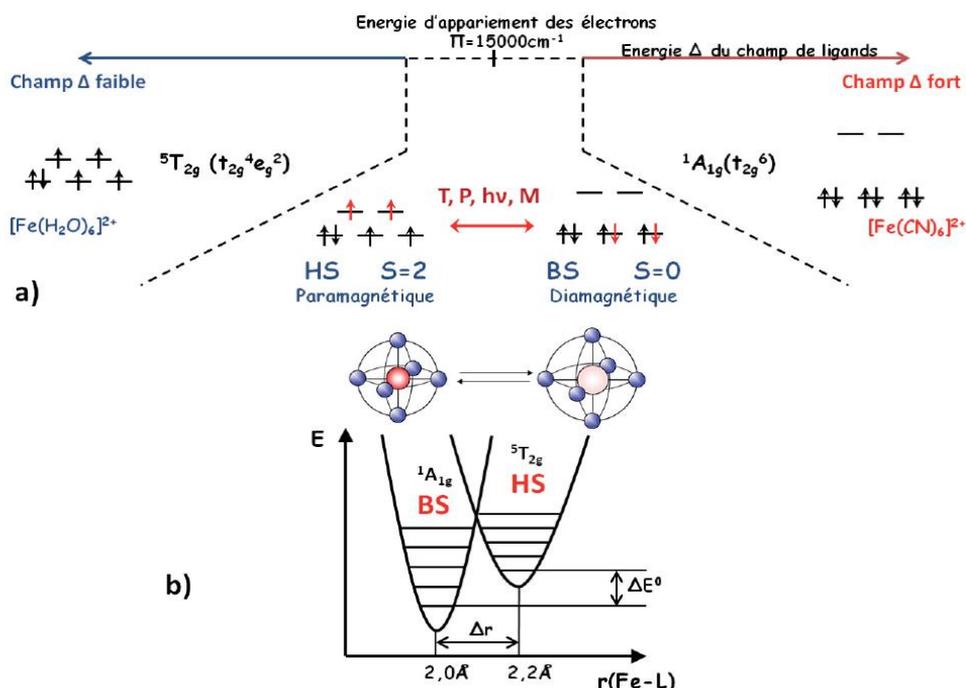


Figure 1.3: (a) Représentation schématique du remplissage électronique des orbitales d d'un ion Fe(II) en fonction de la force de son champ de ligand. (b) Représentation schématique de l'évolution de la sphère de coordination du métal lors de la transition de spin et diagramme des niveaux d'énergie de l'ion dans les configurations HS et BS⁵⁹.

Etant donné que l'énergie d'appariement des électrons varie peu d'un composé à l'autre, de l'ordre de environ 15000 cm^{-1} (soit $1,86 \text{ eV}$)⁶⁰, l'état de spin est donc principalement déterminé par l'environnement de l'ion, par l'intermédiaire de la force du champ de ligand, **le phénomène de conversion de spin est donc principalement observé pour des champs de ligands intermédiaire**. Ainsi, Hauser a montré qu'un complexe, dans son état BS et possédant un champ de ligand compris **entre 19 000 et 22 000 cm^{-1}** , pourra transiter dans un état HS dont l'énergie du champ de ligand est comprise entre $11\,000$ et $12\,500 \text{ cm}^{-1}$.

En effet, l'énergie du champ de ligands $10Dq$ est fortement influencée par la distance métal-ligands r , elle est inversement proportionnelle à r^n , avec $n = 5$ à 6 . Pour les complexes du Fer (II) en champ octaédrique, $r_{\text{HS}} = 2,2 \text{ \AA}$ et $r_{\text{BS}} = 2,0 \text{ \AA}$, ce qui impose un rapport de $1,75$ environ entre les forces des champs de ligands haut et bas spin (figure 1.3).

Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification de la nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant) ou encore de l'arrangement cristallin peut dans certains cas entraîner une modification importante du comportement magnétique. De nos jours, toute prédiction d'une CS avant synthèse s'avère encore quasiment impossible. La chimie des composés à conversion de spin est donc un domaine délicat et subtil.

A.3 Principales méthodes d'étude de la conversion de spin :

La conversion de spin de l'ion Fe(II) peut être suivie par des techniques très variées, rendant compte de la structure électronique du centre métallique. Parmi ces techniques, nous citerons:

- La **spectroscopie Mössbauer** est une technique permettant de visualiser directement l'état de spin⁶¹. Ainsi, le déplacement isométrique δ et la division quadripolaire ΔEQ , dérivés d'un spectre Mössbauer, varient considérablement entre le Fe(II) à l'état HS et le Fe(II) à l'état BS. La **figure 1.4** présente les spectres ⁵⁷Fe Mössbauer, à trois températures différentes⁶², du composé à transition de spin le $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. Le signal de résonance (bleu) est caractéristique de l'état BS, seul état présent dans la zone au-dessous de la température $T_{1/2}$ (à environ 135 K). À une température supérieure à $T_{1/2}$, l'état HS est visualisé par le doublet quadripolaire en rouge. Ces fractions de surface des signaux de résonance sont proportionnelles aux concentrations des états de spin coexistant. Par suite, la courbe $\gamma_{\text{HS}}(T)$ peut être obtenue en traçant la fraction de surface de l'un des états de spin, généralement l'état HS, en fonction de la température.

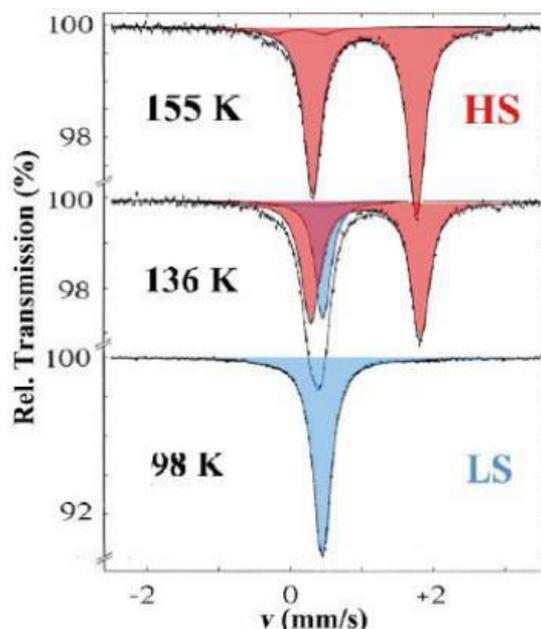


Figure 1.4 : Les spectres Mössbauer du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ⁶².

- La mesure de la **susceptibilité magnétique** (χ_M) en fonction de la température, qui est sans doute la principale technique de caractérisation des complexes à CS^{63,64}. Le produit $\chi_M T$ pour un matériau à CS est déterminé par la dépendance en température des contributions χ_M^{HS} et χ_M^{BS} , selon l'équation : $\chi(T) = \gamma^{\text{HS}} \chi_M^{\text{HS}} + (1 - \gamma^{\text{HS}}) \chi_M^{\text{BS}}$, avec γ^{HS} la fraction représentant la proportion de métal à l'état haut spin. La nature de la transition (graduelle, abrupte, complète ou incomplète, une ou plusieurs étapes, avec ou sans hystérésis) et le nombre d'électron mis en jeu lors de la transition sont facilement caractérisés par cette technique⁶². Le plus souvent, pour obtenir la courbe de la CS, on représente $\chi_M T$ vs. T , mais pour les systèmes dont on connaît les susceptibilités de l'état HS et LS purs, la fraction molaire de l'état HS (γ^{HS}) peut être facilement déterminée et représentée en fonction de la température, elle est égale à 1 pour un système complètement HS et 0 pour un système complètement BS.
- La **diffraction de rayons X** qui permet, grâce aux nombreuses modifications structurales associées à la conversion de spin, d'observer la transition. La variation du volume de maille cristalline,

notamment, est facilement observable aussi bien sur poudre que sur monocristal. Néanmoins, les variations associées à la conversion de spin peuvent être observées à plusieurs échelles, de l'échelle macroscopique à l'échelle de la sphère de coordination du métal. A cette échelle, de manière générale, on observe une augmentation des distances métal-ligand ainsi que des déformations d'angles lors de la transition BS-HS⁶⁵. Dans les complexes fortement coopératifs, cette analyse permet d'accéder aux transitions structurales et à la connaissance de la structure de chaque état de spin, une description détaillée de l'utilisation de cette technique sera présentée au chapitre II.

- Les **spectroscopies optiques**, comme les mesures de réflectivité ou d'absorption optique qui, **grâce au changement de propriétés d'absorption en fonction de l'état de spin**, nous permettent d'obtenir des informations sur la conversion⁶⁶. Par exemple, les spectres enregistrés dans la région UV-visible, à 300 et 80 K, d'un monocristal du composé à CS le $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, (ptz=1-propyltetrazole), sont représentés dans la **figure 1.5**⁶⁷. Cette technique distingue donc bien les deux états haut et bas spin impliqués et peut donc être utilisé pour suivre le phénomène de conversion de spin qualitativement (par changement de couleur, les complexes à CS de Fe(II) avec des ligands à base de tétrazoles ou de triazoles sont généralement blancs à l'état HS et violet ou rose à l'état BS) et quantitativement (à partir des fractions de surface des bandes d'absorption dépendant de la température, on peut construire la courbe $\gamma_{\text{HS}}(T)$).

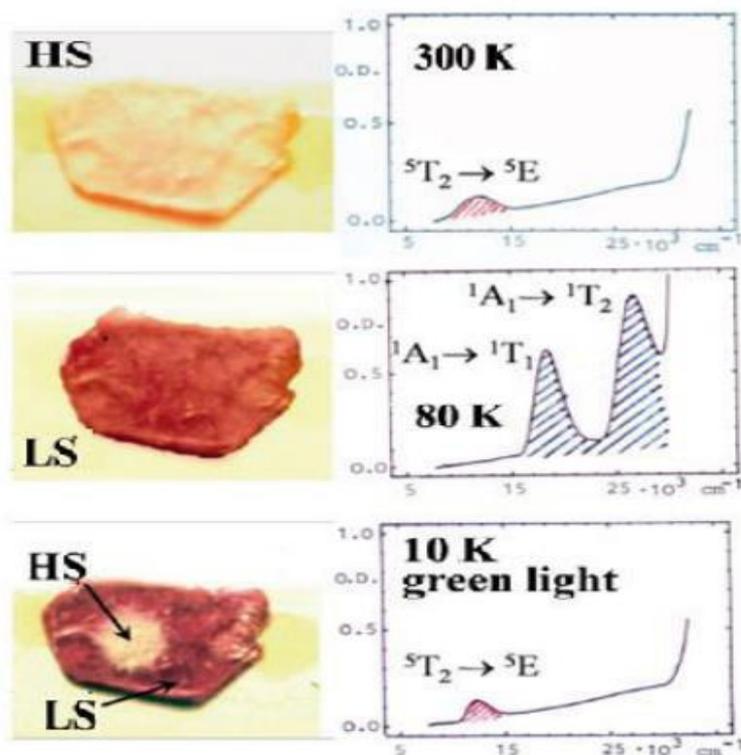


Figure 1.5 : Spectres UV-Vis d'un monocristal du composé $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ⁶⁷.

- Les mesures **spectroscopiques vibrationnelles** comme l'absorption infra rouge ou la diffusion Raman sont aussi très utilisées car la force des liaisons de coordination change spectaculairement d'un état de spin à l'autre⁶⁸. Cela se traduit, dans le cas des composés à CS à base de Fe(II), par un renforcement des liaisons Fe-N qui peut être observé dans le spectre de vibration enregistré dans la région de l'infrarouge lointain (FIR) entre ~ 250 et $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, la spectroscopie Raman ou FIR

dépendant de la température, peut donc facilement être utilisée pour reconnaître les bandes de vibration caractéristiques de chacun des états haut et bas spin^{62,69-71}, car les fréquences de vibration métal-ligand sont de plus haute énergie dans l'état BS que dans l'état HS, étant donné l'élongation des liaisons Fe-ligand lors de la transition BS/HS. Les bandes CN, présentes dans de nombreux complexes à CS qui possèdent un ligand avec une liaison C-N (cyanures, thio et selenocyanate, polynitriles...), sont également des marqueurs importants et souvent plus facilement exploitables.

- Le passage de deux électrons d'orbitales liantes aux orbitales anti-liantes lors d'une transition BS/HS conduit à un changement de polarisabilité moléculaire qu'il est possible de suivre par des **mesures de la constante diélectrique** du matériau⁷². Le phénomène de conversion de spin s'accompagne d'une distorsion spontanée de la sphère de coordination du centre métallique, mais n'est pas nécessairement associé à un changement du groupe d'espace cristallin du matériau. Pour les complexes Fe^{II} dans une symétrie de champ de ligand pseudo-octaédrique, les orbitales anti-liantes (par exemple) deviennent occupées à l'état HS conduisant à l'augmentation des longueurs de liaison métal-ligand. Par conséquent, les dipôles électriques locaux dans le matériau doivent être différents dans les états HS et LS, conduisant à un changement des propriétés diélectriques du matériau lors de la conversion de spin.

D'autres techniques de mesure telles que XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XES (X-ray emission spectroscopy) ... et d'autres moins conventionnelles dans ce domaine, en particulier la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE, seulement pour les composés Fe(III) et Co(II)) ... sont aussi utilisées⁷³.

A.4 Thermodynamique de la conversion de spin et coopérativité

A.4.1 *Système sans interaction : Approche de Gibbs-Boltzmann*

L'approche thermodynamique de la transition de spin tente d'apporter une explication à la stabilisation d'un état par rapport à l'autre en fonction des variables thermodynamiques pression et température. Plusieurs modèles ont été proposés essentiellement concernant l'effet de la température. Dans le cas des systèmes isolés, type système dilué, où il n'y a pas d'interactions entre les centres métalliques des molécules mises en jeu, le phénomène de transition de spin peut être décrit thermodynamiquement comme un équilibre physique entre l'espèce BS et l'espèce HS.

Cet équilibre est gouverné par la variation d'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs, ΔG où :

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

Avec $\Delta H = (H_{HS} - H_{BS})$ et $\Delta S = (S_{HS} - S_{BS})$ sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du système. Dans le sens BS \rightarrow HS, ces deux grandeurs sont positives et, en première approximation, indépendantes des variables thermodynamiques pression et température.

- La variation d'enthalpie ΔH est très dépendante de la composition chimique des systèmes mis en jeu. Elle se décompose en deux contributions ; l'une électronique ($\Delta H_{\text{él}}$) et l'autre vibrationnelle (ΔH_{vib}). La contribution électronique a été estimée à 1000 cm^{-1} environ tandis que la contribution vibrationnelle a été estimée à 100 cm^{-1} pour la composante intramoléculaire et 10 cm^{-1} pour la composante intermoléculaire. Ainsi, en première approximation, la variation d'enthalpie ΔH peut être directement reliée à la contribution électronique $\Delta H_{\text{él}}$, estimée entre 1000 et 2000 cm^{-1} ^{74,75}, soit 10 et 20 kJ.mol^{-1} ². Ainsi **ΔH peut être considérée comme constant** car la structure électronique de l'ion (dans un état donné) est elle-même peu dépendante des paramètres thermodynamiques.
- La variation d'entropie ΔS est également la somme de deux contributions, l'une électronique et l'autre vibrationnelle ⁷⁶⁻⁷⁸. La variation d'entropie d'origine électronique ($\Delta S_{\text{él}}$) est liée au rapport de dégénérescence de spin entre les états HS et BS et elle est elle-même la somme de deux autres contributions tenant compte respectivement, des changements de spin ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}}$) et de moment orbital ($\Delta S_{\text{él}}^{\text{orb}}$). Cette contribution orbitale est généralement négligeable du fait de l'abaissement de la symétrie autour de l'ion fer(II) ^{74,75}. Globalement,

$$\Delta S_{\text{él}} = \Delta S_{\text{él}}^{\text{spin}} = R \left[\ln\left\{\frac{(2S+1)_{\text{HS}}}{(2S+1)_{\text{BS}}}\right\}\right] = R \ln 5 = 13.38 \text{ J.K.mol}^{-1}.$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($R=8,31447 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

La contribution d'origine électronique est donc constante et seule la contribution d'origine vibrationnelle (ΔS_{vib}) influe sur la variation totale de l'entropie ⁷⁸. Etant donné que $\Delta S_{\text{él}}$ et ΔS_{vib} sont toujours positives, **ΔS totale peut être considérée comme la force motrice de la CS.**

La **figure I.6** représente la variation de la fraction HS en fonction de la température pour un tel système à l'équilibre ($\Delta G = 0$). Ainsi, pour une transition définie de l'état BS vers l'état HS comme ΔG dépend du rapport $\gamma_{\text{HS}}/\gamma_{\text{BS}}$ (où γ_{HS} représente la fraction HS), **la variation d'enthalpie libre standard (ΔG°)**, est égale à 0 lorsque $\gamma_{\text{HS}} = \gamma_{\text{BS}}$. La température correspondant à cette situation est notée $T_{1/2}$, cette température d'équilibre est égale au rapport de la variation d'enthalpie sur la variation d'entropie et correspond à une composition particulière du système où 50 % des centres Fe(II) sont BS et 50 % sont HS.

A basse température ($T < T_{1/2}$), le terme enthalpique domine, ΔG° est positif et l'état fondamental est BS.

A haute température ($T > T_{1/2}$) à l'inverse, le terme entropique $T\Delta S$ devient dominant, ΔG° est négatif et la forme HS devient stable (**Figure I.6**).

La température de conversion $T_{1/2}$ est donc définie par : $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

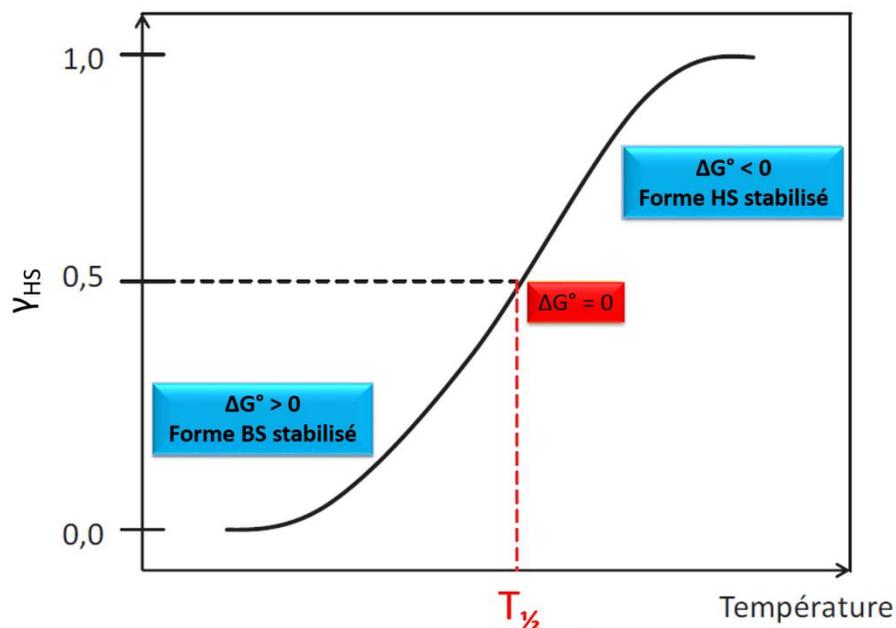


Figure 1.6 : Représentation schématique de la variation de la fraction HS (χ_{HS}) en fonction de la température pour un système sans interactions à l'équilibre.

Cette approche thermodynamique montre que les hautes températures favorisent l'état HS, et les basses l'état BS. Il permet aussi de décrire l'évolution de la fraction haut spin χ_{HS} avec la température (*figure 1.6*).

La transition de spin portée par la température est donc un processus moléculaire piloté par l'entropie, comme toutes les transitions thermiques, où $T\Delta S$ module la différence d'énergie entre G_{HS} et G_{BS} . Les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS associés à la CS sont expérimentalement obtenus à partir des mesures calorimétriques pour lesquelles une anomalie de capacité calorifique est observée autour de $T_{1/2}$. Le modèle de Gibbs-Boltzmann est cependant limité car il ne conduit qu'à des transitions graduelles, il ne permet pas de prévoir les transitions abruptes et hystériques et il ne suffit pas à décrire correctement les différents comportements observés à l'état solide. Pour cette raison, il est nécessaire d'introduire des modèles thermodynamiques qui prennent en compte les effets de réseau, notamment les interactions intermoléculaires.

A.4.2 Influence des interactions intermoléculaires

Le modèle de Gibbs-Boltzmann, que nous venons de présenter, décrit le phénomène de conversion de spin en solution et dans les systèmes solides hautement dilués, dans lesquels les centres métalliques de Fe^{II} sont éloignés les uns des autres⁷⁹. A l'état solide, cette approche ne suffit plus à décrire correctement les différents comportements observés.

En effet, la conversion de spin n'est pas seulement un phénomène moléculaire, de nombreuses interactions intermoléculaires sont à prendre en compte pour décrire au mieux le système à l'état solide. **Le premier est l'entropie de mélange** dont le rôle est de rendre compte des nombreuses possibilités d'arrangement des molécules HS et BS qui apparaissent lorsque la conversion s'effectue.

Le second point important à l'état solide concerne les interactions intermoléculaires issues de l'arrangement cristallin ou de la structure polymérique que certains composés peuvent adopter. Ce type d'interactions (plus ou moins fortes) est à l'origine de la notion de **coopérativité** entraînant un écart au simple peuplement thermique, par exemple, des comportements non-linéaires tels que la présence d'une transition abrupte ou encore d'une hystérèse.

Le phénomène de conversion de spin est donc caractérisé par la diversité de comportements observés en phase solide, essentiellement, liés aux différentes interactions intermoléculaires comme : les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals, les interactions de type π - π , les liaisons covalentes (dans les cas des polymères de coordination et/ou des composés polynucléaires). Ces interactions dépendent essentiellement de l'organisation des molécules dans le cristal, de la nature des ligands, des éventuelles molécules de solvants et des contre-anions utilisés. Autrement dit, chaque type d'interaction présent dans le solide va modifier à sa façon l'intensité des interactions intra- et intermoléculaires et au final le comportement du matériau à conversion de spin.

La nature de ces interactions coopératives ainsi que leur contrôle restent encore une problématique ouverte et leurs effets sur les corrélations structurales et la nature de la CS sont encore difficile à prévoir.

D'une manière générale, ces comportements qui peuvent être représentés par le produit de la **susceptibilité magnétique molaire par la température ($\chi_M T$) en fonction de la température** sont classés en cinq catégories présentées ci-après (*figure I.7*).

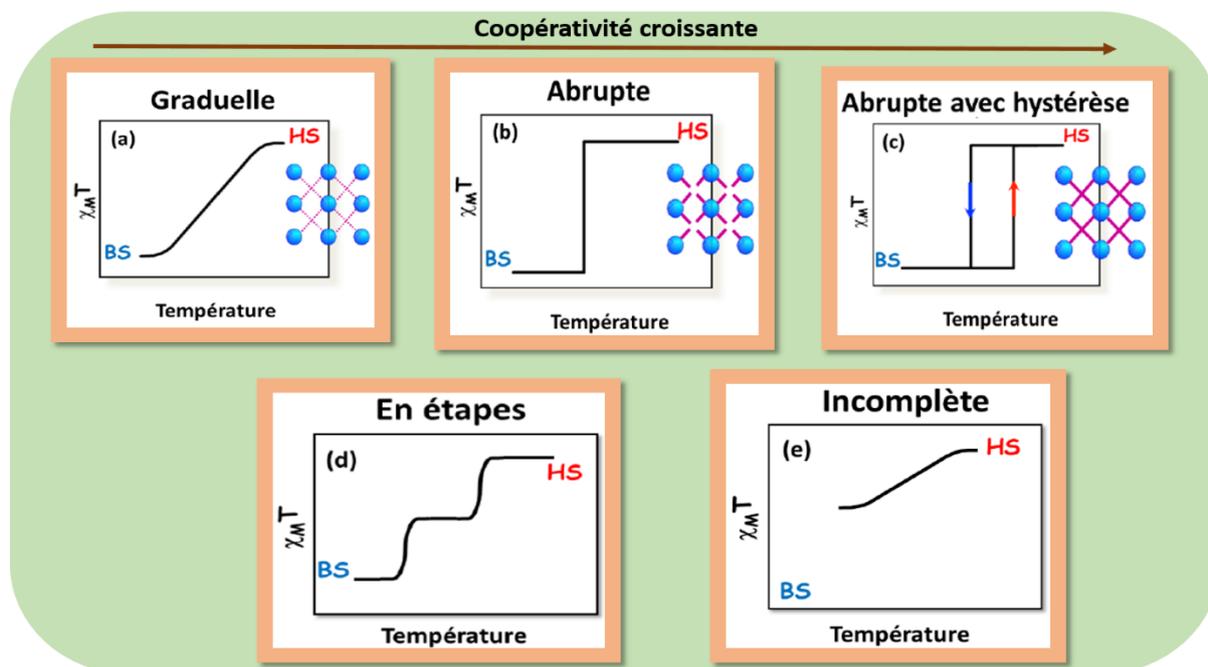


Figure I.7: Représentation schématique des variations de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour une conversion de spin graduelle (a), transition de spin abrupte (b), transition de spin abrupte avec hystérèse (c), conversion de spin en deux étapes (d) et conversion de spin incomplète (e). Les conversions (a) à (c) sont classées par coopérativité croissante, représentée sur les schémas d'arrangements cristallins par des interactions intermoléculaires en violet, de plus en plus fortes.

- La courbe (a) montre une **conversion de spin graduelle** rencontrée généralement pour des systèmes possédant des interactions faibles entre les centres métalliques Fe(II) ou bien pour des systèmes dilués.
- La courbe (b) montre une **transition de spin abrupte**, c'est le cas d'un système fortement coopératif c'est-à-dire lorsque les interactions intermoléculaires sont d'une force telle que le changement d'état de spin se propage aisément entre les molécules. Cet aspect sera commenté plus en détail dans les chapitres suivants.
- La courbe (c) montre une **transition de spin abrupte avec hystérèse**, ce phénomène se produit lorsque la réponse du système lors de l'augmentation de température ne coïncide pas avec la réponse lors du refroidissement, c'est le cas des systèmes très fortement coopératifs et/ou dans certains cas, lorsqu'une transition de phase cristallographique accompagne la transition de spin⁸⁰. L'état de spin de ces systèmes, aux températures correspondant à l'hystérèse, est déterminé par l'histoire du matériau, en particulier par son état de spin avant d'atteindre de telles températures. Ces systèmes hystérétiques sont très recherchés pour leurs applications industrielles potentielles, dues à la propriété d'effet mémoire qu'est l'hystérèse et les nouvelles synthèses visent à obtenir des systèmes possédant des hystérèses larges et autour de la température ambiante. L'origine de cette interaction est élastique, à savoir directement liée au changement de volume des molécules lors de la CS⁷. Ce point sera expliqué plus en détail dans la section suivante consacrée aux modèles théoriques.
- La **conversion de spin** peut aussi se faire **en plusieurs étapes** (courbe (d)), ce type de transition est plus rare dans la littérature et il est associé à l'apparition d'un état intermédiaire avec une conversion partielle des centres métalliques. L'origine de ce type de transition varie en fonction de la nature des composés à CS et il est caractérisé par deux ou plusieurs températures de transition et un plateau plus ou moins étendu selon les composés. Par exemple, la transition de spin en deux étapes dans certains complexes mononucléaires, comme le $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ⁸¹ ou le $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ peut être due à la présence de deux sites cristallins différents au sein du cristal⁸². La transition en deux étapes a été observée aussi dans les complexes binucléaires de Fe(II) pour lesquels un complexe HS-BS peut se retrouver stabilisée énergétiquement^{83,84}.
- Le dernier cas de figure (e) est celui des **conversions de spin incomplètes**. Ce dernier cas peut être vu comme un cas particulier du précédent. Le système peut posséder des sites cristallographiques non équivalents, et seulement certains d'entre eux transitent. Notons que, l'application d'une pression⁸⁵ ou d'une irradiation lumineuse⁸⁶ peut permettre d'atteindre une transition complète. Il se peut aussi que les interactions entre sites soient tellement faibles, du fait par exemple de l'inclusion de molécules de solvant dans la structure, que cela bloque la conversion, comme dans le cas du complexe $[\text{Fe}(\text{PM-TeA})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ ^{87,88}. Ces transitions de spin incomplètes sont très souvent rencontrées mais peu expliquées, l'origine de ce caractère étant probablement multifactoriel⁸⁹.

Ces cinq types de transition ont tous déjà été observés pour les complexes de Fe(II). On a démontré dans cette partie que le comportement adopté par un complexe donné est directement liée à la force et à la **nature des interactions intermoléculaires**. Plus la densité et l'amplitude de ces interactions intermoléculaires sont fortes, plus la transition est abrupte, **plus le système est coopératif**. Les

paragraphes suivants tentent d'expliquer l'origine de cette coopérativité, et donnent un aperçu des différents modèles théoriques qui la régit.

A.4.3 Origine de la coopérativité

Sujet de polémique, la notion de coopérativité dans les matériaux à conversion de spin a suscité de nombreux travaux tant d'un point de vue expérimental que théorique. Elle désigne **la facilité de communication entre les sites métalliques**, par suite, elle **est directement liée aux échanges entre ces sites et à la transmission des modifications structurales causées** par des voies de communications (**interactions intermoléculaires**) lors de la transition. Plus la densité et l'amplitude de ces interactions intermoléculaires sont fortes, plus le système est coopératif, plus la transition est abrupte mais la nature de la variable de la coopérativité reste un point de débat^{[60], [100]}.

Notamment, la notion de coopérativité dépend fortement de la prise en compte, ou non, des différentes échelles physiques d'un échantillon, notamment la microstructure.

De nombreux modèles ont été avancés dans le but de déterminer l'origine de ces interactions et permettre ainsi de les quantifier, ils ont introduit des paramètres thermodynamiques supplémentaires traduisant cette coopérativité. Citons par exemple le modèle de Slichter et Drickamer⁹¹, qui a introduit le terme de coopérativité Γ au modèle de Gibbs Boltzman.

D'autres modèles basés sur cette **approche macroscopique** ont été développés par la suite comme les modèles Purcell et Edwards en 1984⁹² ou Spiering en 1982⁹³ introduisant d'autres paramètres thermodynamiques plus complexes. Une autre approche, basée sur l'échelle moléculaire a également permis le développement de nouveaux modèles. L'**approche moléculaire** avec les modèles de Wajnflasz (Ising) en 1970⁹⁴, de Bari et Sivardiere en 1972⁹⁵, König en 1977^{96,97}, ainsi que Bousseksou en 1992⁹⁸, formule l'hypothèse que les interactions entre les molécules perturbent le système moléculaire de base et les paramètres microscopiques sont corrélés aux expériences par la thermodynamique. L'**approche macroscopique, elle**, se base sur les lois de la thermodynamique et ne tient pas compte de la structure intrinsèque de la molécule.

L'objectif de ce paragraphe n'étant pas d'expliquer tous les modèles théoriques existants de façon approfondie, une description plus détaillée de ces différents modèles théoriques sera présentée dans le chapitre IV.

A.5 Réponse de la CS à d'autres stimuli externes

Comme cela a déjà été évoqué, la commutation entre l'état bas spin et l'état haut spin peut se produire sous l'action de différentes perturbations extérieures. Dans la partie précédente, nous avons illustré la **transition thermo-induite** et nous avons montré que **les températures élevées favorisent l'état haut spin** par un réarrangement des électrons qui vont venir peupler les orbitales e_g . Néanmoins, au fil des années, l'intérêt de la communauté scientifique s'est également portée sur d'autres éléments déclencheurs comme **l'application d'une pression**⁹⁹, **l'irradiation lumineuse**¹⁴ et plus rarement, l'exposition à un fort **champ magnétique**³ ou **électrique**¹¹. Dans ce qui suit, nous allons brièvement présenter les principaux stimuli connus à ce jour.

A.5.1 Le champ magnétique

Le principe de l'influence du champ magnétique est relié à la stabilisation de l'état le plus magnétique, qui est l'état haut spin pour l'ion fer(II).

Une première étude théorique, basée sur un effet Jahn-Teller coopératif, sur la perturbation engendrée par un champ magnétique statique fort (100 Tesla), a été réalisée en 1982 par Sasaki et Kambara¹⁰⁰, mais elle n'a pas été validée après, par l'expérience. Ensuite, des essais en champ statique de 5,5 Tesla, ont été réalisés, en 1983, par Spiering et ses collaborateurs¹⁰¹, sur le composé de référence, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, les résultats montrent un déplacement de la transition HS/BS, au refroidissement, de 0,11 K vers les basses températures. Bousseksou et coll³ dans une étude sur ce même complexe, ont montré, sous un champ magnétique pulsé de 32 T, qu'en se plaçant au voisinage de la température de conversion du composé, l'application d'un pulse augmente la proportion d'état HS. Ce phénomène a été ensuite observé tout au long de la branche ascendante BS \rightarrow HS et un modèle basé sur le champ moyen a été proposé par la suite³.

A.5.2 L'irradiation lumineuse :

L'application d'une irradiation lumineuse, est également un moyen de provoquer la transition, **en agissant soit sur l'ion métallique du complexe** à basse température (l'effet **LIESST**^{102,103} (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), l'effet **SOXIESST**¹⁰⁴ (Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping)), **soit sur le ligand** : l'effet **LD-LISC**¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change), l'effet **LD-CISSS**¹⁰⁸ (Light Driven Coordination Induced Spin State Switching), **soit par irradiation du complexe dans sa boucle d'hystérésis thermique** : effet **LIPTH**¹⁰⁹ (Light Perturbed Thermal Hysteresis). Une brève description de ces phénomènes est présentée en (**annexe 1**).

A.5.3 La pression :

Ewald a rapporté en 1969 la première étude qui traite l'effet de la pression sur un composé à conversion de spin, c'était un complexe à base de Co(II) **en solution**¹⁰. Il est déjà connu que le champ de ligand est proportionnel à l'inverse de la distance métal-ligand à la puissance six, ainsi si un complexe à conversion de spin se trouvant dans son état HS est comprimé, les distances intermoléculaires et les distances métal-ligands diminuent, ce qui a pour conséquence l'altération du champ de ligand autour du métal central. Cela conduit à une augmentation de l'énergie du champ cristallin, qui devient plus grande que l'énergie d'appariement, donnant naissance à **une transition vers l'état BS ayant un volume plus petit**¹¹⁰, et **une stabilisation de cet état BS**^{91,111,112} **par augmentation de la température de transition** $T_{1/2}$ ^{7,31,91,113}.

A l'état solide un comportement similaire est observé sur les composés à CS. La pression appliquée sur l'échantillon stabilise l'état BS de plus petit volume et augmente la température de transition⁷. Cette modification est intimement liée aux propriétés intrinsèques du complexe à CS, à savoir le changement de longueur de liaison entre l'état BS et HS qui est typiquement de l'ordre de 10 %¹¹⁰. Il doit être noté toutefois que cette stabilisation de l'état BS n'est pas générale. Certaines expériences ont montré que la pression pouvait provoquer une transition BS \rightarrow HS en raison d'une variation de l'intensité de la liaison π - π sous pression^{91,114}, ou d'une modification de la phase cristallographique⁸⁷, par exemple : le complexe $[\text{Fe}(\text{phy})_2](\text{BF}_4)_2$ montre une augmentation de $T_{1/2}$ ¹¹⁵, alors que $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ montre une stabilisation complète de l'état HS⁸⁷, attribuée probablement à **une transition structurale induite sous pression**. Les autres effets attendus de l'application de la pression, sont l'apparition de transition plus graduelles et, le cas échéant, la diminution, voire la disparition, des boucles d'hystérésis, néanmoins, là encore certains contre-exemples ont été observés. Citons

notamment le complexe $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3] \cdot \text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui montre une évolution non-monotone de $T_{1/2}$, la largeur du cycle d'hystérèse diminue avec la pression (comportement prédit par le champ moyen) jusqu'à sa disparition, puis après augmentation de la pression, l'hystérèse réapparaît⁸⁸. Ce type de transition de phase est connu sous le nom de **phase ré-entrante**. Les auteurs ont essayé d'expliquer ce comportement en supposant que la coopérativité a ses origines dans les interactions intra-chaînes⁸⁸.

Les effets de pression sur la transition de spin se révèlent **multiples**, dans la plupart des cas, le retour à la pression ambiante permet de retrouver les propriétés de CS initiales, ces effets sont donc souvent **réversibles**, même si, là encore des exceptions existent. L'effet de la pression sur le complexe à CS est donc relativement imprévisible conduisant souvent à des diagrammes de phase particulièrement **complexes**. **La compréhension des phénomènes observés nécessite la connaissance des propriétés structurale et microstructurales sous pression**. Or, ces études restent, encore aujourd'hui plutôt rares^{4,82,85,110,116-118} car elle impliquent un environnement expérimental complexe et nécessite souvent le recours à l'utilisation des grands instruments.

Une attention particulière sera portée aux effets de la pression sur les échantillons à CS étudiés dans le cadre de ce travail, permettant de mieux comprendre les comportements observés et les résultats obtenus lors des expériences de frittage par Cool-SPS. En effet, rappelons qu'un des objectifs principaux de ce travail est d'obtenir des céramiques moléculaires fonctionnelles à base de composés à conversion de spin. Compte tenu de l'implication évidente du paramètre pression dans ce contexte, établir les diagrammes de phase complets pression/température est indispensable.

A.5.4 Autres stimuli

Comme sa sensibilisation aux stimulations physiques décrites précédemment, le phénomène de conversion de spin peut être aussi influencé par des facteurs chimiques comme : la substitution et la nature du ligand¹¹⁹, la présence de contre-ions¹²⁰ ou des molécules de solvants¹²¹, la dilution du centre métallique¹²²⁻¹²⁵ et le polymorphisme ou l'empilement cristallin^{126,127}.

B La famille des composés polymériques 1D à CS $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3] \cdot \text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Comme nous avons déjà discuté dans la partie précédente, **la coopérativité est un élément primordial des propriétés de conversion de spin** dans les complexes à base de Fe^{II} . Au fil des années de nombreux travaux ont été consacrés à l'améliorer. Deux approches existent, à ce jour, dans la littérature pour synthétiser des systèmes coopératifs : l'approche dite « polymérique » dans laquelle la coopérativité se fait *via* des liaisons covalentes, plus fortes et plus prédictibles que les interactions intermoléculaires, entre les centres métalliques qui changent d'état de spin, et l'approche dite « supramoléculaire » qui consiste à créer une forte coopérativité dans un réseau cristallin, *via* des liaisons dite « faibles » de type hydrogène et/ou π - π . Dans ce contexte, les composés polymériques monodimensionnels à base de triazole ont l'avantage de présenter ces deux types de liaisons et suscitent un grand intérêt depuis plusieurs décennies¹²⁸. Parmi eux le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui présente une transition de spin abrupte avec une large hystérèse au-dessus de la température ambiante fait maintenant partie des composés de référence. Compte tenu de sa bonne stabilité, de sa facilité de synthèse en grande quantité et de ces propriétés de CS intéressantes, ce composé a été choisi pour réaliser ce travail de thèse. Nous allons donc naturellement nous intéresser, dans la suite de ce chapitre, à l'étude de ces

composés polymériques 1D à CS, et plus particulièrement à la famille $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3] \text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A=anion, Rtrz=4-R-1,2,4-triazole), dont est issue notre composé de référence.

B.1 Composés polymériques 1D à SCO

Selon la nature du groupe donneur azoté impliqué dans les ponts liants, on peut distinguer trois grandes familles de composés polymériques unidimensionnels à transition de spin, à savoir les dérivés tétrazole, pyridine ou triazole.

Parmi Les composés de la famille des tétrazoles on cite à titre d'exemple le $[\text{Fe}(\text{btzp})_3] (\text{ClO}_4)_2$ ¹²⁹ et le composé isostructural $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$ ¹³⁰ avec (btzp = 1,2-bis (tétrazol-1-yl) propane et btze = (1,2- bis (tétrazol-1-yl) éthane)¹³¹ qui présentent, respectivement, une transition de spin graduelle et incomplète avec un $T_{1/2}$ de 148 K et 140 K. Cette faible coopérativité a été attribuée à la flexibilité trop importante des groupements 1,2-propane et 1,2-éthylène pontant les unités tétrazoles. Le dérivé btzp montre un effet LIESST et une température maximale de photo-inscription de 50K. D'autres composés polymériques 1D à base de Fe^{II} et de ligand bis-tétrazole, triplement^{130,132} et doublement¹³³ pontant, présentent un effet similaire, tandis que d'autres comme le $[\text{Fe}(\mu\text{-btzmp})_2(\text{btzmp})_2](\text{ClO}_4)_2$ (btzmp=1,2-bis-(tétrazol-1-yl)-2-méthylpropane) présentent, en revanche, une transition de spin abrupte avec hystérèse, dont le comportement a été en partie attribué à un phénomène de mise en ordre de l'anion¹³⁴.

En ce qui concerne les complexes polymériques 1D, à base de ligands dérivés de la pyridine, très peu d'exemples ont été rapporté dans la littérature. Le premier correspond aux complexes $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$ avec X = S ou Se, qui présentent une transition de spin incomplète à 60K (X = S) et 120K (X = Se) respectivement¹³⁵. Un peu plus tard, Matouzenko et al ont réussi à synthétiser le $[\text{Fe}(\text{pyim})_2(4,4'\text{-bpy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ présentant une transition de spin complète à $T_{1/2} = 205 \text{ K}$ ¹³⁶ et cela en renforçant la force du champ de ligand (pyim) avec pyim = 2-(2-pyridyl) imidazole.

En 2004, des travaux ont porté sur un polymère de coordination 1D à transition de spin issu du complexe $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où pyterpy = 4'-(4'''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine. Il présente une transition abrupte localisée à 222,5 K [$S = 3/2$ (HS) \leftrightarrow $S = 1/2$ (LS)] avec une hystérèse thermique de 1 K¹³⁷.

Un peu plus tard, en 2009, Dupouy et al ont rapporté la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés magnétiques du complexe $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{tcpd})]^{138}$, avec $(\text{tcpd}^{2-} = (\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3)^{2-}$, abpt = 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole), qui appartient à la famille des polynitriles et présente la première chaîne moléculaire neutre à CS contenant un cyanocarbanion comme ligand pontant, avec une conversion bas spin haut spin graduelle et des effets photoinduits (T LIESST = 35 K), en parfait accord avec les résultats cristallographiques.

Mais, probablement, la famille de composés la plus riche concerne les dérivés du triazoles de formule générale $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3] \text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A=anion, Rtrz=4-R-1,2,4-triazole), les paragraphes suivant lui sont entièrement consacrés.

B.1.1 Généralités sur la famille des polymères 1D à SCO à base de Fe(II) et de 4R-1,2,4-triazole

Parmi l'ensemble des matériaux présentant le phénomène de CS, **la famille des triazoles**, de formule générale $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3] \text{A}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A=anion, Rtrz=4-R-1,2,4-triazole), est sans doute l'une des plus étudiées. Ces matériaux sont composés de longues chaînes polymériques linéaires et présentent, dans la plupart des cas, des transitions de spin abruptes avec larges hystérèses centrées autour de la température ambiante avec une modification nette des propriétés optiques, magnétiques et structurales, permettant d'envisager plusieurs **applications technologiques**¹³⁹⁻¹⁴¹.

Afin de moduler les propriétés de transition de spin de cette famille de composés, des modulations ont été effectuées concernant la nature du groupement R, le contre-ion A, ou encore le taux d'hydratation n¹⁷⁷.

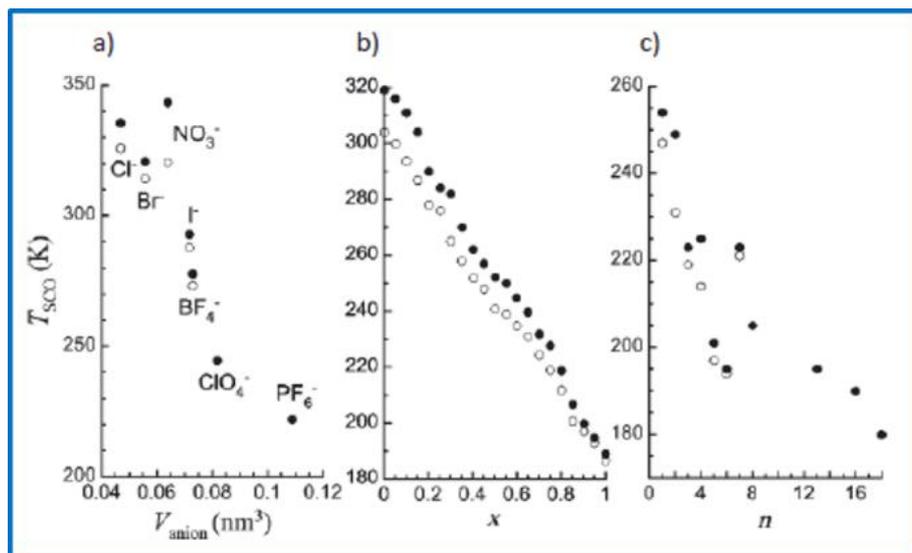


Figure 1.8 : **a)** Variation des températures de SCO de certains des composés de $[Fe(NH_2trz)_3]A_2$ en fonction du volume de l'anion A. **b)** Variation des températures de SCO pour les composés $[Fe(Htrz)_{3-3x}(NH_2trz)_{3x}](ClO_4)_2$ en fonction de x. **c)** Variation des températures de SCO des composés de $[Fe(C_ntrz)_3](BF_4)_2$ en fonction de n^{143} . Les points pleins correspondent aux transition HS – BS et les points vides aux transitions HS – BS.

- La **figure 1.8.a** montre une diminution des températures de CS pour un même groupement R, avec l'augmentation du volume de l'anion A¹⁴⁴.
- La **figure 1.8.b** montre que les températures de CS diminuent avec l'augmentation de la taille du groupement R, Pour un même anion A le (ClO₄)¹²⁰.
- La **figure 1.8.c** montre que le comportement devient bien plus complexe si on prend en considération le taux d'hydratation/déshydratation de certains composés à CS¹⁴².

Finalement, il est indispensable de mentionner que d'autres paramètres comme le mode de synthèse^{54,145} ou encore l'histoire du matériau influent également les températures de transition de spin d'un même composé. En particulier, les premiers cycles thermiques présentent souvent une évolution des températures de transition^{54,146,147}.

Le premier composé de cette famille, rapporté par Haasnoot et al. en 1977¹²⁸, est le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ où Htrz = 1,2,4-triazole et trz = l'ion triazolate. Comme ce composé a été choisi pour réaliser ce travail de thèse, les paragraphes suivants, présentent une étude plus détaillée sur ses propriétés.

B.1.2 Généralités sur le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Le complexe $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (premier composé de la famille des triazoles), est sans doute l'un des matériaux à transition de spin à base de Fe(II) et de ligand triazole le plus étudié au sein de la communauté. Dans le chapitre II, les différentes méthodes de synthèse et leurs effets sur ces propriétés de commutation seront abordés. Le but des paragraphes suivants est de présenter quelques généralités sur ce composé du point de vue propriétés, structures, applications et mises en forme. Le $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ présente une transition de spin abrupte au-delà de la température ambiante ($T_{1/2\downarrow} = 345$ K et $T_{1/2\uparrow} = 385$ K) avec une hystérèse de 40 K^{146,148}. Cependant, ses propriétés de transition de spin sont largement dépendantes de l'échantillon, probablement lié à l'existence deux phases différentes noté jusqu'alors **1a** et **1b**¹⁴⁷. Ces deux phases peuvent être obtenues par deux méthodes de synthèse différentes maintenant bien maîtrisées (détails au chapitre II). La phase **1a**

montre une transition très abrupte, avec un premier cycle entre $T_{1/2\downarrow} = 345$ K et $T_{1/2\uparrow} = 385$ K, les cycles thermiques suivants se stabilisent en modifiant légèrement le $T_{1/2\uparrow}$ avec un décalage vers les basses températures diminuant ainsi la largeur de l'hystérèse. Cette observation est appelée « rodage » (signe d'une évolution structurale (et microstructurale) de l'échantillon lors de la transition). En ce qui concerne le composé **1b**, la transition de spin apparaît à des températures plus basses que le composé **1a** d'environ 30K ($T_{1/2\downarrow} = 325$ K et $T_{1/2\uparrow} = 345$ K). Comme pour le composé **1a** les cycles thermiques suivants se stabilisent en modifiant légèrement le $T_{1/2\uparrow}$ avec un décalage vers les basses températures diminuant ainsi la largeur de l'hystérèse qui reste inférieure au composé **1a**. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces différences, comme l'influence de l'hydratation, encore mal connue, ou certaines différences structurales^[210] et/ou la nature du solvant impliqué dans la synthèse.^{[99], [136], [146], [162], [163]} Il est important de noter que, si la structure cristalline de la phase **1a** est connue, la structure de la phase **1b**, parfois considérée seulement comme une variation microstructurale de la phase **1a**, n'est toujours pas élucidée.

B.1.3 Considérations structurales.

Afin d'expliquer cette diversité de comportements de CS du même composé, le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, l'hypothèse d'un lien entre l'hystérèse thermique et de fortes interactions élastiques présentes dans le matériau a été émise¹⁵³. Des informations sur la structure de ce composé microcristallin ont été obtenues par des mesures EXAFS¹⁵⁴ (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy)¹⁵⁵, mais la structure cristalline n'a été obtenue que très récemment, par Arnaud Grojean, durant sa thèse à l'ICMCB, par des analyses de diffraction de rayons X sur une poudre de bonne qualité cristalline¹⁵⁶. Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ cristallise dans le **groupe d'espace orthorhombique Pnma** dans les deux états de spin. Les centres métalliques Fe(II) sont alignés selon l'axe b et perpendiculaires aux axes a et c, ils sont reliés entre eux par les ligands **Htrz** et **trz** formant des chaînes linéaires infinies de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$. La chaîne de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ le long de l'axe **b**, ainsi que les diffractogrammes sur poudre et les données cristallographiques des états BS et HS sont présentés dans la **figure 1.9**. Ainsi, la **figure 1.9.c** montre clairement que la diffraction des rayons X sur poudre permet de discriminer l'état de spin (pic vers 10° et avant 20° notamment).

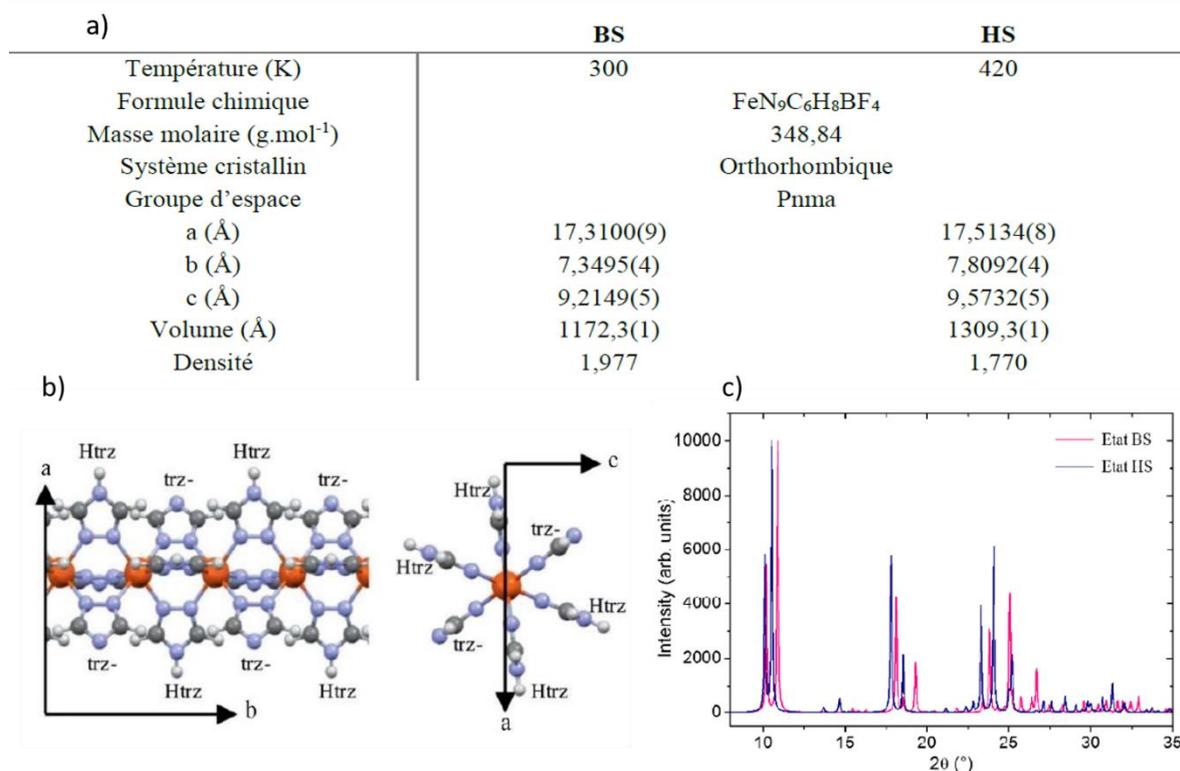


Figure 1.9 : a) Données cristallographiques des états BS et HS du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ b) Représentation d'une chaîne de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ le long de l'axe b et perpendiculaire à cet axe c) Diffractogrammes sur poudre de référence du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans les états BS à 300 K (rose) et HS à 420 K (bleu)⁵⁹

Il a également été montré que le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ présente un des plus hauts taux de variation anisotropique de la maille cristalline à la transition de spin (variation 2% selon a, 6% selon b et 4% selon c) de tous les matériaux à CS (**variation de 10 % du volume de la maille** cristalline entre les états BS et HS). Une **rotation des chaînes due à la transition de spin** ainsi que des **interactions interchaînes** ont également été observées à travers des **liaisons hydrogène** entre les ligands de deux chaînes. Le contre-ion $(\text{BF}_4)^-$ se situe dans les cavités formées par trois chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$.

Il a aussi observé une **absence totale de molécules d'eau** au sein même de la structure cristalline de ce composé, et une grande résistance aux températures élevées (jusqu'à 520 K) avec même une amélioration de la cristallinité sous traitement thermique.

A l'échelle microstructurale, l'affinement anisotrope des tailles et des morphologies des domaines cohérents a permis de constater que les cristallites de ce matériau possèdent une morphologie en bâtonnets dont la grande dimension correspond à l'axe cristallographique b (axe des chaînes). Un des résultats les plus intéressants concerne la relation entre la microstructure et les propriétés de conversion de spin, en particulier, il a été remarqué une **diminution progressive des tailles de domaines cohérents avec le nombre de cycles** (figure 1.10).

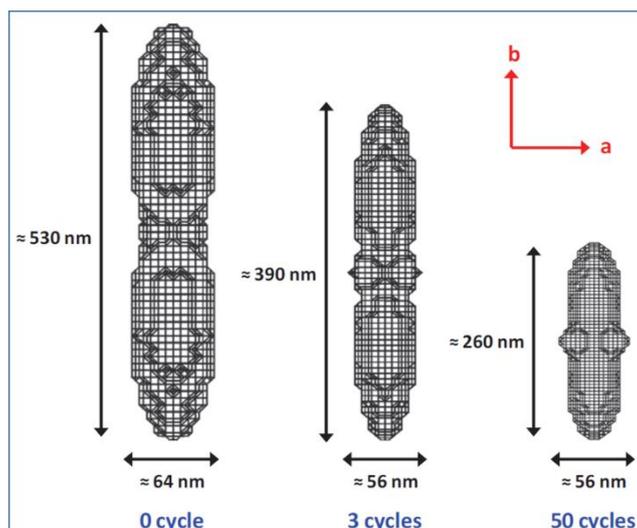


Figure I.10 : Taille et morphologie des cristallites de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ en fonction de l'histoire du composé. De gauche à droite : l'échantillon vierge, deux semaines après trois cycles thermiques et deux semaines après 50 cycles thermiques.

Arnaud Grosjean a aussi montré dans sa thèse⁵⁹, l'évolution du paramètre **a** aux cours des cycles, contrairement aux paramètres **b** et **c**. Ce paramètre est lié à une rotation des chaînes autour de l'axe **b**, il semble donc que le cyclage produise une légère modification de l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres. Ce léger réarrangement structural explique la diminution de la taille des domaines cohérents et la forte modification des $T_{1/2}$.

B.1.4 Propriétés magnétiques et applications potentielles

Les composés à conversion de spin présentent, sous l'effet de différents stimulus, des propriétés ajustables telles que la couleur, le volume, la susceptibilité magnétique, la conductivité électrique, les constantes diélectriques et les propriétés optiques et mécaniques^{[6], [81]}. La combinaison de toutes ces propriétés donne à cette catégorie de matériaux le statut de candidat potentiel dans divers domaines technologiques tels que les dispositifs de **stockage d'informations**, les **capteurs**, les **actuateurs**, les **écrans**^{[63], [81]} et plus récemment en **électronique**¹⁶³, dans les domaines de la **spintronique** et de l'**optoélectronique**¹⁶⁴.

Par exemple, lors de la transition entre l'état bas spin diamagnétique (LS, $S = 0$) et l'état haut spin paramagnétique (HS, $S = 2$), **l'état magnétique permettrait de coder un bit d'informations** dans une molécule unique ou une petite agglomération de molécules. Les états HS et BS correspondraient alors aux valeurs 1 et 0 du bit. Ce qui conduit à des applications, dans le domaine du stockage d'informations^{165,166}.

De même ces complexes sont blancs à l'état HS et roses à l'état BS^{43,54}, **ils rentrent dans la catégorie des matériaux dits X-chromes** (ils sont autant thermo- que piezo- et photo-chromes). Ce changement de couleurs permet d'envisager des applications jouant sur les **propriétés optiques** de ceux-ci (Par exemple, des afficheurs à base d'un dispositif chauffant apposé à un écran couvert d'un polymère à SCO ont, été imaginés^{43,54}).

Une nouvelle **propriété de photoconduction** applicable dans le domaine du photovoltaïque a été observée, en 2011, par Etrillard et coll. Suite au dépôt des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (180x650 nm) sur des nano-tranchées de 80 à 100 nm entre deux électrodes Ni/Au¹⁶⁷ (**figure I.11**).

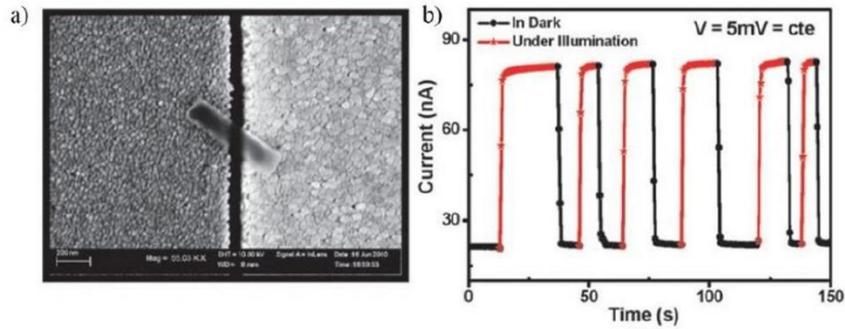


Figure 1.11: a) Cliché MEB d'une particule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ déposée entre deux électrodes d'or b) photoconductance observée pour ce dispositif¹⁶⁸

L'année suivante, l'équipe de Bousseksou a confirmé le lien entre la conductance du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et ses propriétés de transition de spin¹⁶⁹, et cela en mesurant la conductivité en fonction de la température pour des particules de différentes morphologies et tailles (de 100 nm à plusieurs micromètres) (**figure 1.12**). Un an plus tard d'autres mesures viennent confirmer cette forte dépendance entre la conductivité et l'état de spin (**figure 1.12**)¹⁴¹. Cette propriété ouvre largement la porte sur de nombreuses applications dans le domaine de la nanotechnologie ou de la spintronique.

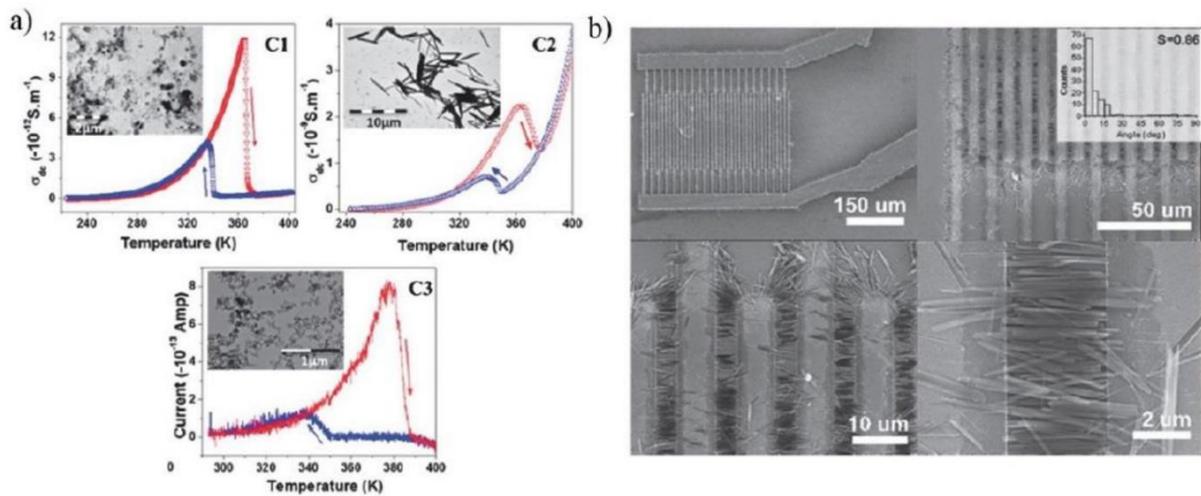


Figure 1.12: a) Mesures de conductivité sur des particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de tailles et de morphologies différentes. La courbe en rouge correspond à la montée en température et celle en bleu à la descente [97] ; b) Particules $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ déposées sur des électrodes¹⁴¹

Comme nous avons vu, afin de pouvoir profiter des capacités de commutation et des autres propriétés une mise en forme préalable est indispensable. Dans la partie suivante, les différentes mises en forme rapportées dans la littérature sur le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et leurs effets sur les propriétés de conversion de spin et par suite, sur les applications potentielles, sont rapportés.

C Différentes mises en forme de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Afin de permettre ces applications, les chercheurs explorent, essentiellement, deux paramètres importants dans ces matériaux qui sont la température de transition et le degré de coopérativité¹⁶⁶. Ce dernier détermine le caractère plus ou moins abrupt de la transition et lui donne l'aspect hystérétique (effet mémoire) lorsqu'il est associé à une transition de phase. Plusieurs paramètres affectent cette synergie tels que le degré de cristallinité du matériau, la taille des particules (nanoparticules), les teneurs en solvants¹⁷⁰⁻¹⁷³ ou même quelques contraintes mécaniques externes comme l'application d'une pression^{161,174-176} ou l'effet de broyage^{177-180,181}. Ainsi les processus de mise en forme, indispensables pour l'intégration des matériaux à CS en vue d'applications, sont susceptibles de modifier les propriétés de conversion de spin.

C.1.1 Nanoparticules à conversion de spin

La première barrière à franchir aujourd'hui en nanotechnologie est liée à la réduction de la taille des matériaux à conversion de spin, tout en maintenant leur cristallinité et leur degré de coopérativité. Ainsi, au cours des 15 dernières années, des efforts considérables ont été réalisés pour atteindre l'échelle nanométrique pour ces composés¹⁶⁶, par plusieurs approches: **la synthèse** (surtout **micellaire**) **de nanoparticules** et **de nanocomposites** ou par l'élaboration de **couches minces** continues et / ou à motifs d'épaisseur nanométrique.

Les micelles inverses consistent en une dispersion de gouttelettes liquides polaires stabilisées par un tensioactif qui contient à la fois des groupes de queue hydrophobes et des groupes de tête hydrophiles dans une phase huileuse. Ces micelles inverses ont été utilisées dans une large gamme d'applications allant de la synthèse de nanoparticules¹⁸²⁻¹⁸⁶, à l'amélioration des vitesses de réaction chimique^{187,188}, jusqu'aux modèles d'eau en confinement biologique¹⁸⁹. De nos jours, des nombreuses d'études ont été rapportées sur l'effet de cette technique de synthèse sur les tailles de nanoparticules à transition de spin et, par suite, l'effet de la réduction de taille sur les propriétés de conversion de spin.

Les premiers résultats ont été présentés par Coronado et al qui ont réussi à synthétiser des nanoparticules du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avec une taille statistique moyenne d'environ 15 nm, présentant une boucle d'hystérèse remarquable de 43 K de large (**figure 1.13**)¹⁹⁰. Ensuite, les mêmes auteurs ont réussi à régler le diamètre moyen de ces nanoparticules à 6 ± 3 nm, avec une distribution de taille étroite. Une hystérèse d'une largeur de 29 K (centrée autour de 357 K) a été observée dans ce cas, avec une fraction résiduelle HS plus élevée (33%) à basse température¹⁹¹. Ces nanoparticules ont également été étudiées à l'aide de nanoélectrodes et une hystérésis thermique de la conductance a été signalée dans ce cas¹⁹².

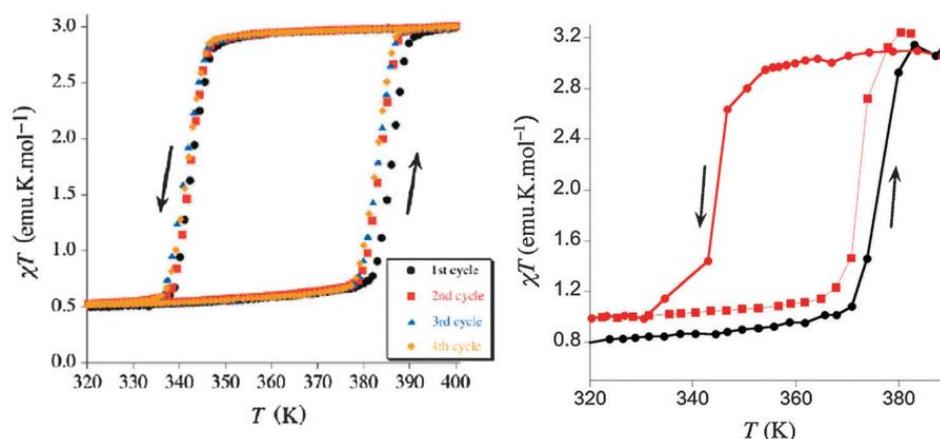


Figure I.13: Hystérèse thermique de la susceptibilité magnétique (par mole de Fe) de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ de taille moyenne 15 nm (gauche)¹⁹⁰ et 6 nm (droite)¹⁹¹ respectivement.

Un peu plus tard le groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB a rapporté une étude de l'effet de taille des particules de $[Fe(NH_2trz)_3]Br_2$ sur ses propriétés de conversion de spin¹⁹³. Pour les particules de 50 et 30 nm de taille, la transition de spin est relativement graduelle sans présence d'hystérèse thermique bien que la température d'équilibre de la transition ne soit presque pas affectée par la diminution de la taille. Les auteurs ont suggéré d'après les analyses de diffraction des rayons X sur poudre que le régime de bistabilité implique la présence d'au moins cinq domaines cohérents en interaction.

L'ensemble des résultats concernant les composés de la famille des triazoles indiquent que l'évolution des propriétés de conversion de spin dépend non seulement de la taille, mais également, et de manière critique, de la nature chimique des composés et plus précisément de l'arrangement structural des chaînes, qui est influencé par la nature des ligands et celui des contre-anions et (dans certains cas) par la présence de molécules de solvant.

Depuis lors, la technique de la micelle inverse a été largement utilisée pour la préparation de nanoparticules présentant les propriétés de conversion de spin. Dans leur étude, Bartual-Murgui et ses collègues ont synthétisé une série de nanoparticules de conversion de spin à base de triazole de Fe (II)¹⁹⁴. Des particules en forme de bâtonnets d'une longueur entre 30 et 400 nm et d'une largeur entre 8 et 80 nm ont été obtenues. Ils ont constaté que **la largeur de l'hystérèse thermique des particules obtenues augmente lorsque la largeur des bâtonnets et la concentration en tensioactif augmentent**. Afin d'obtenir une large gamme de tailles et de formes de nanoparticules de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, Moulet et ses collaborateurs ont contrôlé en synthèse micellaire inverse, à la fois la température et le temps de réaction¹⁹⁵. Ils ont préparé avec succès une série de particules en forme de bâtonnets avec une longueur allant de 75 à 1000 nm et une largeur de 30 à 1000 nm. Néanmoins, les caractéristiques de conversion de spin de ces particules de tailles différentes n'ont pas montré, dans ce cas, beaucoup de différence.

Dans ce contexte, un travail systématique montrant la relation étroite entre la taille des nanoparticules et leurs propriétés de conversion de spin a été rapporté par le groupe de Real et Mallah, respectivement^{196,197}. Ils ont synthétisé des nanoparticules de $[Fe(pz)]$ (avec pz: pyrazine) de différentes tailles par la même méthode des micelles inverses. Leurs résultats montrent que **lorsque la taille des nanoparticules diminue, la transition devient plus graduelle, avec réduction de la largeur de l'hystérèse jusqu'à même sa disparition et un décalage de la température de transition vers les basses températures**.

Un peu plus tard, le groupe de Bousseksou a constaté que la boucle d'hystérèse disparaissait à mesure que la taille des nanoparticules diminuait de 10 à 3–4 nm¹⁹⁸. De plus, des recherches théoriques sur l'effet de taille sur les nanoparticules à conversion de spin ont été faites par Félix et ses collaborateurs¹⁹⁹. Ils ont prédit que lorsque la taille des nanoparticules diminuerait à une certaine valeur, il y aurait une ré-augmentation de la coopérativité. Cette hypothèse a stimulé un nouvel intérêt de recherche pour la synthèse des nanoparticules à conversion de spin. À cette fin, Peng et ses collègues ont préparé, à basse température, une série de nanoparticules ultra-petites avec des tailles inférieures à 15 nm via la méthode de la micelle inverse²⁰⁰. Ils ont démontré qu'il y avait une **ré-augmentation de la coopérativité et de la température de transition** avec même une **réouverture de la boucle d'hystérèse pour les plus petites nanoparticules**. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce comportement, est-ce que la diminution de la coopérativité est dues aux contraintes de surfaces induites par la diminution de la taille des particules ? Et est-ce que le comportement coopératif réentrant est dû à la formation de nanoparticules comportant un seul domaine coopératif ?

Les effets de matrice ont également une grande influence sur les propriétés de conversion de spin des nanoparticules. Larionova et ses collègues ont découvert qu'environ **1/3 des ions de fer (II) dans les nanoparticules présentaient une transition de spin thermique coopérative avec hystérèse**, les 2/3 restants disposés à la surface des nanoparticules avec des environnements différents autour des atomes de fer peut conduire, selon eux, à la perte de la propriété SCO²⁰¹. Ensuite, Mallah et ses collègues²⁰² ont conclu que ce phénomène était dû à la variation des couplages électron-phonon au sein du réseau cristallin à travers les propriétés mécaniques / élastiques de la matrice, ce qui a ouvert une nouvelle porte sur **la possibilité de déclencher ou régler la coopérativité en changeant, par exemple, les propriétés mécaniques des médias entourant les nano-objets**.

C.1.1.a Nanoparticules cœur-coquille à conversion de spin

Lorsque la taille des nanoparticules à conversion de spin diminue, la prédominance de la surface, c'est-à-dire l'augmentation du rapport surface / volume et de la rigidité de la surface, joue un rôle important dans la modification des propriétés de transition de spin. Une voie alternative pour moduler les propriétés de conversion de spin des matériaux consiste à synthétiser des nanoparticules à conversion de spin cœur-coquille qui intègrent plusieurs composants dans les nanoparticules et contrôlent ainsi les propriétés de surface des matériaux^{203,204}. Wang et ses collègues ont synthétisé les intéressantes nanoparticules cœur-coquille avec le cœur $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{BF}_4)_2$ et la coquille $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, par la méthode de microémulsion étapes par étapes²⁰⁵. La proportion du noyau et de la coque peut être réglée grâce à la modulation du temps de réaction. Sur la base de la composition et de la structure cœur-coquille, ces nanoparticules présentent un comportement de conversion de spin en trois étapes en mode de réchauffement avec des températures de transition de 288 K, 314 K et 347 K ce qui pourrait ouvrir largement le champ d'application des matériaux SCO aux commutateurs moléculaires.

Récemment, dans notre groupe Palluel et al ont développé un protocole de synthèse permettant d'atteindre de manière reproductible et fiable des nanoparticules cœur-coquille $\text{Au}@[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ d'environ 200 nm de longueur¹⁶⁵. Ces nanocomposites présentent des hystérèses thermiques plus larges que les particules à conversion de spin pures de taille similaire.

C.1.1.b Matériaux hybrides à conversion de spin

Pour explorer les propriétés de conversion de spin, une autre stratégie consiste à construire des matériaux hybrides en présentant la synergie entre les propriétés de conversion de spin et d'autres propriétés physiques²⁰⁶. En utilisant la technique bien connue de la micelle inverse, Titos-Padilla et ses collègues ont préparé les nanoparticules bifonctionnelles (SCO / luminescence) avec de la silice greffée avec le luminophore 3- (dansylamido) propyltriméthoxysilane comme enveloppe et le polymère de coordination $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ comme cœur²⁰⁷. En raison du transfert d'énergie entre molécules fluorescentes (le luminophore et le complexe à conversion de spin de Fe^{II}), le signal luminescent de ces particules cœur-écorce pourrait suivre la courbe de conversion de spin pendant les cycles thermiques obtenus à partir des études magnétiques. Un fort couplage entre l'émission d'excimère pyrène et le phénomène de conversion de spin a été observé/obtenu par Suleimanov et ses collègues²⁰⁸.

En 2014, le même groupe, a également construit à partir de ces nanoparticules cœur-écorce ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ - silice) des nanocomposites à conversion de spin avec des nanoparticules d'or (NP), ce qui a permis une commutation de l'état de spin photothermique améliorée par effet plasmon²⁰⁹.

Compte tenu des résultats précédents, il est important de mentionner que la relation taille-propriétés doit être étroitement liée à la dimensionnalité des matériaux. Les polymères de coordination 1D du fer(II) triazole devraient contenir une fraction moins importante d'ions terminaux de fer inactifs et donc l'effet de la réduction de taille pourrait être amplifié pour les systèmes 3D comme les réseaux de clathrate de Hofmann. (Un clathrate de Hofmann^{210,211} est un composé clathrate typique ayant un complexe métallique comme hôte, sa formule générale est $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{G}$ (avec $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ et $\text{G} = \text{pyrrole}, \text{thiophène}, \text{benzène}, \text{aniline}$)).

C.1.2 Couches minces à conversion de spin

Une autre mise en forme indispensable pour les applications et ayant un fort impact sur les propriétés de conversion de spin consiste à l'élaboration de couches minces nanostructurées. Les approches pionnières pour l'élaboration de ces films minces ont utilisé soit la technique de Langmuir – Blodgett²¹²⁻²¹⁶, soit un simple mélange des complexes avec des polymères ou d'autres matériaux, qui peuvent être enduits, par centrifugation ou par immersion, sur les surfaces.²¹⁷⁻²¹⁹ Dans une approche plus sophistiquée, une technique d'assemblage couche par couche a également été utilisée pour déposer des couches alternées de cations et des polyanions à conversion de spin²²⁰. Une autre approche prometteuse est l'utilisation d'une matrice de silice, cela a permis la synthèse de films composites transparents avec le complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ¹⁴⁶.

Tanaka et ses collègues ont synthétisé par « spin coating » une série de particules à conversion de spin à base de Fe (II) triazole, qui pourraient être dispersées dans des solvants organiques et former des films minces homogènes sur des substrats²²¹. La diffraction des rayons X a démontré que la transition de spin se produisait dans les couches minces. La méthode de spin coating est facile à utiliser et hautement contrôlable, ce qui conduit à des applications potentielles pour la fabrication de dispositifs basés sur des polymères de coordination à conversion de spin par des techniques d'impression électronique, telles que l'impression à jet d'encre et la lithographie douce.

Cependant, **l'inconvénient majeur de cette mise en forme est que les films nanocomposites résultants n'étaient pas uniquement composés des complexes à conversion de spin, mais**

consistaient en un mélange du complexe et un autre matériau, ce qui peut modifier fortement les propriétés de conversion de spin ainsi que les propriétés diélectriques et optiques des films.

C.2 Effet du broyage durant et après la synthèse des matériaux à conversion de spin sur leurs propriétés de commutation

La synthèse mécano-chimique est une méthode de synthèse rapide, facile et sans solvant¹⁸¹. Elle est utilisée dans nombreux domaines comme la synthèse organique²²²⁻²²⁶, la chimie de coordination^{227,228}, la formation de co-cristaux²²⁹ et des réseaux supramoléculaires^{222,230,231}, comme elle a montré des effets sur les propriétés physiques à l'état solide de nombreux composés tels que certains matériaux (ZnO, SnO₂ et ferrites)²³²⁻²³⁴ et minéraux (illites, kaolinite, argiles, talc, etc.)^{235,236}.

La littérature qui traite l'effet du broyage sur les propriétés de commutation de composés à conversion de spin est très limitée^{177,178,181,237} bien qu'essentielle pour aborder l'effet des aspects microstructuraux sur la conversion de spin. Quelques articles parlent de l'effet de broyage sur différents sels de Fe^{II}, dans lesquels il est démontré que le broyage des complexes [Fe (X-SalEen)₂] Y et [Fe (Hthpu) (thpu)] génère des défauts au sein des matériaux, conduisant à des transitions de spin incomplètes, plus graduelles, accompagnées d'une diminution des températures de transition T_{1/2} et d'une augmentation du résidu du HS à basse température. Dans certains cas, une suppression presque complète du comportement SCO a été identifiée^{177,178}. Cependant, il est intéressant de mentionner que dans les exemples précédents, les échantillons ont été exposés à des conditions extrêmement fortes, le broyage étant fait dans des broyeurs planétaires à boules de haute énergie pendant plusieurs heures, de plus les matériaux analysés sont des systèmes moléculaires intrinsèquement moins coopératifs et plus sensibles aux variations de cristallinité^{2,178}. Ainsi il est difficile d'évaluer dans ces cas si la phase cristalline est préservée, ce qui reste un paramètre essentiel face aux propriétés de conversion de spin. Mais récemment, l'utilisation de la mécano-chimie comme méthode de synthèse pour l'élaboration de nombreux composés à conversion de spin, à partir de leurs précurseurs, a conduit à des complexes ayant des propriétés similaires à ces mêmes composés obtenus par synthèse traditionnelle en solution, mais avec moins d'effets secondaires liés à l'utilisation des solvants (chimie verte). Les chercheurs commencent actuellement à utiliser la mécano-chimie comme procédure d'échange d'anions post-synthétiques. Un exemple a été rapporté sur pour le complexe de [Fe (atr_z)₃] Cl₂, pour lequel le composé obtenu a néanmoins révélé une transition de spin plus graduelle avec une légère diminution des valeurs T_{1/2} (↑) et T_{1/2} (↓)²³⁸.

Concernant la famille 1D de fer^{II} triazole de formule générale [Fe(R-trz)₃] A_x. nH₂O (R = H, NH₂, alkyl, etc., A = anion). Il est connu qu'elle est très sensible à la présence de solvants, avec souvent des effets dramatiques sur les propriétés de conversion de spin²³⁹. Cependant, les synthèses traditionnelles nécessitent l'utilisation de solutions aqueuses et/ou méthanoliques. Ainsi, Les propriétés de CS dépendent fortement du groupe R en position 4, de l'anion et du degré d'hydratation^{143,240}. La littérature montre également le grand succès de la modification post-synthétique du substituant dans cette position **par broyage** sur l'ajustement des propriétés de conversion de spin de ces composés^{241,242}.

Récemment, un changement significatif des propriétés de CS a été signalé à la suite du broyage post-synthétique du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), attribué à un processus de « recristallisation mécano-chimique »¹⁸¹. Selon les auteurs **le broyage diminue la taille des particules** et génère des défauts dans la structure^{177,178,181,243} mais, surtout, il induit un processus de recristallisation qui conduit à une

modification de la maille cristalline, **mis en évidence par le changement réversible de la position de tous les pics de diffraction vers des angles inférieurs, indiquant une expansion de la maille cristalline.** Ce processus est également associé à une modification des températures de transition et de l'hystérésis thermique, les températures de transition BS-> HS et HS->BS passant respectivement de 365 K et 340 K avant le broyage à 350 K et 315K après le broyage (*figure I. 14*).

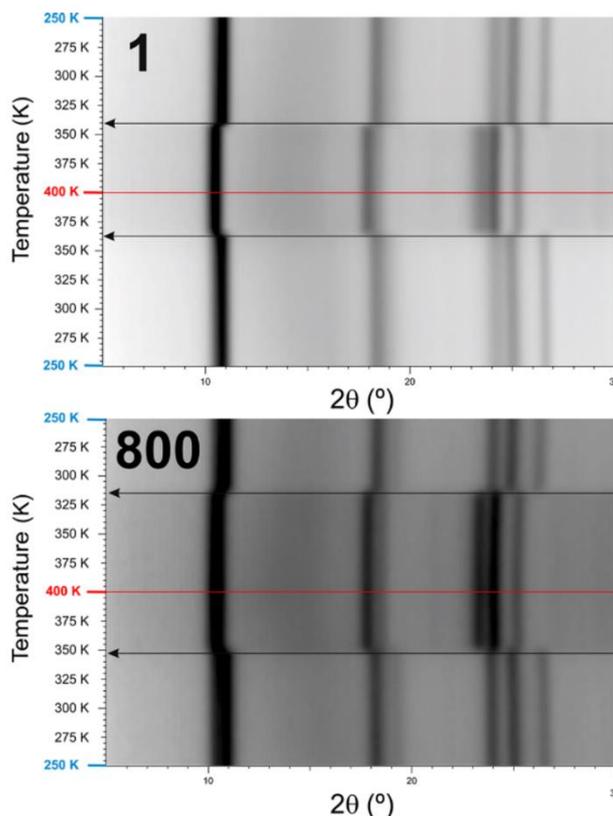


Figure I.14: Modèle de diffraction des rayons X sur poudre XRPD, pour les deux échantillons de $[Fe(Htrz)_2(trz)] BF_4$ **1**: synthétisé en solution et **800**: poudre 1 broyée pendant 800 min après synthèse, montrant leur transition de spin entre 300 et 400 K¹⁸¹.

Cette recristallisation peut être due à une transformation solide - solide ou à un processus de dissolution / recristallisation. Au-delà de son origine, cette « recristallisation mécano-chimique » confirme l'apparition d'une **vraie transition de phase cristallographique liée à la contrainte mécanique** (élargissement de l'hystérèse thermique et basculement de la transition vers les basses températures). **Ce résultat confirme que l'élargissement de l'hystérèse après broyage est probablement dû à un phénomène de recristallisation polymorphique et non pas à une diminution de la taille des particules** ce qui était souvent annoncé dans la littérature pour ce composé.

Une étude plus récente sur un autre composé de la même famille des triazole 1 D, le $[Fe(atrz)_3](BF_4)_2$ avec (atrz = 4-amino-4H-1,2,4-triazole) montre que la synthèse mécano-chimique de ce composé donne une phase cristallographique notée (β), jamais reportée dans la littérature, et différente de la phase α obtenue par la synthèse en solution. il a été montré également qu'il était possible de convertir la phase α obtenue par la synthèse en solution, en phase β par simple broyage manuel postsynthétique, avec des taux de conversion qui varient entre 60% en 10 min jusqu'à 75% en 30 min²³⁸.

Ces travaux montrent que les contraintes mécaniques, au-delà des modifications microstructurales, peuvent provoquer des transitions structurales ou stabiliser de nouveaux polymorphes ce qui a une conséquence indiscutable sur les propriétés de conversion de spin de ces systèmes.

Les principales informations tirées à partie du paragraphe précédent sont:

i) La réduction de taille affecte les propriétés de commutation mais il semble que ce ne soit vraiment le cas **que pour des particules de très petites taille**. Il semble donc qu'il y ait un effet de seuil probablement lié aux effets de surfaces rencontrés pour des particules de très petites tailles

ii) Les propriétés **dépendent essentiellement de la structure cristalline** (comme pour les systèmes massif). Une des questions essentielles lors de tout traitement effectué sur un composé à transition de spin concerne donc la conservation de la structure cristalline.

ii) Il semble que les propriétés **dépendent aussi de la conductivité thermique**. Ce paramètre est-il donc affecté lors de la mise en forme de ces matériaux ?

v) Les effets de matrice observés lors de l'incorporation de ces dérivés dans des systèmes composites sont intéressants car ils suggèrent **un rôle important des propriétés mécaniques**.

vi) Les divers essais de broyage sur les composés à conversion de spin ont montré que les modifications engendrées dépassaient les simples effets microstructuraux et **pouvaient induire des transitions de phases ou produire de nouveau polymorphes**. Les contraintes mécaniques jouent donc un rôle important qui peut être inattendu.

En conclusion lors de leur mise en forme, les matériaux à conversion de spin sont soumis à de nombreuses contraintes pouvant modifier leurs propriétés. Néanmoins, **ces propriétés sont largement contrôlées par la structure cristalline**, il est donc indispensable de s'assurer que celle-ci est conservée lors des divers processus de mise en forme avant toute conclusions sur les effets de celles-ci. Cependant, d'autres paramètres peuvent intervenir de façon plus ou moins importante : conductivité thermique, surface des particules, propriétés mécaniques, etc..., des effets plus subtils sont donc également à prévoir lors de tout processus modifiant la microstructure de ces composés.

D Conclusion et Objectifs de thèse

La transition de spin, comme nous l'avons déjà vu, est un phénomène très sensible, influencé par de nombreux paramètres tels que la température, la pression, l'irradiation lumineuse, la nature du solvant, du contre ion et du ligand utilisé, etc... Dans cette partie, nous avons présenté les généralités sur le phénomène de conversion de spin, pour permettre au lecteur de bien comprendre le processus. Plus particulièrement, nous nous sommes focalisés sur l'importance de la mise en forme sur les propriétés de commutation de ces matériaux, en nous basant essentiellement sur le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, composé de référence étudié dans cette thèse.

Différentes mises en forme ont été présentées telles que les monocristaux, les dilutions à l'état solide, les nanoparticules de tailles contrôlées, les matériaux hybrides comme les structures cœur – écorce ou l'incorporation des composés à conversion de spin dans des matrices polymériques. Toutes ces mises en forme présentent un impact majeur sur les propriétés de conversion de spin. Les dilutions à l'état solide produisent des transitions de spin plus graduelles et diminuent la largeur d'hystérèse thermique, mettant en évidence l'importance de la coopérativité à l'échelle moléculaire. Le contrôle de la taille des nanoparticules, surtout par la méthode des micelles inverses, peut affecter la coopérativité, en diminuant les températures de transition et la largeur d'hystérésis avec la réduction de la taille des nanoparticules, jusqu'à disparition de l'effet mémoire et sa réapparition à des tailles inférieures à une certaine valeur critique. Les matériaux hybrides peuvent augmenter la coopérativité de ces systèmes en élargissant les hystérèses thermiques. De même, les contraintes mécaniques telles que le broyage sont capables de provoquer **des transitions structurales** ce qui change les propriétés de ces systèmes.

Suite à la découverte, très récente, de la possibilité de produire des céramiques à partir des matériaux moléculaires, **une nouvelle mise en forme de complexes à conversion de spin est désormais envisageable**. Il n'a jamais été proposé, en effet, d'élaborer des céramiques moléculaires fonctionnelles à partir de complexes à conversion de spin. Disposer de matériaux à CS sous forme d'échantillons massifs, polycristallins, denses et cohésifs, soit sous forme de céramique moléculaire, pourrait pourtant faciliter tant leur étude que leur intégration dans différents types de dispositifs. La raison principale pour laquelle cette mise en forme n'a pas encore été explorée est très probablement liée à l'aspect thermodynamiquement fragile de ces matériaux qui ne supportent donc pas les hautes températures des techniques de frittage traditionnelles. Depuis quelques années cependant, de nombreuses techniques de frittage à basse température ont émergé et, parmi elles, le Cool-SPS a permis l'obtention des premières céramiques moléculaires²⁴⁴. Nous proposons donc d'appliquer cette technique à la production **des premières céramiques moléculaires à conversion de spin**.

Notre contribution dans le cadre de ce travail de thèse tente de répondre aux **objectifs** suivants :

- Développer les premières céramiques moléculaires fonctionnelles à Conversion de Spin (CS) à partir du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par Cool SPS. En plus d'un intérêt fondamental, cette mise en forme originale constitue une nouvelle opportunité pour établir des relations entre les microstructures obtenues, leurs propriétés physiques et leurs comportements de commutation.

Afin de mener à bien ce premier objectif général, un certain nombre d'étapes préalables doivent être réalisées qui constituent autant d'objectifs secondaires indispensables au bon déroulement de cette thèse :

- Le second objectif sera donc de **trouver et d'optimiser les conditions expérimentales de frittage** (températures, pressions, rampes, puissances etc.), et d'évaluer l'impact de cette nouvelle mise en forme sur les propriétés structurales, microstructurales et fonctionnelles de transition de spin.

- Implicitement lié au précédent, le troisième objectif consistera à établir les diagrammes de phase complets pression/température, ce qui nécessitera **une analyse poussée de diagrammes de rayons X sur poudre sous pression à température variable**.
- De façon générale, le quatrième objectif consistera à analyser de manière approfondie les données issues des différentes techniques de caractérisation (analyses chimiques élémentaires, diffraction des rayons X sur poudre, microscopies électroniques de transmission et de balayage, mesures magnétiques, mécaniques, thermiques et diélectriques), afin d'en tirer les renseignements précis (variables thermodynamiques, propriétés structurales et microstructurales, ...) pour d'aboutir à des conclusions adéquates et pertinentes.
- Enfin, le dernier objectif, plus global, sera de s'appuyer sur ces résultats afin de faire ressortir les **différences de comportement entre les poudres et les céramiques obtenues**, au travers notamment de **la différence de coopérativité** (largeur d'hystérèse, transitions plus ou moins abruptes) si elle est observée. Cette question devrait apporter un éclairage nouveau sur le rôle des différentes échelles (structurale, microstructurale, particule,) sur la fatigabilité et sur la coopérativité des conversions de spin.

Les chapitres suivants seront alors consacrés à la synthèse et la caractérisation des différents polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Les poudres de départ y seront étudiées en détails tant du point de vue des propriétés magnétiques que structurales et microstructurales, aussi bien en fonction de la température que de la pression (chapitre II). Ensuite, après un aperçu des techniques de frittages, notamment à basse température, les différents aspects liés à l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles à base de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par Cool-SPS seront abordés. Les propriétés de conversion de spin des céramiques obtenues seront évaluées en lien avec leurs propriétés structurales et microstructurales (chapitre III). Enfin, le chapitre IV constituera une étude comparative approfondie des poudres de départ et des céramiques correspondantes basée sur les aspects thermodynamiques grâce à un suivi systématique des propriétés des poudres et céramiques par calorimétrie différentielle (DSC) et à l'application de modèles thermodynamiques simples.

E Bibliographie du chapitre I

- (1) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; John Wiley and Sons, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118519301>.
- (2) Gütllich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. In *Top Curr Chem*; Springer, Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 1–47. <https://doi.org/10.1007/b13527>.
- (3) Faivre, C.; Bellet, D.; Dolino, G. In Situ X-Ray Diffraction Investigation of Porous Silicon Strains Induced by the Freezing of a Confined Organic Fluid. *Eur. Phys. J. B* **2000**, *16* (3), 447. <https://doi.org/10.1007/s100510050057>.
- (4) Tailleur, E.; Marchivie, M.; Itié, J.-P.; Rosa, P.; Daro, N.; Guionneau, P. Pressure-Induced Spin-Crossover Features at Variable Temperature Revealed by In Situ Synchrotron Powder X-Ray Diffraction. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (54), 14495–14499. <https://doi.org/10.1002/chem.201802828>.
- (5) Collet, E.; Guionneau, P. Structural Analysis of Spin-Crossover Materials: From Molecules to Materials. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (12), 1133–1151. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.003>.
- (6) Gütllich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. Spin Crossover Phenomena in Fe(II) Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419–427. <https://doi.org/10.1039/b003504l>.
- (7) Gütllich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (20), 2024–2054. <https://doi.org/10.1002/anie.199420241>.
- (8) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K. The Nature of Spin-State Transitions in Solid Complexes of Iron(II) and the Interpretation of Some Associated Phenomena. *Chem. Rev.* **1985**, *85* (3), 219–234. <https://doi.org/10.1021/cr00067a003>.
- (9) Ballhausen, C. J.; Liehr, A. D. Some Comments on the Anomalous Magnetic Behavior of Certain Ni(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (3), 538–542. <https://doi.org/10.1021/ja01512a008>.
- (10) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Sinn, E.; White, A. H. Electronic Equilibrium between the 6A1 and 2T2 States in Iron(III) Dithio Chelates. *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (9), 1837–1846. <https://doi.org/10.1021/ic50079a006>.
- (11) Renz, F.; Hasegawa, M.; Hoshi, T.; El-ayaan, U.; Linert, W.; Fukuda, Y. Anisotropic Effect after Stretching of the Spin-Crossover Compound [Fe(II)(2,6-Bis-(Benzimidazol-2'-yl)Pyridine) 2] (C10 4) 2 in Polyvinylalcohol Polymer Matrix. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *335* (1), 531–540. <https://doi.org/10.1080/10587259908028894>.
- (12) Qi, Y.; Müller, E.; Spiering, H.; letters, P. G.-C. physics; 1983, undefined. The Effect of a Magnetic Field on the High-Spin α Low-Spin Transition In. *Elsevier*.
- (13) Garcia, Y.; Gütllich, P. Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds; 2012; pp 49–62. <https://doi.org/10.1007/b95412>.
- (14) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. Light-Induced Excited Spin State Trapping in a Transition-Metal Complex: The Hexa-1-Propyltetrazole-Iron (II) Tetrafluoroborate Spin-Crossover System. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105* (1), 1–4. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80403-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80403-0).
- (15) Renz, F.; De Souza, P. A.; Klingelhöfer, G.; Goodwin, H. A. Molecular Sensors for Moisture Detection by Mössbauer Spectroscopy. In *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2002; pp 699–704. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0299-8_78.
- (16) Pauling, L.; Coryell, C. D. *THE MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF HEMOGLOBIN, OXYHEMOGLOBIN AND CARBONMONOX HEMOGLOBIN*; 1936.
- (17) Enamullah, M.; Linert, W. SPIN-CROSSOVER OF [Fe(Cl-BZIMPY) 2](C10 4) 2 INDUCED BY DEPROTONATION. *J. Coord. Chem.* **1995**, *35* (3–4), 325–335. <https://doi.org/10.1080/00958979508024045>.
- (18) Renz, F. Physical and Chemical Induced Spin Crossover. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012022>.
- (19) Cambi, L.; Szegö, L. Über Die Magnetische Suszeptibilität Der Komplexen Verbindungen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1931**, *64* (10), 2591–2598. <https://doi.org/10.1002/cber.19310641002>.
- (20) J. S, G. On the Magnetic Properties of Some Haemoglobin Complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1956**, *235* (1200), 23–36. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0062>.
- (21) Stoufer, R. C.; Busch, D. H.; Hadley, W. B. UNUSUAL MAGNETIC PROPERTIES OF SOME SIX-COÖRDINATE COBALT(II) COMPLEXES 1 —ELECTRONIC ISOMERS. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (17), 3732–3734. <https://doi.org/10.1021/ja01478a051>.
- (22) Baker, W. A.; Bobonich, H. M. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II). *Inorg. Chem.* **1964**, *3* (8), 1184–1188. <https://doi.org/10.1021/ic50018a027>.

- (23) Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H. New Examples of Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) in Iron(II) Spin-Crossover Systems. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, No. 7, 430–432. <https://doi.org/10.1039/C39850000430>.
- (24) Switzer, M. E.; Wang, R.; Rettig, M. F.; Maki, A. H. Electronic Ground States of Manganocene and 1,1'-Dimethylmanganocene. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (25), 7669–7674. <https://doi.org/10.1021/ja00832a012>.
- (25) Gallois, B.; Real, J. A.; Hauw, C.; Zarembowitch, J. Structural Changes Associated with the Spin Transition in Bis(Isothiocyanato)Bis(1,10-Phenanthroline)Iron: A Single-Crystal x-Ray Investigation. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (6), 1152–1158. <https://doi.org/10.1021/ic00331a009>.
- (26) Ganguli, P.; Guetlich, P.; Mueller, E. W. Effect of Metal Dilution on the Spin-Crossover Behavior in $[\text{Fe}(\text{M}1-\text{x}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2)]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn). *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (9), 3429–3433. <https://doi.org/10.1021/ic00139a032>.
- (27) Sorai, M.; Solids, S. S.-J. of P. and C. of; 1974, U. Phonon Coupled Cooperative Low-Spin $1A_1$ high-Spin $5T_2$ Transition in Crystals. *Elsevier* **1974**.
- (28) Tsuchiya, N.; Tsukamoto, A.; Ohshita, T.; Chemistry, T. I.-... of S. S.; 2000, U. Anomalous Spin Crossover of Mechanically Strained Iron (II) Complexes with 1, 10-Phenanthroline with Their Counterions, NCS⁻ and PF₆⁻. *Elsevier* **2001**.
- (29) Tadashi Ohshita, Daisuke Nakajima, Atsushi Tsukamoto, Naoko Tsuchiya, Tetsuhiko Isobe, Mamoru Senna, Naoki Yoshioka, H. I. Role of Molecular Strain on the Solid-State Synthesis of Coordination Compounds from Iron (II) Chloride Tetrahydrate and 1, 10-Phenanthroline under Mechanical Stress. *Elsevier* **2002**.
- (30) Madeja, K.; Chemistry, E. K.-J. of I. and N.; 1963, U. Zur Frage Der Bindungsverhältnisse in Komplexverbindungen Des Eisen (II) Mit 1, 10-Phenanthrolin. *Elsevier* **1963**.
- (31) Fisher, D. C.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Spin State of Iron in Ferrous Phenanthroline Compounds. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54* (11), 4825–4837. <https://doi.org/10.1063/1.1674758>.
- (32) H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofmann, B. Z.-G. Heterometall-Zweikernkomplexe Aus Den Tripeldeckersandwich-Verbindungen BF₄ Und Cyclopentadienylmetallbisthiolaten. Kristallstruktur Und Spin. *Elsevier* **1985**.
- (33) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. R. and A. H. W. Anomalous Behaviour at the $6A_1 - 2T_2$ Crossover in Iron (III) Complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1964**, *280* (1381), 235–257. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0143>.
- (34) Cozak, D.; Gauvin, F. Electronic Ground States and Isotropic Proton NMR Shifts of Manganocene and Its Derivatives. *Organometallics* **1987**, *6* (9), 1912–1917. <https://doi.org/10.1021/om00152a014>.
- (35) Wang, S.; Ferbinteanu, M.; Marinescu, C.; Dobrinescu, A.; Ling, Q.-D.; Huang, W. Case Study on a Rare Effect: The Experimental and Theoretical Analysis of a Manganese(III) Spin-Crossover System. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (21), 9839–9851. <https://doi.org/10.1021/ic100364v>.
- (36) Kaustov, L.; Tal, M. E.; Shames, A. I.; Gross, Z. Spin Transition in a Manganese(III) Porphyrin Cation Radical, Its Transformation to a Dichloromanganese(IV) Porphyrin, and Chlorination of Hydrocarbons by the Latter. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (16), 3503–3511. <https://doi.org/10.1021/ic961207p>.
- (37) Jubb, J.; Larkworthy, L.; Oliver, L.; ... D. P.-; Transactions, D.; 1991, U. Chromium (II) Complexes of o-Phenylenediamine. The Crystal and Molecular Structures of Bis (o-Phenylenediamine- κ N)-Bis (Thiocyanato- κ N) Chromium (II) and Bis (O. *pubs.rsc.org* **1991**.
- (38) Halepoto, D.; Holt, D.; ... L. L.-... the C. S.; 1989, U. Spin Crossover in Chromium (II) Complexes and the Crystal and Molecular Structure of the High Spin Form of Bis Di-Iodochromium (II). *pubs.rsc.org* **1989**.
- (39) Nihei, M.; Shiga, T.; Maeda, Y.; Oshio, H. Spin Crossover Iron(III) Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier November 2007, pp 2606–2621. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.08.007>.
- (40) Kläui, W. High Spin–Low Spin Equilibrium in a Six-Coordinate Cobalt(III) Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, No. 16, 700–700. <https://doi.org/10.1039/C39790000700>.
- (41) Chisholm, M. H.; Kober, E. M.; Ironmonger, D. J.; Thornton, P. Bis(2,2'-Bipyridyl)Diisopropoxomolybdenum(II): A Spin-State Equilibrium for a Complex of a Second-Row Transition Element. *Polyhedron* **1985**, *4* (11), 1869–1874. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86703-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86703-0).
- (42) Rev, P. G.-C. C.; Undefined. Struct. Bonding (Berlin) 1981, *44*, 83.(e) Gütllich, P.; Hauser, A. **1981**.
- (43) Kahn, O.; Science, C. M.-; 1998, U. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials toward Memory Devices. *science.sciencemag.org* **1998**.
- (44) Franke, P. L.; Haasnoot, J. G.; Zuur, A. P. Tetrazoles as Ligands. Part IV. Iron(II) Complexes of Monofunctional Tetrazole Ligands, Showing High-Spin ($5T_2$) \rightleftharpoons Low-Spin Transitions. *Inorganica Chim.*

- Acta* **1982**, 59 (C), 5–9. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87299-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87299-0).
- (45) Kahn, O. *Molecular Magnetism* Wiley-VCH. **1993**.
- (46) Guionneau, P. Crystallography and Spin-Crossover. A View of Breathing Materials. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (2), 382–393. <https://doi.org/10.1039/C3DT52520A>.
- (47) Reviews, S. B.-C. S.; 2015, U. Spin Crossover with Thermal Hysteresis: Practicalities and Lessons Learnt. *pubs.rsc.org* **2015**.
- (48) Hayami, S.; Holmes, S. M.; Halcrow, M. A. Spin-State Switches in Molecular Materials Chemistry. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (30), 7775–7778. <https://doi.org/10.1039/C5TC90128F>.
- (49) Vashi, P. Crossing Over into the Future. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013 (5–6), 575–576. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300063>.
- (50) Aromi, G.; Real, J. Special Issue “Spin Crossover (SCO) Research.” **2016**.
- (51) Gütlich, P.; Goodwin, H.; Garcia, Y. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; 2004.
- (52) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials*; HALCROW, M. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118519301>.
- (53) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2006; Vol. 1, pp 221–249. <https://doi.org/10.1007/b95429>.
- (54) Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. *Adv. Mater.* **1992**, 4 (11), 718–728. <https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>.
- (55) König, E. Structural Changes Accompanying Continuous and Discontinuous Spin-state Transitions. *Wiley Online Libr.* **1987**.
- (56) Penney, W. G.; SCHLAPP, R.; Uan Uleck, J. H. *The Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd*; 1932; Vol. 15.
- (57) Schläfer, H.; Gliemann, G. Basic Principles of Ligand Field Theory. **1969**.
- (58) K C. Jørgensen. Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions, Copenhagen, 1957.
- (59) Grosjean, A. Matériaux Polymériques 1D à Transition de Spin : Investigations Structurales Multi-Échelles., 2013.
- (60) Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**.
- (61) NN, G.; Ltd., T. G.-C. and H.; London, U.; 1971, U. 'Mossbauer Spectroscopy. **1971**.
- (62) Gütlich, P. Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research - Remarkable Achievements, Future Perspectives. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2012**, 638 (1), 15–43. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100416>.
- (63) König, E. Nature and Dynamics of the Spin-State Interconversion in Metal Complexes; 1991; pp 51–152. https://doi.org/10.1007/3-540-53499-7_2.
- (64) Engl, P. G.-A. C. I. E.; 1994, U. *Struct. Bonding (Berlin)* 44, 83 (1981); P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering. **1994**.
- (65) Gallois, B.; Real, J.; Chemistry, C. H.-I.; 1990, U. Structural Changes Associated with the Spin Transition in Bis (Isothiocyanato) Bis (1, 10-Phenanthroline) Iron: A Single-Crystal x-Ray Investigation. *ACS Publ.* **1990**.
- (66) Morscheidt, W.; Jeftic, J.; Codjovi, E.; Linares, J.; Bousseksou, A.; Constant-Machado, H.; Varret, F. Optical Detection of the Spin Transition by Reflectivity: Application To. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, 9 (8), 1311–1315. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/9/8/025>.
- (67) Gütlich, P.; Gaspar, A.; organic, Y. G.-B. journal of; 2013, undefined. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *beilstein-journals.org*.
- (68) Linert, W.; Kudryavtsev, A. B. Isokinetic and Isoequilibrium Relationships in Spin-Crossover Systems. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 405–445. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00097-1).
- (69) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. Communication between Iron(II) Building Blocks in Cooperative Spin Transition Phenomena. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236 (1–2), 121–141. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00220-5).
- (70) Imatomi, S.; Sato, T.; Hamamatsu, T.; Kitashima, R.; Matsumoto, N. Spin-Crossover Behavior of Isomorphous Bi- and Mononuclear Iron(III) Complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80 (12), 2375–2377. <https://doi.org/10.1246/bcsj.80.2375>.
- (71) Structures and Spectra of Bis-Tripodal Iron (II) Chelates, 2+, Where L= Tris (Pyrazol-1-Yl) Methane, Tris (Pyridin-2-Yl) Methane, Bis (Pyrazol-1-Yl)(Pyridin-2-Yl). *pubs.rsc.org*.
- (72) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Demont, P.; Menegotto, J. Observation of a Thermal Hysteresis Loop in the Dielectric Constant of Spin Crossover Complexes: Towards Molecular Memory Devices. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13 (9), 2069–2071. <https://doi.org/10.1039/B306638J>.
- (73) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current

- Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233. <https://doi.org/10.1007/b40394-9>.
- (74) Lindoy, L. F.; Livingstone, S. E. Complexes of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) with α -Diimines and Related Bidentate Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2 (2), 173–193. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80204-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80204-0).
- (75) Gütllich, P. Structure and Bonding. **1981**.
- (76) Tuchagues, J.-P.; Bousseksou, A.; Molnár, G.; McGarvey, J. J.; Varret, F. The Role of Molecular Vibrations in the Spin Crossover Phenomenon. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; pp 84–103. <https://doi.org/10.1007/b95423>.
- (77) J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J McGarvey, F. V. Raman Spectroscopy of the High-and Low-Spin States of the Spin Crossover Complex Fe (Phen) 2 (NCS) 2: An Initial Approach to Estimation of Vibrational Contributions To. *Elsevier* **2000**.
- (78) Sorai, M.; Seki, S. Phonon Coupled Cooperative Low-Spin 1A1high-Spin 5T2 Transition in [Fe(Phen)2(NCS)2] and [Fe(Phen)2(NCSe)2] Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35 (4), 555–570. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(74\)80010-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(74)80010-7).
- (79) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH: New York, 1993.
- (80) Shatruk, M.; Phan, H.; Chrisostomo, B. A.; Suleimenova, A. Symmetry-Breaking Structural Phase Transitions in Spin Crossover Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290 (1), 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.09.018>.
- (81) Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütllich, P. Unusual Spin-Transition Anomaly in the Crossover System [Fe(2-Pic)3]Cl2·EtOH. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91 (5), 348–352. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)83298-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)83298-3).
- (82) Shepherd, H. J.; Bonnet, S.; Guionneau, P.; Bedoui, S.; Garbarino, G.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A.; Molnár, G. Pressure-Induced Two-Step Spin Transition with Structural Symmetry Breaking: X-Ray Diffraction, Magnetic, and Raman Studies. *Phys. Rev. B* **2011**, 84 (14), 144107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.144107>.
- (83) Kaiba, A.; Shepherd, H. J.; Fedaoui, D.; Rosa, P.; Goeta, A. E.; Rebbani, N.; Létard, J. F.; Guionneau, P. Crystallographic Elucidation of Purely Structural, Thermal and Light-Induced Spin Transitions in an Iron(II) Binuclear Complex. *Dalt. Trans.* **2010**, 39 (11), 2910. <https://doi.org/10.1039/b914841h>.
- (84) Murray, K. S.; Kepert, C. J. Cooperativity in Spin Crossover Systems: Memory, Magnetism and Microporosity; 2012; pp 195–228. <https://doi.org/10.1007/b13536>.
- (85) Shepherd, H. J.; Rosa, P.; Vendier, L.; Casati, N.; Létard, J.-F.; Bousseksou, A.; Guionneau, P.; Molnár, G. High-Pressure Spin-Crossover in a Dinuclear Fe(II) Complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (15), 5265. <https://doi.org/10.1039/c2cp23940j>.
- (86) Milin, E.; Benaïcha, B.; El Hajj, F.; Patinec, V.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S. Front Cover: Magnetic Bistability in Macrocyclic-Based Fe II Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent Effects (Eur. J. Inorg. Chem. 34/2016). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (34), 5281–5281. <https://doi.org/10.1002/ejic.201670341>.
- (87) Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Schmitt, G.; Gütllich, P. Pressure-Induced High Spin State in [Fe(Btr) 2 (NCS) 2]·H 2 O (Btr = 4,4'-Bis-1,2,4-Triazole) †. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (21), 5045–5048. <https://doi.org/10.1021/jp0004922>.
- (88) Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Gütllich, P. Pressure Effect on a Novel Spin Transition Polymeric Chain Compound. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (10), 2274–2276. <https://doi.org/10.1039/b003794j>.
- (89) Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. Structural Approach of the Features of the Spin Crossover Transition in Iron (II) Compounds. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 (4), 985–994. <https://doi.org/10.1039/a808075e>.
- (90) Golding, R. M.; Tennant, W. C.; Kanekar, C. R.; Martin, R. L.; White, A. H. NMR Studies of a Series of Iron (III) Dithiocarbamate Complexes. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45 (7), 2688–2693. <https://doi.org/10.1063/1.1727993>.
- (91) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56 (5), 2142–2160. <https://doi.org/10.1063/1.1677511>.
- (92) Purcell, K. F.; Edwards, M. P. Cooperativity in Thermally Induced Intersystem Crossing in Solids: Fe(Phen)2(NCR)2, R = BH3, BPh3, S, Se. *Inorg. Chem.* **1984**, 23 (17), 2620–2625. <https://doi.org/10.1021/ic00185a016>.
- (93) Spiering, H.; Meissner, E.; Köppen, H.; Müller, E. W.; Gütllich, P. The Effect of the Lattice Expansion on High Spin \rightleftharpoons Low Spin Transitions. *Chem. Phys.* **1982**, 68 (1–2), 65–71. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)85080-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85080-5).

- (94) Wajnflasz, J. Etude de La Transition „Low Spin”-„High Spin” Dans Les Complexes Octaédriques d’ion de Transition. *Phys. status solidi* **1970**, *40* (2), 537–545. <https://doi.org/10.1002/pssb.19700400212>.
- (95) Bari, R. A.; Sivardidre, J. *Low-Spin-High-Spin Transitions in Transition-Metal-Ion Compounds*; 1972; Vol. 5.
- (96) Zimmermann, R.; König, E. A Model for High-Spin/Low-Spin Transitions in Solids Including the Effect of Lattice Vibrations. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38* (7), 779–788. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90072-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90072-5).
- (97) Zimmermann, R. A Model for High-Spin/Low-Spin Transitions with an Interpretation of Thermal Hysteresis Effects. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44* (2), 151–158. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90164-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90164-6).
- (98) Bousseksou, A.; Nasser, J.; Linares, J.; Boukheddaden, K.; Varret, F. Ising-like Model for the Two-Step Spin-Crossover. *J. Phys. I* **1992**, *2* (7), 1381–1403. <https://doi.org/10.1051/jp1:1992217>.
- (99) Gaspar, A. B.; Molnár, G.; Rotaru, A.; Shepherd, H. J. Pressure Effect Investigations on Spin-Crossover Coordination Compounds. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (12), 1095–1120. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2018.07.010>.
- (100) N. Sasaki, T. K. The Effect of a Magnetic Field on the High Spin to or from Low-Spin Transitions in Ferrous and Ferric Compounds. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1982**.
- (101) Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütllich, P. The Effect of a Magnetic Field on the High-Spin α Low-Spin Transition in [Fe(Phen)₂(NCS)₂]. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *101* (4–5), 503–505. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)87521-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87521-6).
- (102) MCGARVEY, J.; JJ, M.; I, L. PHOTOCHEMICALLY-INDUCED PERTURBATION OF THE 1A \leftrightarrow 5T EQUILIBRIUM IN FEPI COMPLEXES BY PULSED LASER IRRADIATION IN THE METAL-TO-LIGAND CHARGE-TRANSFER ABSORPTION BAND. *Photochem. PERTURBATION 1A \leftrightarrow 5T Equilib. FEPI COMPLEXES BY PULSED LASER Irradiat. Met. Charg. Absorpt. BAND* **1982**.
- (103) Lawthers, I.; McGarvey, J. J. Spin-State Relaxation Dynamics in Iron(III) Complexes: Photochemical Perturbation of the 2T .Dblharw. 6A Spin Equilibrium by Pulsed-Laser Irradiation in the Ligand-to-Metal Charge-Transfer Absorption Band. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (15), 4280–4282. <https://doi.org/10.1021/ja00327a045>.
- (104) Collison, D.; Garner, C. D.; McGrath, C. M.; Mosselmann, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J. M. W.; Sinn, E.; Young, N. A. Soft X-Ray Induced Excited Spin State Trapping and Soft X-Ray Photochemistry at the Iron L_{2,3} Edge in [Fe(Phen)₂(NCS)₂] and [Fe(Phen)₂(NCSe)₂] (Phen = 1,10-Phenanthroline) ‡. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1997**, No. 22, 4371–4376. <https://doi.org/10.1039/a703728g>.
- (105) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. Toward Ligand-Driven Light-Induced Spin Changing. Influence of the Configuration of 4 Styrylpyridine (Stpy) on the Magnetic Properties of Fe(Stpy)₄(NCS)₂ Complexes. Crystal Structures of the Spin-Crossover Species Fe(Trans-Stpy)₄(NCS)₂ and of the High-S. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (10), 2273–2279. <https://doi.org/10.1021/ic00088a033>.
- (106) Boillot, M.-L.; Zarembowitch, J.; Sour, A. Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect; Springer, Berlin, Heidelberg, 2012; pp 261–276. <https://doi.org/10.1007/b95419>.
- (107) Boillot, M.-L.; Roux, C.; Audière, J.-P.; Dausse, A.; Zarembowitch, J. Ligand-Driven Light-Induced Spin Change in Transition-Metal Complexes: Selection of an Appropriate System and First Evidence of the Effect, in Fe II (4-Styrylpyridine) ₄ (NCBPh ₃) ₂. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (13), 3975–3980. <https://doi.org/10.1021/ic960015r>.
- (108) Thies, S.; Sell, H.; Bornholdt, C.; Schütt, C.; Köhler, F.; Tuczek, F.; Herges, R. Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching: Rational Design of Photodissociable Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (51), 16358–16368. <https://doi.org/10.1002/chem.201201698>.
- (109) Renz, F.; Spiering, H.; Goodwin, H. A.; Gütllich, P. Light-Perturbed Hysteresis in an Iron(II) Spin-Crossover Compound Observed by the Mössbauer Effect. In *Hyperfine Interactions*; 2000; Vol. 126, pp 155–158. <https://doi.org/10.1023/A:1012609231853>.
- (110) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeII_n(NCS)₂] Complexes; Springer, Berlin, Heidelberg, 2012; pp 97–128. <https://doi.org/10.1007/b95414>.
- (111) Long, G. J.; Hutchinson, B. B. Spin Equilibrium in Iron(II) Poly(1-Pyrazolyl)Borate Complexes: Low-Temperature and High-Pressure Moessbauer Spectral Studies. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (4), 608–613. <https://doi.org/10.1021/ic00251a023>.
- (112) B Bargeron, B. C.; Avinor, M.; Drickamer, H. G.; Vaughan, W.; Champion, A. R.; Cohen, J.; Moyzis, J.; Chem, J. *The Effect of Pressure on the Spin State of Iron(II) in Manganese(IV) Sulfide 1a*; 1971; Vol. 10.
- (113) Grenoble, D. C.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Electronic Structure of Phthalocyanine and

- Iron Phthalocyanine Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (4), 1624–1633. <https://doi.org/10.1063/1.1676289>.
- (114) Guetlich, P.; Link, R.; Steinhäuser, H. G. Moessbauer-Effect Study of the Thermally Induced Spin Transition in Tris(2-Picolylamine)Iron(II) Chloride. Dilution Effect in Mixed Crystals of $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-Pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($x = 0.15, 0.029, 0.0009$). *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (9), 2509–2514. <https://doi.org/10.1021/ic50187a035>.
- (115) Ksenofontov, V.; Spiering, H.; Schreiner, A.; Levchenko, G.; Goodwin, H. ; Gütlich, P. The Influence of Hydrostatic Pressure on Hysteresis Phase Transition in Spin Crossover Compounds. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60* (3), 393–399. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00259-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00259-5).
- (116) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Garcia, Y.; Howard, J. A. K.; Chasseau, D. Spin Crossover in $[\text{MnIII}(\text{Pyrol})_3\text{tren}]$ Probed by High-Pressure and Low-Temperature x-Ray Diffraction. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72* (21), 214408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214408>.
- (117) Guionneau, P.; Brigouleix, C.; Barrans, Y.; Goeta, A. E.; Létard, J.-F.; Howard, J. A. K.; Gaultier, J.; Chasseau, D. High Pressure and Very Low Temperature Effects on the Crystal Structures of Some Iron(II) Complexes. *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2001**, *4* (2), 161–171. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01193-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01193-2).
- (118) Granier, T.; Gallois, B.; Gaultier, J.; Real, J. A.; Zarembowitch, J. High-Pressure Single-Crystal x-Ray Diffraction Study of Two Spin-Crossover Iron(II) Complexes: $\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2$ and $\text{Fe}(\text{Btz})_2(\text{NCS})_2$. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (23), 5305–5312. <https://doi.org/10.1021/ic00075a058>.
- (119) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular $\Pi-\pi$ Interactions in the Presence of Spin Crossover in Neutral $[\text{Fe}(\text{Abpt})_2 \text{A} 2]$ Complexes (A = Terminal Monoanion N Ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8921–8931. <https://doi.org/10.1021/ic800955r>.
- (120) Roubeau, O.; Alcazar Gomez, J. M.; Balskus, E.; Kolnaar, J. J. A.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Spin-Transition Behaviour in Chains of FeII Bridged by 4-Substituted 1,2,4-Triazoles Carrying Alkyl Tails. *New J. Chem.* **2001**, *25* (1), 144–150. <https://doi.org/10.1039/b007094g>.
- (121) Sorai, M.; Ensling, J.; Hasselbach, K.; Physics, P. G.-C.; 1977, undefined. Mössbauer Effect Study on Low-Spin $1A_1 \rightleftharpoons$ High Spin $5T_2$ Transition in $\text{Cl}_2 \cdot \text{X1 X}$. *Elsevier*.
- (122) Zheng, S.; Siegler, M. A.; Sánchez Costa, J.; Fu, W.-T.; Bonnet, S. Effect of Metal Dilution on the Thermal Spin Transition of $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Bapbpy})(\text{NCS})_2]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 1033–1042. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201183>.
- (123) Baldé, C.; Desplanches, C.; Gac, F. Le; ... P. G.-D.; 2014, undefined. $(\text{NCSe})_2$. *pubs.rsc.org*.
- (124) Chakraborty, P.; Enachescu, C.; Walder, C.; Bronisz, R.; Hauser, A. Thermal and Light-Induced Spin Switching Dynamics in the 2D Coordination Network of $\{[\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{Bbtr})_3](\text{ClO}_4)_2\} \infty$: The Role of Cooperative Effects. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (18), 9714–9722. <https://doi.org/10.1021/ic301006c>.
- (125) Sorai, M.; Ensling, J.; Physics, P. G.-C.; 1976, undefined. Mössbauer Effect Study on Low-Spin $1A_1 \rightleftharpoons$ High-Spin $5T_2$ Transition in Tris (2-Picolylamine) Iron Chloride I. Dilution Effect in $\text{Ch}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. *Elsevier*.
- (126) Marchivie, M.; Guionneau, P.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Towards Direct Correlations between Spin-Crossover and Structural Features in Iron(II) Complexes. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2003**, *59* (4), 479–486. <https://doi.org/10.1107/S0108768103011200>.
- (127) Tao, J.; Wei, R.-J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Polymorphism in Spin-Crossover Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 703–737. <https://doi.org/10.1039/C1CS15136C>.
- (128) Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. 1,2,4-Triazole Complexes, III Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1977**, *32* (12), 1421–1430. <https://doi.org/10.1515/znb-1977-1212>.
- (129) Koningsbruggen, P. van; Garcia, Y.; Chemistry, O. K.-...; 2000, undefined. , Crystal Structure, EXAFS, and Magnetic Properties of Catena Bis(Perchlorate). First Crystal Structure of an Iron(II) *ACS Publ.*
- (130) Schweifer, J.; Weinberger, P.; Mereiter, K.; Acta, M. B.-I. C.; 2002, undefined. PJ v. Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert.
- (131) Hibbs, W.; van Koningsbruggen, P. J.; Arif, A. M.; Shum, W. W.; Miller, J. S. One- and Two-Step Spin-Crossover Behavior of $[\text{Fe II}(\text{Isoxazole})_6]^{2+}$ and the Structure and Magnetic Properties of Triangular $[\text{Fe III}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{Isoxazole})_3](\text{ClO}_4)$. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (18), 5645–5653. <https://doi.org/10.1021/ic034226p>.
- (132) Quesada, M.; Prins, F.; Bill, E.; Kooijman, H.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Counterion Effect on the Spin-Transition Properties of the Cation $[\text{Fe}(\text{Btzx})_3]^{2+}$ (Btzx= m - Xylylenebis(Tetrazole)). *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (28), 8486–8499. <https://doi.org/10.1002/chem.200800990>.

- (133) Białońska, A.; Bronisz, R.; Weselski, M. A New Family of Spin-Crossover Complexes Based on a Fe II (Tetrazolyl) 4 (MeCN) 2 -Type Core. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (11), 4436–4438. <https://doi.org/10.1021/ic8002993>.
- (134) Quesada, M.; Kooijman, H.; Gamez, P.; Sánchez Costa, J.; van Koningsbruggen, P. J.; Weinberger, P.; Reissner, M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. [Fe(μ -Btzmp) 2 (Btzmp) 2](ClO 4) 2 : A Doubly-Bridged 1D Spin-Transition Bistetrazole-Based Polymer Showing Thermal Hysteresis Behaviour. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 46, 5434. <https://doi.org/10.1039/b709460d>.
- (135) Moliner, N.; Muñoz, M. C.; Létard, S.; Salmon, L.; Tuchagues, J.-P.; Bousseksou, A.; Real, J. A. Mass Effect on the Equienergetic High-Spin/Low-Spin States of Spin-Crossover in 4,4'-Bipyridine-Bridged Iron(II) Polymeric Compounds: Synthesis, Structure, and Magnetic, Mössbauer, and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (26), 6997–7005. <https://doi.org/10.1021/ic0203825>.
- (136) Matouzenko, G. S.; Molnar, G.; Bréfuel, N.; Perrin, M.; Bousseksou, A.; Borshch, S. A. Spin-Crossover Iron(II) Coordination Polymer with Zigzag Chain Structure. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (2), 550–556. <https://doi.org/10.1021/cm021307v>.
- (137) Hayami, S.; Hashiguchi, K.; Juhász, G.; Ohba, M.; Ōkawa, H.; Maeda, Y.; Kato, K.; Osaka, K.; Takata, M.; Inoue, K. 1-D Cobalt(II) Spin Transition Compound with Strong Interchain Interaction: [Co(Pyterpy)Cl 2]·X. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (14), 4124–4126. <https://doi.org/10.1021/ic049509b>.
- (138) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pilllet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F. Photoinduced HS State in the First Spin-Crossover Chain Containing a Cyanocarbanion as Bridging Ligand. *Chem. Commun.* **2009**, *0* (23), 3404. <https://doi.org/10.1039/b902339a>.
- (139) Lapresta-Fernández, A.; Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Salinas-Castillo, A.; Colacio, E.; Capitán Vallvey, L. F. Photographing the Synergy between Magnetic and Colour Properties in Spin Crossover Material [Fe(NH 2 Trz) 3](BF 4) 2 : A Temperature Sensor Perspective. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (3), 288–290. <https://doi.org/10.1039/C2CC36320H>.
- (140) Viquerat, B.; Degert, J.; Tondusson, M.; Freysz, E.; Mauriac, C.; Létard, J. F. Time-Domain Terahertz Spectroscopy of Spin State Transition in [Fe (NH 2 – Trz) 3] $2+$ Spin Crossover Compounds. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99* (6), 061908. <https://doi.org/10.1063/1.3624600>.
- (141) Rotaru, A.; Dugay, J.; Tan, R. P.; Guralskiy, I. A.; Salmon, L.; Demont, P.; Carrey, J.; Molnár, G.; Respaud, M.; Bousseksou, A. Nano-Electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (12), 1745–1749. <https://doi.org/10.1002/adma.201203020>.
- (142) Daro, N. Polymères de Fe (II) à Transition de Spin à Base de Triazole: Synthèse, Étude Des Propriétés et Nouvelles Potentialités. **2013**.
- (143) Roubeau, O. Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (48), 15230–15244. <https://doi.org/10.1002/chem.201201647>.
- (144) Dîrtu, M. M.; Rotaru, A.; Gillard, D.; Linares, J.; Codjovi, E.; Tinant, B.; Garcia, Y. Prediction of the Spin Transition Temperature in Fe II One-Dimensional Coordination Polymers: An Anion Based Database. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (16), 7838–7852. <https://doi.org/10.1021/ic900814b>.
- (145) Sugiyarto, K.; Chemistry, H. G.-A. J. of; 1994, undefined. Cooperative Spin Transitions in Iron (II) Derivatives of 1, 2, 4-Triazole. *CSIRO*.
- (146) Faulmann, C.; Chahine, J.; Malfant, I.; de Caro, D.; Cormary, B.; Valade, L. A Facile Route for the Preparation of Nanoparticles of the Spin-Crossover Complex [Fe(Htrz) 2 (Trz)](BF 4) in Xerogel Transparent Composite Films. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (11), 2480. <https://doi.org/10.1039/c0dt01586e>.
- (147) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz) 2 (Trz)](BF 4) and [Fe(Htrz) 3](BF 4) 2 .Cntdot.H 2 O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1404–1412. <https://doi.org/10.1021/cm00044a044>.
- (148) A. N. Das, B. G. Effect of Pressure on the Thermal Hysteresis of a First-Order Transition. *J. Phys. C.* **1983**.
- (149) Y. Garcia, P. J. Van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. Rabardel, Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. G. Influences of Temperature, Pressure, and Lattice Solvents on the Spin Transition Regime of the Polymeric Compound A 2 ·3H 2 O (Hyetrz = 4-(2'-Hydroxyethyl)-1,2,4. *ACS Publ.* **1998**.
- (150) Gallé, G.; Etrillard, C.; Degert, J.; Guillaume, F.; Létard, J.-F.; Freysz, E. Study of the Fast Photoswitching of Spin Crossover Nanoparticles Outside and inside Their Thermal Hysteresis Loop. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (6), 063302. <https://doi.org/10.1063/1.4792527>.
- (151) Sour, A.; Boillot, M.; Rivière, E.; Lesot, P. First Evidence of a Photoinduced Spin Change in an FeIII Complex Using Visible Light at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999* (12), 2117–2119. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199912\)1999:12<2117::AID-EJIC2117>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199912)1999:12<2117::AID-EJIC2117>3.0.CO;2-P).

- (152) Guillaume, F.; Tobon, Y. A.; Bonhommeau, S.; Létard, J.-F.; Moulet, L.; Freysz, E. Photoswitching of the Spin Crossover Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) under Continuous Laser Irradiation in a Raman Scattering Experiment. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *604*, 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.04.024>.
- (153) Tokarev, A.; Salmon, L.; Guari, Y.; ... G. M.-N. J. of; 2011, undefined. Synthesis of Spin Crossover Nano-Objects with Different Morphologies and Properties. *pubs.rsc.org*.
- (154) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Ducourant, B.; Cracco, D.; Kahn, O. EXAFS and X-Ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1995**, *7* (10), 1833–1842. <https://doi.org/10.1021/cm00058a013>.
- (155) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Kahn, O. Polymerie Fe(II) Spin Cross Over Compounds: XAS Structural Results. *Le J. Phys. IV* **1997**, *7* (C2), C2-633-C2-635. <https://doi.org/10.1051/jp4/1997124>.
- (156) Grosjean, A.; Daro, N.; Kauffmann, B.; Communications, A. K.-...; 2011, undefined. (NO 3) 2· n H 2 O (with N= 2) Spin Crossover Compound Proven by Single Crystal Investigations. *pubs.rsc.org*.
- (157) Varret, F.; Boukheddaden, K.; Codjovi, E.; Goujon, A. Molecular Switchable Solids: Towards Photo-Controlled Magnetism. *Hyperfine Interact.* **2007**, *165* (1–4), 37–47. <https://doi.org/10.1007/s10751-006-9244-2>.
- (158) Bonhommeau, S.; Guillon, T.; Lawson Daku, L. M.; Demont, P.; Sanchez Costa, J.; Létard, J.-F.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Photoswitching of the Dielectric Constant of the Spin-Crossover Complex [Fe(L)(CN)₂]-H₂O. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (10), 1625–1629. <https://doi.org/10.1002/anie.200503252>.
- (159) Sato, O. Optically Switchable Molecular Solids: Photoinduced Spin-Crossover, Photochromism, and Photoinduced Magnetization. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (9), 692–700. <https://doi.org/10.1021/ar020242z>.
- (160) Breuning, E.; Ruben, M.; Lehn, J.-M.; Renz, F.; Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Gülich, P.; Wegelius, E.; Rissanen, K. Spin Crossover in a Supramolecular Fe₄II [2×2] Grid Triggered by Temperature, Pressure, and Light. *Angew. Chemie / Int. Ed.* **2000**, *39* (14), 2504. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000717\)39:14<2504::AID-ANIE2504>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000717)39:14<2504::AID-ANIE2504>3.0.CO;2-B).
- (161) Linares, J.; Codjovi, E.; Garcia, Y. Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection. *Sensors* **2012**, *12* (4), 4479–4492. <https://doi.org/10.3390/s120404479>.
- (162) Cavallini, M.; Bergenti, I.; Milita, S.; Ruani, G.; Salitros, I.; Qu, Z.-R.; Chandrasekar, R.; Ruben, M. Micro- and Nanopatterning of Spin-Transition Compounds into Logical Structures. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (45), 8596–8600. <https://doi.org/10.1002/anie.200802085>.
- (163) Shi, S.; Schmerber, G.; Arabski, J.; Beaufrand, J.-B.; Kim, D. J.; Boukari, S.; Bowen, M.; Kemp, N. T.; Viart, N.; Rogez, G.; Beaupaire, E.; Aubriet, H.; Petersen, J.; Becker, C.; Ruch, D. Study of Molecular Spin-Crossover Complex Fe(Phen)₂(NCS)₂ Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (4), 043303. <https://doi.org/10.1063/1.3192355>.
- (164) Matsuda, M.; Isozaki, H.; Tajima, H. Electroluminescence Quenching Caused by a Spin-Crossover Transition. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (3), 374–375. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.374>.
- (165) Palluel, M.; Tran, N. M.; Daro, N.; Buffière, S.; Mornet, S.; Freysz, E.; Chastanet, G. The Interplay between Surface Plasmon Resonance and Switching Properties in Gold@Spin Crossover Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (17), 2000447. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000447>.
- (166) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular Spin Crossover Phenomenon: Recent Achievements and Prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313. <https://doi.org/10.1039/c1cs15042a>.
- (167) Etrillard, C.; Faramarzi, V.; Dayen, J.; ... J. L.-C.; 2011, undefined; Communications, J. L.-...; 2011, undefined; ... J. L.-C.; 2011, undefined. (BF 4)· H 2 O Nanocrystals. *pubs.rsc.org*.
- (168) Etrillard, C. *Synthèse de Nanoparticules à Transition de Spin et Étude Des Propriétés. Application En Électronique Moléculaire*; 2011.
- (169) Rotaru, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Communications, P. D.-...; 2012, undefined. Spin State Dependence of Electrical Conductivity of Spin Crossover Materials. *pubs.rsc.org*.
- (170) Manrique-Juárez, M. D.; Rat, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Quintero, C. M.; Nicu, L.; Shepherd, H. J.; Bousseksou, A. Switchable Molecule-Based Materials for Micro- and Nanoscale Actuating Applications: Achievements and Prospects. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.005>.
- (171) Grosjean, A.; Daro, N.; Pechev, S.; Moulet, L.; Etrillard, C.; Chastanet, G.; Guionneau, P. The Spin-Crossover Phenomenon at the Coherent-Domains Scale in 1D Polymeric Powders: Evidence for Structural Fatigability. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (13–14), 1961–1966.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.201501164>.
- (172) Lakhloufi, S.; TAILLEUR, E.; Guo, W.; Le Gac, F.; Marchivie, M.; Lemée-Cailleau, M.-H.; Chastanet, G.; Guionneau, P. Mosaicity of Spin-Crossover Crystals. *Crystals* **2018**, *8* (9), 363. <https://doi.org/10.3390/cryst8090363>.
- (173) Guionneau, P.; Lakhloufi, S.; Lemée-Cailleau, M.-H.; Chastanet, G.; Rosa, P.; Mauriac, C.; Létard, J.-F. Mosaicity and Structural Fatigability of a Gradual Spin-Crossover Single Crystal. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *542*, 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.005>.
- (174) Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B. Pressure Effect Studies on Spin Crossover Systems. In *Coordination Chemistry Reviews*; Elsevier, 2005; Vol. 249, pp 1811–1829. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.022>.
- (175) Gaspar, A. B.; Molnár, G.; Rotaru, A.; Shepherd, H. J. Pressure Effect Investigations on Spin-Crossover Coordination Compounds. *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier Masson SAS December 1, 2018, pp 1095–1120. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.010>.
- (176) Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P. Spin Transition Molecular Materials: New Sensors. In *Hyperfine Interactions*; Springer, 2002; Vol. 139–140, pp 543–551. <https://doi.org/10.1023/A:1021287115124>.
- (177) Haddad, M. S.; Federer, W. D.; Lynch, M. W.; Hendrickson, D. N. An Explanation of Unusual Properties of Spin-Crossover Ferric Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (4), 1468–1470. <https://doi.org/10.1021/ja00524a065>.
- (178) Haddad, M. S.; Federer, W. D.; Lynch, M. W.; Hendrickson, D. N. Spin-Crossover Ferric Complexes: Unusual Effects of Grinding and Doping Solids. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (1), 131–139. <https://doi.org/10.1021/ic50215a029>.
- (179) Timken, M. D.; Wilson, S. R.; Hendrickson, D. N. Dynamics of Spin-State Interconversion and Cooperativity for Ferric Spin-Crossover Complexes in the Solid State. 4. Pyruvic Acid Thiosemicarbazone Complex. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (21), 3450–3457. <https://doi.org/10.1021/ic00215a030>.
- (180) Sorai, M.; Burriel, R.; Westrum, E. F.; Hendrickson, D. N. Mechanochemical Effect in the Iron(III) Spin Crossover Complex [Fe(3-MeO-SalenEt)₂]PF₆ as Studied by Heat Capacity Calorimetry. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (14), 4344–4350. <https://doi.org/10.1021/jp7101989>.
- (181) Nieto-Castro, D.; Garcés-Pineda, F. A.; Moneo-Corcuera, A.; Pato-Doldan, B.; Gispert-Guirado, F.; Benet-Buchholz, J.; Galán-Mascarós, J. R. Effect of Mechanochemical Recrystallization on the Thermal Hysteresis of 1D Fe II -Triazole Spin Crossover Polymers. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (12), 7953–7959. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284>.
- (182) Eastoe, J.; Hollamby, M. J.; Hudson, L. Recent Advances in Nanoparticle Synthesis with Reversed Micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130*, 5–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.009>.
- (183) Xia, Y.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1823–1848. <https://doi.org/10.1021/cr980002q>.
- (184) Pileni, M. P. Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies. *Langmuir* **1997**, *13* (13), 3266–3276. <https://doi.org/10.1021/la960319q>.
- (185) Pileni, M. P. Reverse Micelles as Microreactors. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6961–6973. <https://doi.org/10.1021/j100129a008>.
- (186) Pileni, M. P. Control of the Size and Shape of Inorganic Nanocrystals at Various Scales from Nano to Macrod domains. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (26), 9019–9038. <https://doi.org/10.1021/jp070646e>.
- (187) Klyachko, N. L.; Levashov, A. V. Bioorganic Synthesis in Reverse Micelles and Related Systems. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8* (2), 179–186. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00016-5).
- (188) Holmberg, K. Organic Reactions in Microemulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8* (2), 187–196. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00017-7).
- (189) Nandi, N.; Bhattacharyya, K.; Bagchi, B. Dielectric Relaxation and Solvation Dynamics of Water in Complex Chemical and Biological Systems. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (6), 2013–2046. <https://doi.org/10.1021/cr980127v>.
- (190) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (10), 1359–1361. <https://doi.org/10.1002/adma.200700559>.
- (191) Galán-Mascarós, J. R.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Monrabal-Capilla, M.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Ceolin, M. Tuning Size and Thermal Hysteresis in Bistable Spin Crossover Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (12), 5706–5714. <https://doi.org/10.1021/ic100751a>.
- (192) Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; van der Zant, H. S. J. Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (13), 1545–1549. <https://doi.org/10.1002/adma.201003821>.

- (193) Forestier, T.; Kaiba, A.; Pechev, S.; Denux, D.; Guionneau, P.; Etrillard, C.; Daro, N.; Freysz, E.; Létard, J.-F. Nanoparticles of [Fe(NH₂-Trz)₃]Br₂·3H₂O (NH₂-Trz=2-Amino-1,2,4-Triazole) Prepared by the Reverse Micelle Technique: Influence of Particle and Coherent Domain Sizes on Spin-Crossover Properties. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (25), 6122–6130. <https://doi.org/10.1002/chem.200900297>.
- (194) Bartual-Murgui, C.; Natividad, E.; Roubeau, O. Critical Assessment of the Nature and Properties of Fe($\langle \text{sc} \rangle$) Triazole-Based Spin-Crossover Nanoparticles. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (30), 7916–7924. <https://doi.org/10.1039/C5TC01174D>.
- (195) Moulet, L.; Daro, N.; Etrillard, C.; Létard, J.-F.; Grosjean, A.; Guionneau, P. Rational Control of Spin-Crossover Particle Sizes: From Nano- to Micro-Rods of [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄). *Magnetochemistry* **2016**, *2* (1), 10. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2010010>.
- (196) Volatron, F.; Catala, L.; Rivière, E.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Mallah, T. Spin-Crossover Coordination Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (15), 6584–6586. <https://doi.org/10.1021/ic800803w>.
- (197) Boldog, I.; Gaspar, A. B.; Martínez, V.; Pardo-Ibañez, P.; Ksenofontov, V.; Bhattacharjee, A.; Gütllich, P.; Real, J. A. Spin-Crossover Nanocrystals with Magnetic, Optical, and Structural Bistability Near Room Temperature. *Angew. Chemie* **2008**, *120* (34), 6533–6537. <https://doi.org/10.1002/ange.200801673>.
- (198) Tokarev, A.; Salmon, L.; Guari, Y.; Nicolazzi, W.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Cooperative Spin Crossover Phenomena in [Fe(NH₂trz)₃](Tosylate)₂ Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (42), 8011. <https://doi.org/10.1039/c0cc02606a>.
- (199) Félix, G.; Nicolazzi, W.; Salmon, L.; Molnár, G.; Perrier, M.; Maurin, G.; Larionova, J.; Long, J.; Guari, Y.; Bousseksou, A. Enhanced Cooperative Interactions at the Nanoscale in Spin-Crossover Materials with a First-Order Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (23), 235701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.235701>.
- (200) Peng, H.; Tricard, S.; Félix, G.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Re-Appearance of Cooperativity in Ultra-Small Spin-Crossover [Fe(Pz){Ni(CN)₄}] Nanoparticles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (41), 10894–10898. <https://doi.org/10.1002/anie.201406710>.
- (201) Larionova, J.; Salmon, L.; Guari, Y.; Tokarev, A.; Molvinger, K.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Towards the Ultimate Size Limit of the Memory Effect in Spin-Crossover Solids. *Angew. Chemie* **2008**, *120* (43), 8360–8364. <https://doi.org/10.1002/ange.200802906>.
- (202) Raza, Y.; Volatron, F.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Huc, V.; Martini, C.; Brisset, F.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Bousseksou, A.; Catala, L.; Mallah, T. Matrix-Dependent Cooperativity in Spin Crossover Fe(Pyrazine)Pt(CN)₄ Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (41), 11501. <https://doi.org/10.1039/c1cc14463d>.
- (203) Linares, J.; Jureschi, C.; Boukheddaden, K. Surface Effects Leading to Unusual Size Dependence of the Thermal Hysteresis Behavior in Spin-Crossover Nanoparticles. *Magnetochemistry* **2016**, *2* (2), 24. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2020024>.
- (204) Félix, G.; Mikolasek, M.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Tuning the Spin Crossover in Nano-Objects: From Hollow to Core-Shell Particles. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *607*, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.049>.
- (205) Wang, Y.-X.; Qiu, D.; Xi, S.-F.; Ding, Z.-D.; Li, Z.; Li, Y.; Ren, X.; Gu, Z.-G. Iron($\langle \text{sc} \rangle$)-Triazole Core-Shell Nanocomposites: Toward Multistep Spin Crossover Materials. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (51), 8034–8037. <https://doi.org/10.1039/C6CC02334G>.
- (206) Quintero, C. M.; Félix, G.; Suleimanov, I.; Sánchez Costa, J.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W.; Bousseksou, A. Hybrid Spin-Crossover Nanostructures. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5* (1), 2230–2239. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.232>.
- (207) Titos-Padilla, S.; Herrera, J. M.; Chen, X.-W.; Delgado, J. J.; Colacio, E. Bifunctional Hybrid SiO₂ Nanoparticles Showing Synergy between Core Spin Crossover and Shell Luminescence Properties. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3290–3293. <https://doi.org/10.1002/anie.201007847>.
- (208) Suleimanov, I.; Kraieva, O.; Sánchez Costa, J.; Fritsky, I. O.; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Electronic Communication between Fluorescent Pyrene Excimers and Spin Crossover Complexes in Nanocomposite Particles. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (19), 5026–5032. <https://doi.org/10.1039/C5TC00667H>.
- (209) Suleimanov, I.; Sánchez Costa, J.; Molnár, G.; Salmon, L.; Bousseksou, A. The Photo-Thermal Plasmonic Effect in Spin Crossover@silica-Gold Nanocomposites. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (86), 13015–13018. <https://doi.org/10.1039/C4CC02652G>.
- (210) Hofmann, K. A.; Höchtlen, F. Abnorme Verbindungen Des Nickels. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1903**, *36* (1), 1149–1151. <https://doi.org/10.1002/cber.190303601237>.
- (211) Hofmann, K. A.; Küspert, F. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen Mit Metallsalzen. *Zeitschrift für*

- Anorg. Chemie* **1897**, 15 (1), 204–207. <https://doi.org/10.1002/zaac.18970150118>.
- (212) Bodenthin, Y.; Pietsch, U.; Möhwald, H.; Kurth, D. G. Inducing Spin Crossover in Metallo-Supramolecular Polyelectrolytes through an Amphiphilic Phase Transition. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (9), 3110–3114. <https://doi.org/10.1021/ja0447210>.
- (213) Létard, J. F.; Nguyen, O.; Soyer, H.; Mingotaud, C.; Delhaès, P.; Kahn, O. First Evidence of the LIESST Effect in a Langmuir–Blodgett Film. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (13), 3020–3021. <https://doi.org/10.1021/ic990259m>.
- (214) Soyer, H.; Dupart, E.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaès, P. Spin Crossover Phenomenon of a Semi-Fluorinated Iron (II) Complex Organized in a Langmuir–Blodgett Film. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, 171 (1–3), 275–282. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00556-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00556-7).
- (215) Soyer, H.; Dupart, E.; Gómez-García, C. J.; Mingotaud, C.; Delhaès, P. First Magnetic Observation of a Spin Crossover in a Langmuir–Blodgett Film. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (5), 382–384. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199903\)11:5<382::AID-ADMA382>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<382::AID-ADMA382>3.0.CO;2-U).
- (216) Soyer, H.; Mingotaud, C.; Boillot, M.-L.; Delhaes, P. Spin Crossover of a Langmuir–Blodgett Film Based on an Amphiphilic Iron(II) Complex. *Langmuir* **1998**, 14 (20), 5890–5895. <https://doi.org/10.1021/la9803934>.
- (217) Nakamoto, A.; Ono, Y.; Kojima, N.; Matsumura, D.; Yokoyama, T. Spin Crossover Complex Film, [Fe II (H-Trz) 3]-Nafion, with a Spin Transition around Room Temperature. *Chem. Lett.* **2003**, 32 (4), 336–337. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.336>.
- (218) Lee, S.-W.; Lee, J.-W.; Jeong, S.-H.; Park, I.-W.; Kim, Y.-M.; Jin, J.-I. Processable Magnetic Plastics Composites—Spin Crossover of PMMA/Fe(II)-Complexes Composites. *Synth. Met.* **2004**, 142 (1–3), 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.011>.
- (219) Boillot, M.-L.; Pillet, S.; Tissot, A.; Rivière, E.; Claiser, N.; Lecomte, C. Ligand-Driven Light-Induced Spin Change Activity and Bidirectional Photomagnetism of Styrylpyridine Iron(II) Complexes in Polymeric Media. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (11), 4729–4736. <https://doi.org/10.1021/ic802319c>.
- (220) Jaiswal, A.; Floquet, S.; Boillot, M.-L.; Delhaès, P. A Comparative Investigation of Spin Crossover in Bulk Materials, Lamellar CdPS3 Layers, and Polyelectrolytes in a Series of Ferric Complexes: [FeIII((X-Sal)2trien)]Y. *ChemPhysChem* **2002**, 3 (12), 1045–1049. <https://doi.org/10.1002/cphc.200290009>.
- (221) Tanaka, D.; Aketa, N.; Tanaka, H.; Tamaki, T.; Inose, T.; Akai, T.; Toyama, H.; Sakata, O.; Tajiri, H.; Ogawa, T. Thin Films of Spin-Crossover Coordination Polymers with Large Thermal Hysteresis Loops Prepared by Nanoparticle Spin Coating. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (70), 10074–10077. <https://doi.org/10.1039/C4CC04123B>.
- (222) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (1), 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- (223) Crawford, D.; Miskimmin, C.; Chemistry, A. A.-...; 2017, undefined. Organic Synthesis by Twin Screw Extrusion (TSE): Continuous, Scalable and Solvent-Free. *pubs.rsc.org*.
- (224) Howard, J.; Cao, Q.; science, D. B.-C.; 2018, undefined. Mechanochemistry as an Emerging Tool for Molecular Synthesis: What Can It Offer? *pubs.rsc.org*.
- (225) Topic, F.; Lisac, K.; Arhangelskis, M.; Rissanen, K.; Cincic, D.; Friscic, T. Cocrystal Trimorphism as a Consequence of Orthogonality of Halogen-and Hydrogen-Bonding. ... *s3.amazonaws.com*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.9725186.v1>.
- (226) Friščić, T.; Mottillo, C.; Titi, H. M. Mechanochemistry for Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, 59 (3), 1018–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>.
- (227) Huang, Y.-H.; Lo, W.-S.; Kuo, Y.-W.; Chen, W.-J.; Lin, C.-H.; Shieh, F.-K. Green and Rapid Synthesis of Zirconium Metal–Organic Frameworks via Mechanochemistry: UiO-66 Analog Nanocrystals Obtained in One Hundred Seconds. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (43), 5818–5821. <https://doi.org/10.1039/C7CC03105J>.
- (228) Reviews, T. F.-C. S.; 2012, undefined. Supramolecular Concepts and New Techniques in Mechanochemistry: Cocrystals, Cages, Rotaxanes, Open Metal–Organic Frameworks. *pubs.rsc.org*.
- (229) Karki, S.; Friščić, T.; Fabián, L.; Laity, P. R.; Day, G. M.; Jones, W. Improving Mechanical Properties of Crystalline Solids by Cocrystal Formation: New Compressible Forms of Paracetamol. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (38–39), 3905–3909. <https://doi.org/10.1002/adma.200900533>.
- (230) Stojaković, J.; Farris, B. S.; MacGillivray, L. R. Vortex Grinding for Mechanochemistry: Application for Automated Supramolecular Catalysis and Preparation of a Metal–Organic Framework. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (64), 7958. <https://doi.org/10.1039/c2cc33227b>.
- (231) Friščić, T.; Meštrović, E.; Šamec, D. Š.; Kaitner, B.; Fábíán, L. One-Pot Mechanosynthesis with Three Levels

- of Molecular Self-Assembly: Coordination Bonds, Hydrogen Bonds and Host-Guest Inclusion. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (46), 12644–12652. <https://doi.org/10.1002/chem.200901058>.
- (232) ZnO Nanoparticles Obtained by Mechanochemical Technique and the Optical Properties. *Elsevier*.
- (233) Sabri, N.; Deni, M.; Zakaria, A.; Procedia, M. T.-P.; 2012, undefined. Effect of Mn Doping on Structural and Optical Properties of SnO₂ Nanoparticles Prepared by Mechanochemical Processing. *Elsevier*.
- (234) Al-Ghamdi, A.; Al-Hazmi, F.; Memesh, L.; ... F. S.-C.; 2017, undefined. Effect of Mechanochemical Synthesis on the Structure, Magnetic and Optical Behavior of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Spinel Ferrites. *Elsevier*.
- (235) Nasser, A.; science, U. M.-A. clay; 2012, undefined. Mechanochemistry: A Review of Surface Reactions and Environmental Applications. *Elsevier*.
- (236) Christidis, G. E.; Makri, P.; Perdikatsis, V. Influence of Grinding on the Structure and Colour Properties of Talc, Bentonite and Calcite White Fillers. *Clay Miner.* **2004**, *39* (2), 163–175. <https://doi.org/10.1180/0009855043920128>.
- (237) Sorai, M.; Burriel, R.; Westrum, E. F.; Hendrickson, D. N. Mechanochemical Effect in the Iron(III) Spin Crossover Complex [Fe(3-MeO-SalenEt)₂]PF₆ as Studied by Heat Capacity Calorimetry. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (14), 4344–4350. <https://doi.org/10.1021/jp7101989>.
- (238) Askew, J. H.; Shepherd, H. J. Post-Synthetic Anion Exchange in Iron(II) 1,2,4-Triazole Based Spin Crossover Materials via Mechanochemistry. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (9), 2966–2971. <https://doi.org/10.1039/C9DT04700J>.
- (239) Askew, J.; Transactions, H. S.-D.; 2020, undefined. Post-Synthetic Anion Exchange in Iron(II) 1, 2, 4-Triazole Based Spin Crossover Materials via Mechanochemistry. *pubs.rsc.org*.
- (240) Varnek, V. A.; Lavrenova, L. G. Mössbauer Study of the Influence of Ligands and Anions of the Second Coordination Sphere in Fe(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole on the Temperature of the 1A_{1g} → 5E_g Spin Transitions. *J. Struct. Chem.* **1995**, *36* (1), 104–111. <https://doi.org/10.1007/BF02577756>.
- (241) Enríquez-Cabrera, A.; Routaboul, L.; Salmon, L.; Bousseksou, A. Complete Post-Synthetic Modification of a Spin Crossover Complex. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (45), 16853–16856. <https://doi.org/10.1039/C9DT03587G>.
- (242) Wang, C.-F.; Yang, G.-Y.; Yao, Z.-S.; Tao, J. Monitoring the Spin States of Ferrous Ions by Fluorescence Spectroscopy in Spin-Crossover-Fluorescent Hybrid Materials. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (13), 3218–3224. <https://doi.org/10.1002/chem.201704901>.
- (243) Askew, J.; communications, H. S.-C.; 2018, undefined. Mechanochemical Synthesis of Cooperative Spin Crossover Materials. *pubs.rsc.org*.
- (244) Herisson de Beauvoir, T.; Villemot, V.; Josse, M. Cool-Spark Plasma Sintering: An Opportunity for the Development of Molecular Ceramics. *Solid State Sci.* **2020**, *102*, 106171. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106171>.

***Partie II: Synthèse et
caractérisations de
[Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄)***

Table des matières

.....	55
A Synthèse et caractérisation de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4)	59
A.1 DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESSES DE $[\text{Fe}(\text{HTRZ})_2(\text{TRZ})]$ (BF_4) DANS LA LITTERATURE	59
A.2 SYNTHÈSE DIRECTE ET CARACTERISATION DE $[\text{Fe}(\text{HTRZ})_2(\text{TRZ})]$ (BF_4) A 0°C ET A 80°C.....	63
A.2.1 <i>Protocole expérimental de synthèse</i>	63
A.2.2 <i>Caractérisation des deux lots de poudre</i>	64
A.2.2.a Analyses chimiques élémentaires.....	65
A.2.2.a.i Spectroscopie à torche plasma	65
A.2.2.a.ii Analyses centésimales C, H, N	66
A.2.2.b Mesures des propriétés de commutation par analyses magnétiques et optiques.....	66
A.2.2.b.i Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre VSM.....	66
A.2.2.b.ii Mesures des propriétés optiques par réflectivité à température variable.....	69
A.2.2.c Mesures des propriétés structurales par microscopies électroniques et diffraction des rayons X	71
A.2.2.c.i Microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB).....	71
A.2.2.c.ii Mesures des propriétés structurales par diffraction de rayons X sur poudre	72
A.2.2.d Etude structurale du composé A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).....	72
A.2.2.e Aspect microstructural	74
A.2.2.f Evolution de la structure au cours de cyclage autour de la transition de spin thermique	74
A.2.2.f.i Protocole et résultats expérimentaux	74
A.2.2.g Etude structurale du composé B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).....	77
A.2.2.g.i Résolution structurale du complexe parent $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$	78
A.2.2.g.ii Hypothèse structurale du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	81
A.2.2.h Mesures des propriétés thermiques ATG et DSC des polymorphes I et II.	84
A.2.2.d.i Analyses thermogravimétriques ATG/ ATG-MS.....	85
A.2.2.d.i Analyse calorimétrique différentielle	86
A.2.2.i Conclusion partielle	90
B Etude de la conversion de spin sur poudre polycristalline induite par la pression	91
B.1 CONTEXTE ET OBJECTIF	91
B.1.1 <i>Protocole expérimental et présentation de la cellule haute pression</i>	92
B.1.2 <i>Collecte des données</i>	94
B.1.3 <i>Traitement des données (affinement Rietveld)</i>	94
B.2 EXPLOITATION DES DONNEES	95
B.2.1 <i>Cas du polymorphe I</i> :.....	95
B.2.1.a Etude à température ambiante	95
B.2.1.a.i Module d'élasticité	96
B.2.1.b Comportement structural sous pression à différentes températures (Piezo-hystérèse):	97
B.2.2 <i>Cas du polymorphe II</i> :.....	101
B.2.2.a Etude à température ambiante	101
B.2.2.a.i Module d'élasticité	102
B.2.2.b Comportement structural sous pression à différentes températures (Piezo-hystérèse):	103
B.2.2.c Comportement du polymorphe II lors d'une variation de pression et de température concomitante : 107	
B.2.3 <i>Conclusion</i>	108
C Conclusion du chapitre II	109
D Bibliographie du chapitre II	111

A Synthèse et caractérisation de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

A.1 Différentes méthodes de synthèses de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans la littérature

Le travail décrit dans cette partie concerne la synthèse de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ via deux approches expérimentales différentes et l'influence de ces deux voies de synthèses sur les différentes propriétés (structurales, microstructurales, magnétiques, optiques...) des poudres obtenues. Ces deux poudres vont constituer, dans une seconde étape, la matière de départ pour le frittage et l'élaboration des premières céramiques moléculaires à conversion de spin. Nous allons tout d'abord rappeler brièvement, dans cette partie du chapitre, les principaux travaux bibliographiques consacrés à la synthèse du complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et présenter les différentes phases observées. Les éléments décrits dans ce chapitre pourront être utiles au lecteur pour mieux appréhender les discussions subséquentes.

Le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ a été étudié à plusieurs reprises. Sa synthèse a été rapportée pour la première fois par Haasnoot et coll. en 1977¹, en mélangeant deux solutions aqueuses de ligand et de sel de fer. Les auteurs ont observé par ATD (Analyse Thermique Différentielle) une transition de spin abrupte au-dessus de la température ambiante avec une hystérèse de 31 K ($T_{1/2\downarrow} = 346 - 349$ K et $T_{1/2\uparrow} = 378 - 380$ K).

En 1992, Kahn et coll.² rapportent la première utilisation du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans un dispositif d'affichage en décrivant ses propriétés magnétiques et optiques qui montrent une transition abrupte de 42 K d'hystérèse entre $T_{1/2\downarrow} = 349$ K et $T_{1/2\uparrow} = 391$ K, comme indiquée sur la **figure II.1a**. Les auteurs mettent également en évidence, dans ce même article, que cette transition de spin dépend de l'histoire de l'échantillon, de sa méthode de synthèse et même du batch de synthèse utilisé, elle peut par exemple être décalée de 60 K vers les basses températures en gardant toujours la même largeur d'hystérèse de 40K (**figure II.1b**).

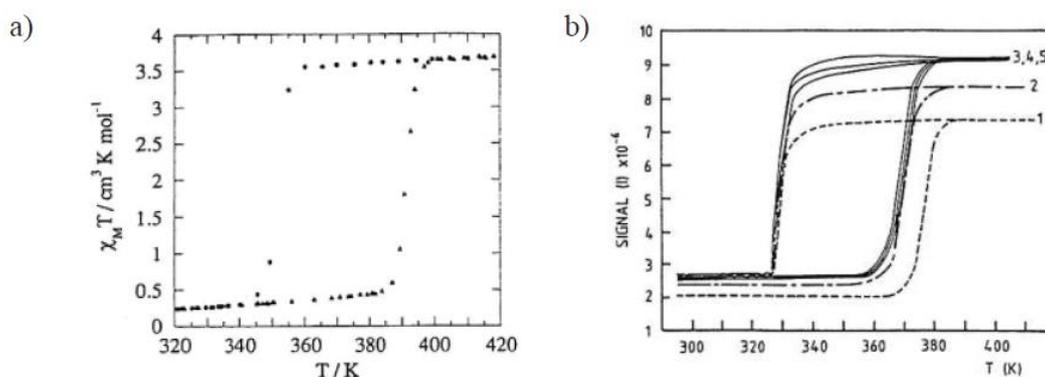


Figure II.1 : (a) Évolution de la susceptibilité magnétique ($\chi_M T$) en fonction de la température (b) et de la réponse optique lors des 5 premiers cycles en température, selon Kahn et coll du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ².

Deux ans plus tard, en 1994, ces mêmes auteurs (Kröber, Kahn et Haasnoot) publient un article plus complet et qui fait aujourd'hui référence dans la communauté scientifique (**figure II.2**)³. Ils y décrivent plus en détails les propriétés de ce complexe synthétisé avec trois protocoles proches conduisant à deux composés différents : $[[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ce dernier présente deux polymorphes (ou pseudo-polymorphes), que les auteurs nommeront **1a** et **1b**, obtenus en suivant deux protocoles de synthèse différents. Le premier protocole consiste en une synthèse dans un **mélange eau/éthanol** de trois équivalents de ligand dissous dans 10 mL d'éthanol, auquel on ajoute un équivalent de sel de fer dissous dans 20 mL d'eau, cette approche conduit au composé **1a** présentant

une transition très abrupte avec hystérèse entre 345 K et 385 K pour son premier cycle thermique. Ensuite, pour les trois ou quatre cycles suivants, la transition reste toujours aussi abrupte, avec un décalage progressif de $T_{1/2\uparrow}$ vers les hautes températures, conduisant à une valeur d'hystérèse proche de 50 K. Ils justifient cette tendance par une sorte de « rodage » du matériau, et expliquent que les cycles suivants deviennent stables. La (figure II.2a) rapporte le cycle stabilisé.

Le second protocole est similaire au premier avec comme seule différence l'utilisation du méthanol comme unique solvant. Le composé obtenu est nommé **1b** et il présente quant à lui une transition moins abrupte entre 320 K et 345 K après plusieurs cycles. Les cycles thermiques successifs déplacent $T_{1/2\uparrow}$ vers les basses températures, ce qui diminue fortement la largeur de l'hystérèse (figure II.2b).

Les analyses chimiques de ces deux composés **1a** et **1b** sont similaires, ils ne montrent aucune présence de solvants et notamment d'eau dans la limite de détection des méthodes utilisées. Ainsi, les auteurs, afin d'expliquer les différents comportements de TS, ont émis deux hypothèses : i) la composition des deux modifications diffère par une petite quantité d'eau non détectable par les méthodes d'analyses utilisées. La présence d'eau dans le composé 1a, même en très faible quantité, crée un réseau *via* des liaisons hydrogènes, et joue un rôle crucial sur la TS. Cette eau serait suffisamment fortement liée au réseau pour ne pas être impactée par une augmentation de température même au-delà de 400 K. La seconde hypothèse est que de l'eau intervient lors de la cristallisation du complexe en modifiant la cristallinité ainsi que la structure même du complexe, ce qui entrainerait ces deux comportements physiques très différents. Ces hypothèses sont toujours d'actualité et le débat n'est toujours pas tranché aujourd'hui dans la communauté travaillant sur la transition de spin.

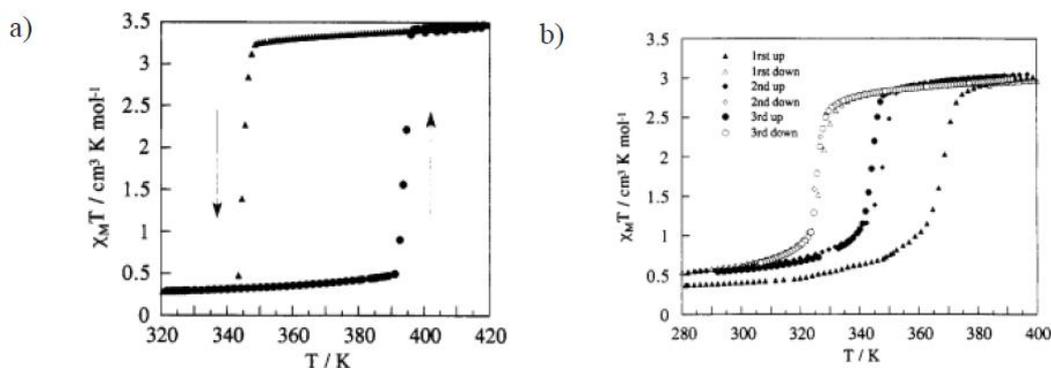


Figure II.2 : Courbes $\chi_M T$ en fonction de la température (cycles stabilisés) des composés **1a** (a) et **1b** (b) selon Kröber et coll.³

La troisième approche consiste à la mise en œuvre de solutions méthanoliques moins concentrées ce qui conduit, comme rappelé plus haut, à un complexe hydraté de composition chimique différente ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) présentant une transition de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ vers 440 K. La phase α présente une TS entre $T_{1/2\downarrow} = 323$ K et $T_{1/2\uparrow} = 345$ K et la phase β une TS, métastable à température ambiante, entre $T_{1/2\downarrow} = 276$ K et $T_{1/2\uparrow} = 282$ K (figure II.3).

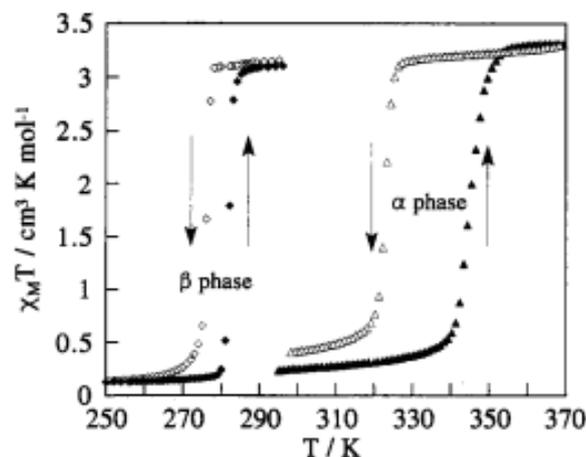


Figure II.3 : Courbes $\chi_M T$ en fonction de T de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ où le cycle correspondant à la phase α est obtenu en cyclant entre 293 et 380 K tandis que celui de la phase β est obtenu après chauffage à 450 K, en cyclant entre 293 et 350 K.

Cet exemple montre le rôle crucial des paramètres expérimentaux suivant: le rapport métal/ligand, la nature du solvant et sa concentration, sur le phénomène de TS, avec les mêmes réactifs de synthèse.

Durant la même période, Sugiyarto et *coll.*⁴ rapportent les propriétés de divers lots de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ obtenus à partir de deux méthodes de synthèse différentes. La première se fait par simple mélange du $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avec le ligand en excès (1 : 6) en milieu éthanolique, elle donne des résultats similaires à ceux décrits antérieurement par Haasnoot¹, c.à.d des transitions à 346-349 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 378-380 K pour $T_{1/2\uparrow}$ avec une hystérésis thermique de 32 à 42 K. La deuxième méthode de synthèse, quant à elle, consiste à complexer le chlorure de Fe(II) avec un excès de 1H-1,2,4-triazole (1 : 6) dans l'eau, puis à réaliser un échange d'anions avec le sel de sodium ou d'ammonium, ce qui mène à des matériaux avec des transitions comprises entre 341-351 K pour $T_{1/2\downarrow}$ et 371-385 K pour $T_{1/2\uparrow}$ avec une hystérésis comprise entre 20 et 34 K. Ces méthodes de synthèses, bien que différentes, conduisent clairement aux mêmes composés (1a et 1b) décrits au paragraphe précédent.

Presque vingt ans plus tard, Rotaru et *coll.* ont synthétisé ce même composé selon trois protocoles différents⁵. Le premier (**C1**) a été obtenu selon la méthode décrite par Kröber³ et le second (**C2**) selon le même procédé de Kröber mais en présence de HBF_4 (2% en masse) et les deux voies conduisent à des complexes avec une large hystérèse thermique de 25 K. La troisième (**C3**) est une voie de synthèse à haute température : à savoir le sel de fer $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mg) et 1H-1,2,4-triazole (1 g) sont mélangés, puis chauffés rapidement à 130 °C, agités pendant 1 minute et refroidis à température ambiante. Le produit brut est alors dissous dans l'éthanol absolu (15 mL), centrifugé, et après lavage le précipité, présentant une hystérèse plus large et moins abrupte que les deux premières (42 K), est recueilli (**figure II.4**). Il est à noter que i) les auteurs ne mentionnent pas s'ils présentent uniquement les premiers cycles ou bien s'ils ont fait plusieurs, ii) les composés C1, C2 et C3 semblent tous correspondre au composé 1a, iii) **les différences de comportements magnétiques observés ont été attribuées à la modification de la morphologie des grains**, de la présence de défauts structuraux différents et/ou des différents degrés d'hydratation. Ces auteurs indiquent aussi clairement dans leur introduction la difficulté d'obtenir des mesures électriques fiables pour ce type de matériaux et qu'il est donc préférable de mesurer des échantillons à l'échelle macroscopique. Il est clair, dans ce cas-là, que des mesures macroscopiques seront d'autant meilleures que l'on se rapproche du monocristal, **les céramiques en ce sens semblent des candidates idéales pour ce genre d'investigations.**

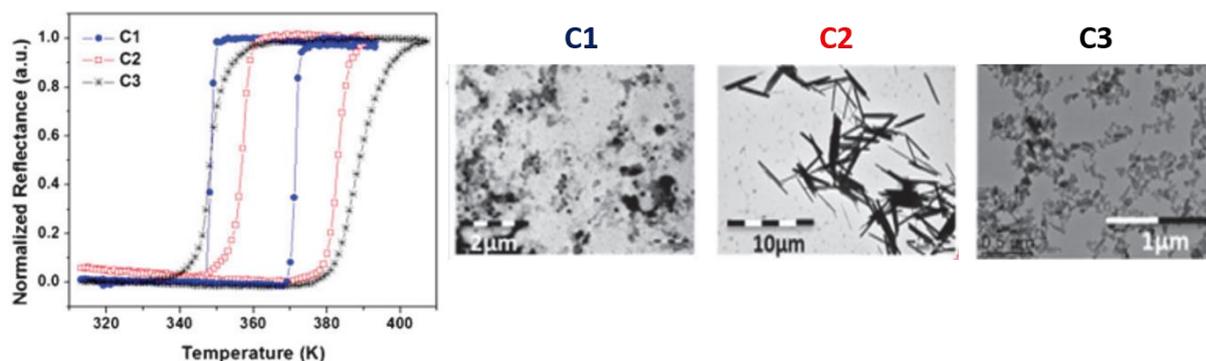


Figure II.4: Mesures optiques et clichés MET des trois échantillons C1-C3 de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)^5$.

Ce composé a également été largement étudié au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB). Par exemple, Céline Etrillard a montré dans ses travaux de thèse⁶, qu'il était possible de moduler la morphologie et les propriétés du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, en jouant sur les paramètres de synthèse : concentration, taux de tensioactif, technique d'agitation, temps de création, température de synthèse, durée de vieillissement et que la transition de spin a été déplacée vers les basses températures avec la diminution de la taille des particules, sans pour autant perdre l'hystérèse. À son tour, Nathalie Daro, au cours de sa thèse, s'est penchée sur la synthèse directe de ce composé et elle a étudié la relation entre les morphologies et les tailles des particules obtenues et leurs conditions de synthèse tels que la température de réaction, la concentration en réactifs et leur vitesses d'addition⁷. La (figure II.5) montre qu'avec l'augmentation de la température de réaction et de la vitesse d'addition des réactifs, les TS perdent légèrement leur caractère abrupt, sont décalées vers des températures plus élevées avec une augmentation de la largeur de l'hystérèse de 20 à 35 K. La taille et la morphologie des particules sont aussi modifiées, par exemple à 80 °C, les particules sont sous forme de bâtonnets alors qu'à 0 °C, elles sont de formes mal définies. Cependant, la modification des propriétés de conversion de spin ne peut pas être uniquement attribué aux variations de morphologie des particules, celles-ci étant quasi identiques entre 50 et 80°C par exemple. Concernant la concentration en réactifs, lorsque celle-ci augmente, la largeur de l'hystérèse s'élargit en passant de 11 K à 24-27 K.

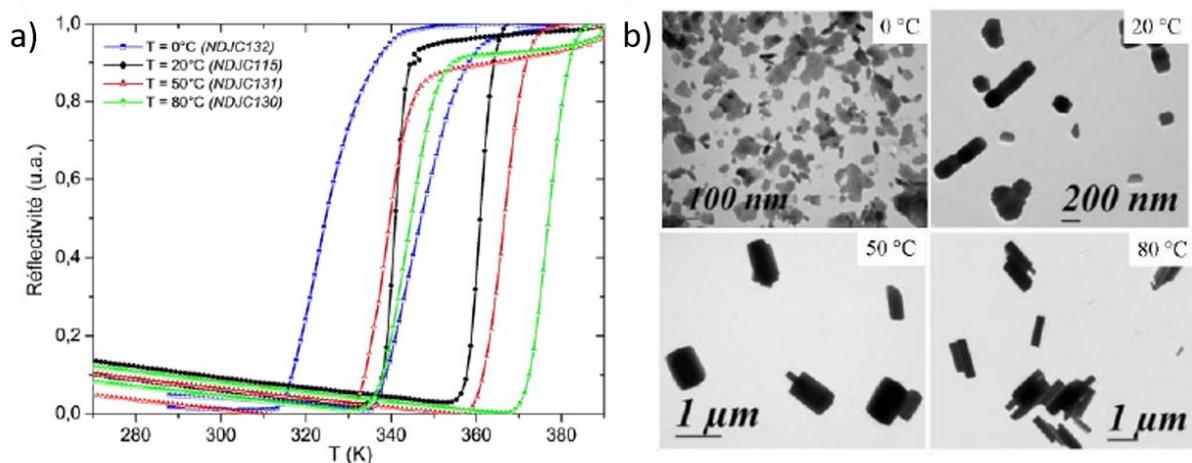


Figure II.5: (a) Mesures optiques des particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ synthétisées à différentes températures: 0°C, 20°C, 50°C et 80°C (cycle stabilisé); (b) Clichés MET de ces différents lots de particules⁷.

À son tour Lucie Moulet dans sa thèse, a étudié l'influence du temps t_r et de la température T_r de réaction, lors de la synthèse micellaire, sur la morphologie, la taille des particules et leurs propriétés de commutation. Globalement, le temps de réaction ne semble pas avoir d'influence notable sur la taille, la morphologie et la cristallinité des particules et par suite, il ne modifie pas non plus le caractère abrupt de la transition ni la largeur de l'hystérèse. Notons seulement que lorsque le temps de réaction augmente, les transitions semblent se décaler légèrement vers les hautes températures.

Inversement, la température influe sur la taille des particules : plus T_r est élevée, plus la taille des particules augmente. La morphologie reste constante, les particules adoptent une forme type bâtonnet. En résumé, l'augmentation de T_r améliore la cristallinité des composés et ne modifie pas de façon notable les propriétés magnétiques.

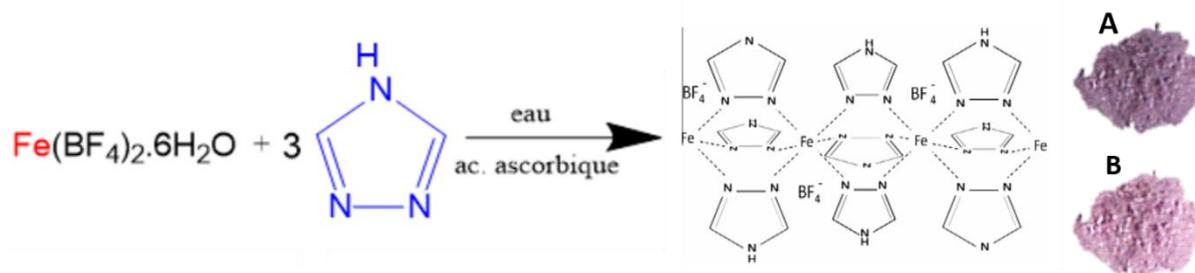
Le point commun de tous ces travaux est que **la morphologie des particules semble jouer un rôle complexe sur des propriétés de commutation de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$** . Bien que, dans tous ces travaux, l'étude structurale révèle la présence d'une seule phase cristalline quelles que soient les conditions de synthèse, la question d'une légère modification structurale peut être posée pour expliquer les différences observées. Néanmoins, seule la structure cristalline de la forme **1a** de **$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$** a été résolue par Arnaud Grosjean durant sa thèse⁸ et aucune variation structurale n'a été mise en évidence pour expliquer **les différences de propriétés magnétiques entre les différents échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui avaient alors été attribuées à des microstructures différentes**. Il est intéressant de noter, cependant, que l'évolution des températures de transition au cours de plusieurs cycles thermiques, déjà observée auparavant, a été attribué ici à une variation structurale correspondant à une légère rotation des chaînes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ autour de l'axe **b**. Cette variation étant liées à la diminution du paramètre **a** (-0.1 Å).

Dans le cadre de ce travail, il était nécessaire de s'affranchir le plus possible des effets liés à la méthode de synthèse sur les propriétés de transition de spin afin de produire le composé recherché de façon homogène même sur les quantités importantes indispensables pour l'étude du frittage des poudres obtenues. Ainsi, le choix de la méthode de synthèse « traditionnelle », évoquée au paragraphe précédent, s'est naturellement imposée car elle est reproductible même à large échelle lorsque les conditions de concentration et de temps de réaction sont maintenues constantes. La température de synthèse est le seul paramètre que nous avons fait varier afin d'obtenir deux lots de particules aux morphologies et propriétés très différentes. Les conditions et les effets de frittage seront, par la suite, comparés sur ces deux lots de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ainsi obtenus.

A.2 Synthèse directe et caractérisation de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ à 0°C et à 80°C

A.2.1 Protocole expérimental de synthèse

Basé sur les travaux de Kröber et *coll.*³ et sur la thèse de Nathalie Daro⁷, nous avons choisi le couple eau/éthanol comme solvants de synthèse car il permet d'obtenir une poudre bien sèche, fine et homogène. L'équation de synthèse est la suivante:



Deux poudres de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ de morphologie différentes ont été préparées à 80 °C pour la première et 0 °C pour la seconde par synthèse directe qui comprend différentes étapes clés :

- 1) *La préparation des solutions:* Dans les deux cas, deux solutions ont été préparées chacune à part, une de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol) dans 5 ml d'eau déminéralisée avec quelques milligrammes d'acide ascorbique (afin d'éviter l'oxydation du Fe^{II} en Fe^{III}) et une autre du 1H-1,2,4-triazole (9 mmol) dans 5 ml d'alcool éthylique. Les deux solutions ont été agitées par un agitateur magnétique jusqu'à dissolution totale des composés, à température ambiante.
- 2) *L'addition de la solution contenant le ligand (triazole) à celle contenant le sel de Fe(II) à la température de réaction:* Pour le premier lot, les deux solutions résultantes ont ensuite été chauffées, sous reflux, à 80 °C pendant 10 min, puis la solution de triazole a été ajoutée goutte à goutte (1ml/min) à la solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le même protocole a été suivi pour le second lot, mais à la place du chauffage les deux solutions ont été laissées réagir 10 min à 0 °C dans un bain de glace.
- 3) *La formation du précipité:* Après agitation pendant 15 min à 80 et 0°C, respectivement pour chacun des deux lots, les deux poudres ont été laissées reposer pendant 1 h à -5°C, le précipité violet a ensuite été centrifugé, lavé 3 fois avec l'éthanol et 1 fois avec l'éther diéthylique, puis laissé sécher une nuit à l'air libre.

Le lendemain matin, deux belles poudres roses ont été récupérées avec des rendements compris entre 60 et 65 %. La poudre synthétisée à plus haute température semble plus foncée que celle obtenue à 0 °C. Par la suite, les deux lots ont été systématiquement caractérisés du point de vue de leurs propriétés chimiques (ICP, CHNF), thermiques (ATG, ATG-MS, DSC), structurales (DRX), magnétiques (VSM), thermochromes (réflectivité) et de la morphologie des particules (MET, MEB).

A.2.2 Caractérisation des deux lots de poudre

Cette partie est consacrée aux divers protocoles de préparation des échantillons et à l'étude comparative entre les deux lots pour chaque type de caractérisation. Les analyses chimiques élémentaires (ICP, CHNF) ont été employées pour la détermination et la comparaison des compositions chimiques des matériaux. La diffraction de rayons X sur poudre nous a permis de vérifier les phases cristallines des composés. Les propriétés de commutation ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre VSM (Vibrating Sample Magnetometer) et par réflectivité. Les microscopies électroniques en transmission et à balayage nous ont permis de déterminer les morphologies et les tailles des particules synthétisées. Et enfin, les propriétés thermiques de nos composés ainsi que les transitions de phases ont été déterminées par les analyses thermiques (ATG, ATG-MS, DSC). Ces techniques complémentaires sont couramment employées pour la caractérisation des composés à transition de spin. La description des techniques utilisées dans cette thèse pour la caractérisation de

nos composés à transition de spin, dont la préparation des échantillons, est détaillée en **annexes 2 et 3**.

A.2.2.a Analyses chimiques élémentaires

Le changement des paramètres de synthèse (ici la température de réaction) peut avoir un impact sur la composition chimique. Afin de comparer les composés entre eux, et de confirmer la nature chimique des particules, des analyses chimiques élémentaires ont été réalisées. Deux techniques complémentaires ont été utilisées : La spectroscopie à torche plasma (ICP-OES) qui permet de mesurer les taux de fer et de bore et les analyses centésimales pour les taux de C, H et N.

A.2.2.a.i Spectroscopie à torche plasma

La spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif: ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) est une technique très utile, elle nous apporte de nombreuses informations concernant la nature, la pureté et la composition chimique de nos composés permettant ainsi une comparaison fiable de ceux-ci.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la quantification du bore et du fer. Quelques exemples représentatifs sont donnés dans le (**tableau II. 1**).

		% Fe	% B
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$	Théo.	16,0	3,1
MMLE026 (A)	Exp.	14,7	3,4
MMLE027 (B)	Exp.	14,5	3,1

Tableau II. 1: Exemples d'analyses ICP théoriques, calculées en fonction des pesées, et expérimentales pour les deux poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$.

La comparaison des données expérimentales obtenues pour les complexes issus des deux synthèses de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ à 80 °C et 0 °C (poudre A et B) montre globalement un accord de la composition chimique des deux poudres avec les données théoriques calculées sur la base du complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ attendu, avec quelques différences qui peuvent être dues à une faible partie de Fe non dissoute. Ainsi, le pourcentage expérimental en Fe est légèrement inférieur à la valeur théorique attendue pour les deux poudres A et B, tandis que le pourcentage en Bore est supérieur à la valeur théorique uniquement pour la poudre A. On peut donc constater que **la température de synthèse n'a pas d'influence sur la composition chimique des complexes**.

A.2.2.a.ii Analyses centésimales C, H, N

Le (**tableau II. 2**) représente la composition chimique en C, H et N de deux lots des poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ synthétisés à 80 °C et 0 °C respectivement.

		% N	% C	% H
$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$	Théo.	36,1	20,6	2,3
MMLE026 (A)	Exp.	34,3	20,0	2,3
MMLE027 (B)	Exp.	32,4	18,9	2,3

Tableau II. 2: Exemples d'analyses élémentaires théoriques, calculées en fonction des pesées, et expérimentales pour les deux poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$.

Cette technique d'analyse est très fiable surtout pour les nano-objets car plus l'échantillon est finement divisé, plus la réaction de décomposition est facilitée, mais elle présente également certaines limites. Par exemple si l'échantillon reste stable à haute température, la décomposition thermique ne pourra pas se faire ou sera incomplète faussant alors les résultats¹¹. Une autre limite est que certains éléments comme les métaux par exemples ne peuvent pas se transformer en gaz sous l'effet de la chaleur. Par suite nos deux poudres à conversion de spin sont idéales pour ce type d'analyses. Ainsi, ces analyses élémentaires montrent un bon accord entre la composition attendue et la composition réelle des poudres avec peut-être un écart un peu plus important, dans les pourcentages de carbone et d'azote, pour la poudre B. Ces écarts sur les pourcentages massiques obtenus peuvent probablement s'expliquer par une adsorption d'eau par le composé qui pourrait être plus importante pour B que pour A.

Nous constatons donc, que globalement, **la température de synthèse n'a pas d'influence sur la composition chimique des complexes.**

A.2.2.b Mesures des propriétés de commutation par analyses magnétiques et optiques

Les analyses magnétiques et la réflectivité sont deux techniques complémentaires permettant, respectivement, d'effectuer des investigations en volume et en surface du matériau à analyser¹²⁻¹⁴.

A.2.2.b.i Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre VSM

Les composés à base de Fe(II) et de ligand triazole dont le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ possèdent une transition de spin induisant un passage entre un état diamagnétique et un état paramagnétique. Cette transition peut être étudiée par des analyses magnétiques soit à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) ou un Magnétomètre à Echantillon Vibrant VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

Dans le cadre de cette thèse **toutes les mesures magnétiques ont été réalisées grâce à un magnétomètre VSM et toutes dans les mêmes conditions, afin d'avoir une approche comparative,** suivant un protocole expérimental bien défini qu'on va décrire dans le prochain paragraphe.

Comparaison des propriétés magnétiques des deux poudres de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ A et B:

Les propriétés magnétiques des deux échantillons de poudre des deux lots de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été étudiées en mesurant leurs susceptibilités magnétiques $\chi_M T$ en fonction de la température (**figure II.6**). Les deux composés (cyclés avec la même vitesse de balayage en température $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), montrent une CS réversible et une boucle d'hystérésis parfaitement reproductible sur les cycles thermiques successifs.

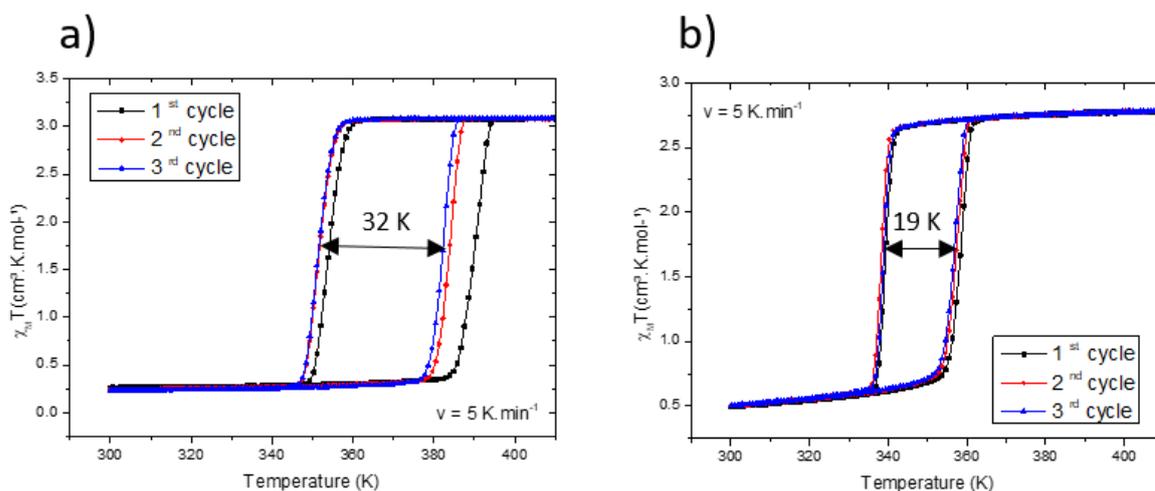


Figure II.6: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, respectivement des poudres A (a) et B (b) du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour le premier lot synthétisé à 80°C (appelée poudre A) (**figure II.6.a**), les courbes $\chi_M T$ en fonction de la température montrent une conversion très abrupte et quasi-complète d'un état diamagnétique majoritairement bas spin (BS) ($\chi_M T = 0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) en dessous de 345 K à un état haut spin (HS) paramagnétique ($\chi_M T = 3,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) au-dessus de 390 K. La valeur de $\chi_M T$ en dessus de 400 K ($3,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) correspond à la valeur attendue pour un cation Fe^{2+} dans l'état HS, en revanche, à basse température la valeur de $\chi_M T$ ($0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) est supérieure à celle attendue pour un ion Fe^{2+} à l'état BS suggérant la présence d'une fraction HS rémanente (env. 8%) ou d'une impureté paramagnétique. **Les températures $T_{1/2\text{up}}$ et $T_{1/2\text{down}}$ sont définies comme étant les températures pour lesquelles les espèces sont 50% LS et 50% HS** et sont mesurées respectivement en mode de chauffage et de refroidissement.

Conformément à ce qui est déjà connu pour ce composé, il a été observé que ce matériau présentait une évolution de son hystérèse en fonction du nombre de cycles thermiques, et les températures de transition pour les trois premiers cycles sont également en parfait accord avec la littérature^{2,3,15}. Ainsi il présente une large hystérèse 37 K pour le premier cycle, puis les valeurs de $T_{1/2\text{up}}$ ainsi que $T_{1/2\text{down}}$ sont progressivement décalées de quelques degrés vers les basses températures en conservant le caractère abrupt des transitions mais diminuant progressivement la largeur de l'hystérèse.

Cependant, les auteurs de la littérature se sont toujours contentés de quelques cycles pour conclure à une stabilisation rapide de l'hystérèse thermique (3 à 5 cycles généralement). Dans le présent travail, nous avons effectué 20 cycles successifs à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ pour la poudre A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. La (**figure II.7**) montre qu'en réalité le système continue d'évoluer sur plusieurs dizaines de cycles.

La stabilisation est observée à partir du **12^{ème} cycle avec $T_{1/2 \text{ up}} = 374 \text{ K}$, $T_{1/2 \text{ down}} = 343 \text{ K}$ et $\Delta T = 31 \text{ K}$** . Il est important de noter aussi, que pour ce système le premier cycle est nettement différent des autres. Cette différence est difficilement explicable à partir des connaissances issue de la littérature, puisque les analyses chimiques effectuées montrent qu'il s'agit bien, systématiquement, du même composé de formulation $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et qu'aucune trace de molécules de solvants, ou autre inclusions n'ont pu être détectées dans la structure cristalline. En revanche, il est probable qu'une certaine quantité d'eau puisse s'adsorber à la surface du matériau. A. Grosjean, dans sa thèse, a proposé une explication à travers une légère modification structurale du composé liée une faible rotation des chaînes autour de l'axe **b** lors du premier cycle. Selon l'historique du matériau, parfois le premier cycle, différent des autres, n'est pas observé.

La poudre correspondant au lot synthétisé à basse température (poudre B) présente un comportement magnétique très différent (**figure II.6.b**). Initialement, autour de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à température ambiante, le produit $\chi_M T$ s'accroît légèrement, puis augmente brutalement à partir de 355 K pour atteindre environ $2,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 400 K lors de l'augmentation de température. Au refroidissement, le phénomène est réversible et le produit $\chi_M T$ diminue très rapidement à partir de 340 K pour se stabiliser à nouveau autour de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à partir de 345 K . Pour ce complexe, contrairement à la poudre A, les cycles thermiques successifs ne modifient que légèrement les températures de transition

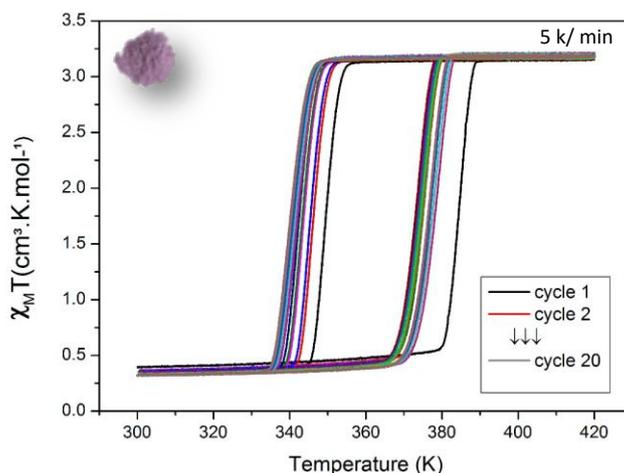


Figure II.7: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, des 20 cycles de la poudre A du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

et la largeur d'hystérèse et, même si ici, aucune différence marquée n'est observée entre le premier et les autres cycles, d'autres échantillons présentent comme pour la poudre A un premier cycle avec une hystérèse significativement plus large.

Ce comportement est, là encore, caractéristique d'une transition de spin abrupte accompagnée d'une hystérèse d'environ 20 K . Cette conversion de spin est moins complète que pour le premier lot, les valeurs de $\chi_M T$ étant plus élevées à basse température et plus basses à haute température. Comme pour le lot précédent, une évolution des températures de transition, bien que moins marquée, est observée conduisant à des valeurs de **$T_{1/2 \text{ up}} = 357 \text{ K}$ et $T_{1/2 \text{ down}} = 338 \text{ K}$ pour les cycles stabilisés correspondant alors à une boucle d'hystérésis de 19 K** . Ces températures beaucoup plus basses pour ce lot de poudre suggèrent un composé différent ou un polymorphe, cependant des comportements similaires avaient été décrits dans la littérature pour ce même composé sans pour autant que les auteurs identifient clairement de différences significatives ni de composition ou hydratation ni de structure cristalline. Il est donc hautement probable que ces deux modes de synthèse différents

conduisent aux composés notés **1a** et **1b** décrits par ces auteurs en 1994 pour les lots obtenus à 80°C et 0°C respectivement¹⁶.

Afin d'évaluer le caractère abrupt de la transition sur la plage de température, nous déterminons les valeurs de ΔT_{60} ,¹⁶ pour lesquelles 60% des ions de fer (II) subissent la transition. Elle est obtenue par le calcul : $\Delta T_{60} = T_{80\%} - T_{20\%}$ (avec $T_{80\%}$: température à 80 % de la transition et $T_{20\%}$: température à 20 % de la transition). Deux valeurs de ΔT_{60} seront ainsi calculées pour le mode de chauffage et pour le mode de refroidissement. Pour la poudre A, les deux valeurs de ($\Delta T_{60\uparrow}$) et ($\Delta T_{60\downarrow}$) sont égales à $6 \pm 0,2$ K, alors que pour la poudre B, elles sont égales à $4 \pm 0,2$ K. On constate que **la transition de la poudre B entre les deux états haut et bas spin est plus abrupte que la poudre A**, ce résultat est étonnant car il est contradictoire avec celui présenté par Kroeber et al pour les composés **1a** et **1b** de [Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄)¹⁶. Le chapitre IV, sera dédié à une étude thermodynamique complète par calorimétrie différentielle effectuée sur les poudres A et B et comparée aux céramiques moléculaires, afin d'apporter une tentative d'explication sur les différents caractères plus ou moins abrupts de la transition.

On peut conclure que les deux poudres A et B de [Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄), présentent toutes les deux, des transitions de spin abruptes accompagnées d'un phénomène hystérétique. En revanche, ces deux poudres ne présentent ni les mêmes températures de transitions, ni les mêmes évolutions des largeurs d'hystérèses et des $T_{1/2}$ up et $T_{1/2}$ down lors du traitement thermique. **La poudre A présente une hystérèse plus large, et des températures de transition plus élevées que la poudre B**, ces résultats s'accordent bien avec les caractéristiques des deux composés **1a** et **1b** de la littérature¹⁶, ce qui n'est pas le cas du caractère de **la transition qui est légèrement plus abrupte pour la poudre B**, contrairement à ce qui est rapporté pour le composé **1b** de transition plus graduelle¹⁶. D'autre part, contrairement à ce qui était déjà connu par la communauté scientifique sur le [Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄), on a montré que **trois cycles ne sont pas suffisants pour la stabilisation du cycle hystérétique, ainsi une douzaine de cycle est indispensable avant la stabilisation**.

Les composés synthétisés ont également été mesurés par réflectivité. Cette technique, permet une analyse en surface des propriétés optiques des composés. Comme une modification des propriétés d'absorption UV-Vis est attendue à la transition de spin, cette analyse est complémentaire de l'étude VSM puisqu'elle permet le suivi de la conversion de spin à la surface du matériau.

A.2.2.b.ii Mesures des propriétés optiques par réflectivité à température variable

Réflectivité à température variable des poudres A et B

Les propriétés thermochromes des deux lots de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) ont systématiquement été mesurées par réflectivité à température variable utilisant de l'azote gazeux issu d'un réservoir d'azote liquide, maintenu à la température voulue par une résistance chauffante. Un **protocole de mesure identique** a été établi pour obtenir des résultats comparables. Une quantité suffisante de poudre homogène est placée dans une nacelle en verre de sorte que le fond de celle-ci soit entièrement tapissé. Cette nacelle est ensuite positionnée au bout de la canne dans laquelle se situe la fibre optique. Etant donné que nos composés sont bas spin à température ambiante, les mesures ont été réalisées sur une première montée en température jusqu'à 420 K, pour observer le changement de couleur et déterminer les températures $T_{1/2}$, suivie de 3 cycles en température entre 420 K et 290 K. Trois cycles ont été réalisés afin d'évaluer l'évolution du comportement de chacune des poudres et le système est redescendu à température ambiante en fin de mesure. Les courbes de réflectivité azote pour les deux lots du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sont présentées sur la **(figure II.8)**. Les mesures ont été faites à la même vitesse de balayage que le VSM à 5 K.min⁻¹

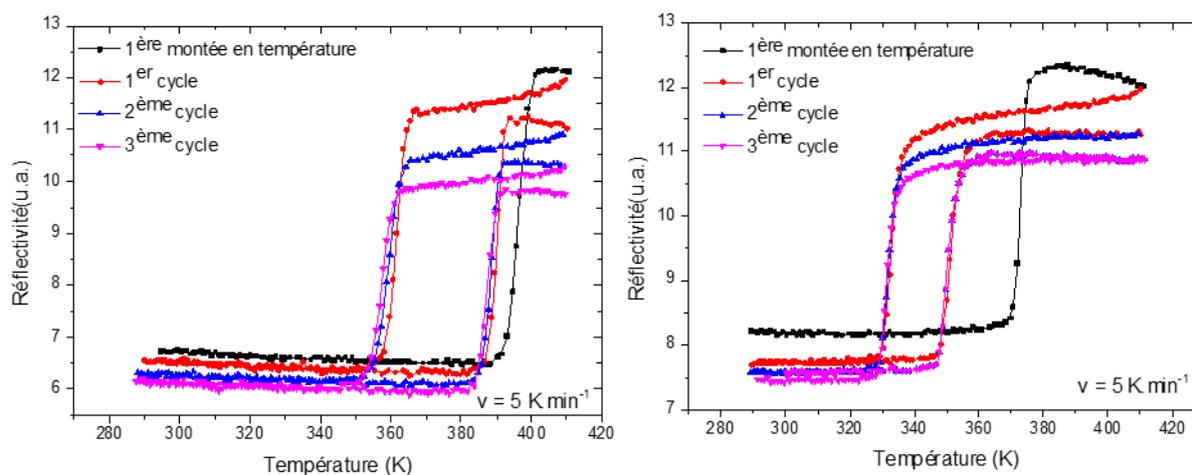


Figure II.8: Suivi du signal de réflectivité optique en fonction de la température des lots A (gauche) et B (droite) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les courbes obtenues présentent la variation de la réflectivité en fonction de la température, elles traduisent le thermochromisme du composé lié au phénomène de transition de spin. L'allure des courbes et les températures de transition ainsi que les largeurs d'hystérèse sont très similaires à celles obtenues par VSM, avec **une nette évolution de la ligne de base**, surtout pour la poudre B. On remarque aussi une grande différence entre la première montée en température et les cycles suivants, pour les deux composés A et B. L'échantillon B mesuré ici a été utilisé par la suite pour réaliser les mesures magnétiques, ce qui explique l'absence du premier cycle pour la poudre B lors des mesures VSM.

Pour la poudre A (à gauche), le troisième cycle, présente une **hystérèse de 33 K de large, avec $T_{1/2\text{ up}} = 387\text{ K}$ et $T_{1/2\text{ down}} = 354\text{ K}$** , il ne semble pas totalement stabilisé, des cycles supplémentaires seraient nécessaires pour le valider.

Pour le composé B (à droite), la différence de ligne de base entre le premier et les autres cycles est plus prononcée, et les températures de transition semblent se stabiliser dès le deuxième cycle avec une **hystérèse de 19 K de large pour le cycle stabilisé, $T_{1/2\text{ up}} = 351\text{ K}$ et $T_{1/2\text{ down}} = 332\text{ K}$** .

Le **tableau 3** montre une comparaison des températures de transition et des largeurs d'hystérèses des composés A et B par les deux techniques réflectivité azote et VSM.

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	VSM			Réflectivité azote		
	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	ΔT	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	ΔT
MMLE026 A	350 K	382 K	32 K	354 K	387 K	33 K
Mmle027 B	338 K	357 K	19 K	332 K	351 K	19 K

Tableau II. 3: Températures caractéristiques et largeurs d'hystérèses mesurés sur le troisième cycle à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, mesurées respectivement, par VSM et réflectivité azote pour chacune des deux poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

L'allure des courbes obtenues par les deux techniques de mesures sont identiques. Le (**tableau II. 3**) montre que le VSM et la réflectivité donnent les mêmes largeurs d'hystérèse avec une légère différence, de 4 à 6 K, des températures de transition. Ces différences restent raisonnables compte tenu de la différence des méthodes de caractérisation employées et n'ont pas d'influence sur le raisonnement. Nous retrouvons en effet la même tendance entre les matériaux, que ce soit par réflectivité ou par mesures magnétiques. En revanche, les principales différences sont les suivantes: la **stabilisation de la largeur d'hystérèse est plus rapide** et la **transition est plus abrupte en réflectivité**, cela peut être expliqué par la différence de nature de mesure entre les deux techniques. La réflectivité permet uniquement une analyse de surface des propriétés optiques des composés, alors que les mesures VSM sondent l'ensemble de l'échantillon. Ainsi, si des effets de surfaces sont présents, ceux-ci seront très majoritairement détectés par réflectivité alors que les mesures VSM seront plus sensibles aux effets de gradient de température. On remarque, par ailleurs, que la **variation de la ligne de base est plus importante en réflectivité surtout pour les premiers cycles**, le signe potentiel d'une réorganisation de l'échantillon à la surface.

Afin de mieux expliquer la différence des propriétés de commutation entre les deux lots de poudres de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) de même composition chimique (validée par ICP et C, H, N, F), une caractérisation structurale par la diffraction des rayons X, a été indispensable. Les morphologies (forme/taille) des particules ont été analysées également, par microscopie électronique en transmission et à balayage.

A.2.2.c Mesures des propriétés structurales par microscopies électroniques et diffraction des rayons X

A.2.2.c.i Microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB)

Les protocoles utilisés et la préparation des échantillons pour le MET et le MEB sont détaillées en annexe 2.

Le MET apporte des informations 2D sur l'échantillon observé, afin de déterminer avec plus de précision les morphologies des particules et pour avoir des idées sur le relief, nous avons couplé les informations du microscope électronique en transmission avec des analyses MEB.

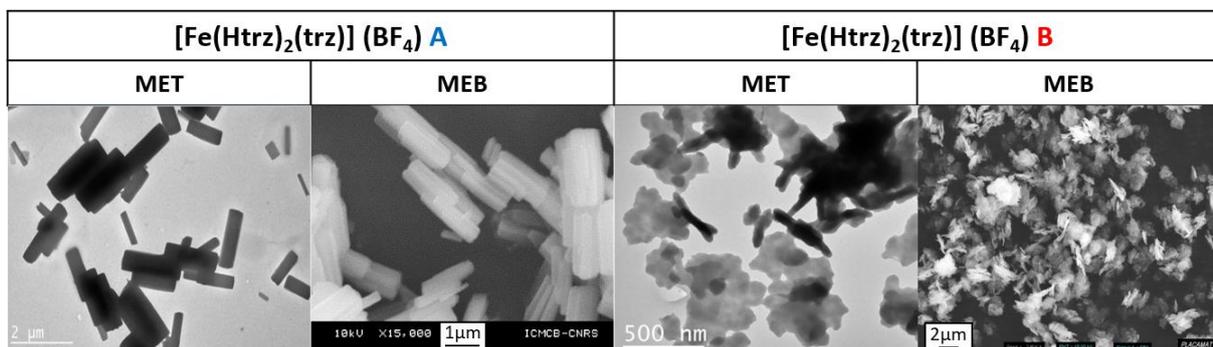


Figure II.9: Clichés MET (à gauche) et MEB (à droite) des poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).

La **figure II.9** regroupe les clichés obtenus en MET et MEB pour les deux lots de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4). Concernant l'échantillon synthétisé à 80 °C (A) les clichés MET montrent des particules bien cristallisées formées d'un ou de plusieurs bâtonnets, de tailles comprises entre 0,5 et 2 μm , il est difficile, cependant, de bien les identifier séparément. **Le cliché MEB apporte des données supplémentaires comme l'état de surface des particules, le relief et la forme**, par exemple on peut remarquer que chaque bâtonnet observé sur la figure du MET est en réalité une superposition de

plusieurs bâtonnets, de tailles différentes. D'autre part, pour le composé B, les figures de MET montrent des agrégats de particules de plus petite taille ($< 250 \text{ nm}$), les images MEB révèle que ces agrégats sont constitués de particules de formes irrégulières, présentant une surface bien lisse et de qualité cristalline qui semble inférieure à celle du composé précédent. Pour vérifier cette observation, et obtenir des informations sur la structure cristalline de ces échantillons, l'ensemble des poudres obtenues ont été analysés par diffraction des rayons X.

A.2.2.c.ii Mesures des propriétés structurales par diffraction de rayons X sur poudre

L'objectif de cette étude par diffraction est à la fois de préciser la phase cristalline résultante de la synthèse d'un même composé le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, à deux températures différentes (80°C et 0°C), de vérifier la pureté cristalline des échantillons obtenus et d'obtenir des informations microstructurales à l'échelle des domaines cohérents. Un des objectifs est d'expliquer les différences observées au niveau des propriétés de commutation, d'étudier les relations structures/propriétés, les transitions de phase de l'échelle moléculaire (structure, empilement cristallin) à l'échelle microstructurale (taille des domaines cohérents, défauts cristallin). Ce dernier aspect peut, parfois, être mis en relation avec la taille des particules issues de l'analyse en microscopie électronique.

Il est important de ne pas confondre taille des domaines cohérents (ou cristallites) avec la taille des particules de la poudre. La taille d'un domaine cohérent est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Et par suite, une particule peut contenir un ou plusieurs domaines cohérents.

A.2.2.d Etude structurale du composé A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$

L'affinement Rietveld du composé A est présenté dans la **figure II.12**. Il révèle un composé bien cristallisé correspondant à la phase (Pnma orthorhombique) (**figure II.11.a,b,c**), déjà publié dans la littérature⁸⁸ (Rwp = 0,10, Rp = 0,07, Rbragg = 0,07) et à la phase **1a** décrite, en 1994, par Kröber et al.³ Ainsi, les centres métalliques de Fe(II) sont alignés le long de l'axe *b* et sont reliés entre eux par les ligands de Htrz et trz⁻ conduisant à des chaînes infinies de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^-$ le long de cet axe et la structure est complétée par l'anion BF_4^- (se situant dans les cavités formées par trois chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$), qui vient équilibrer les charges permettant d'aboutir à la formule générale $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ (**figure II.10.a,b,c**).

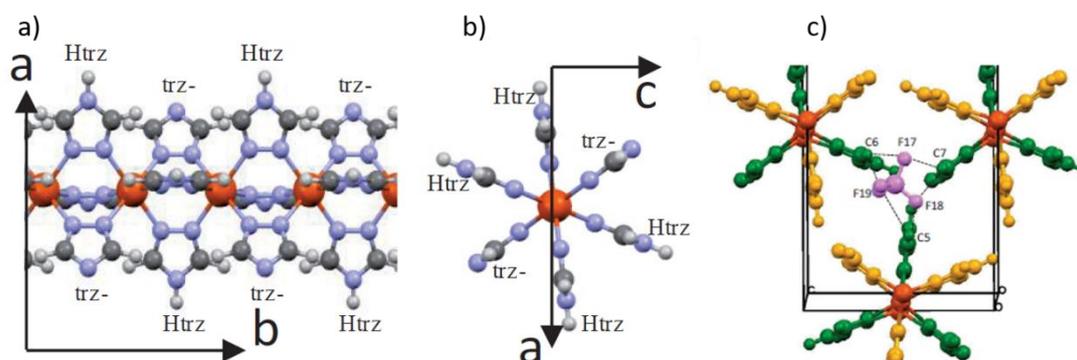


Figure II.10: Représentation d'une chaîne de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ le long de l'axe *b* (a) et perpendiculaire à cet axe (b), ainsi que les interactions, de type liaison hydrogène, entre les chaînes et le contre anion BF_4^- (violet) (c) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ ⁸.

Il est indispensable de mentionner que pour cette famille des matériaux moléculaires à transition de spin, le paramètre de maille correspondant à l'axe des chaînes reflète directement l'état de spin du matériau (axe b pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, dont le groupe d'espace et l'arrangement cristallin sont conservés quel que soit l'état de spin) (figure II.11.a, b, c). Rappelons que la variation de volume de la maille des matériaux à transition de spin dépasse rarement les 5%²⁴. Or, dans le cas de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, la variation du volume de la maille entre les états BS et HS atteint une valeur colossale de 10,4%.

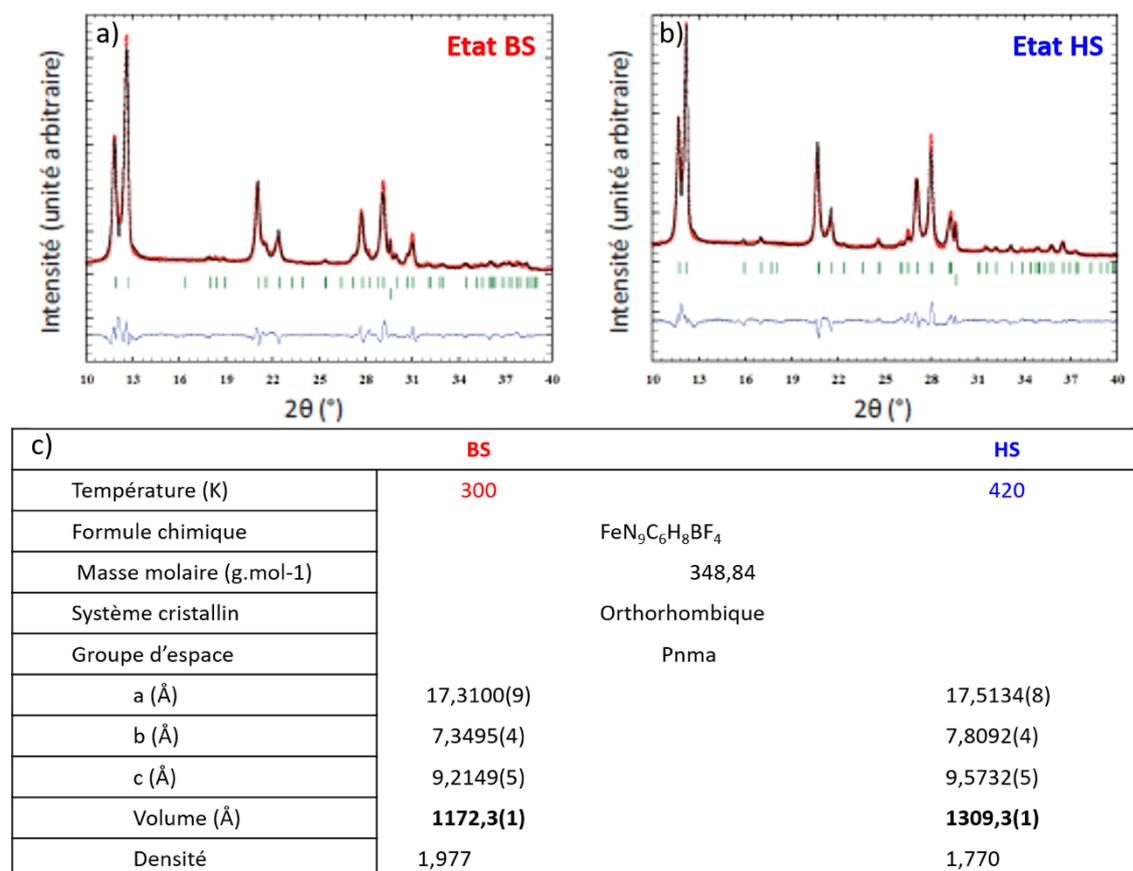


Figure II.11: Diffractogrammes expérimentaux (cercles rouges) et calculés (ligne noire) et différence (ligne bleue) dans les états BS à 300 K (a) et HS à 420 K (b) avec en traits verts les positions des pics de Bragg et les données cristallographiques des états BS et HS (c) du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ⁸.

A.2.2.e Aspect microstructural

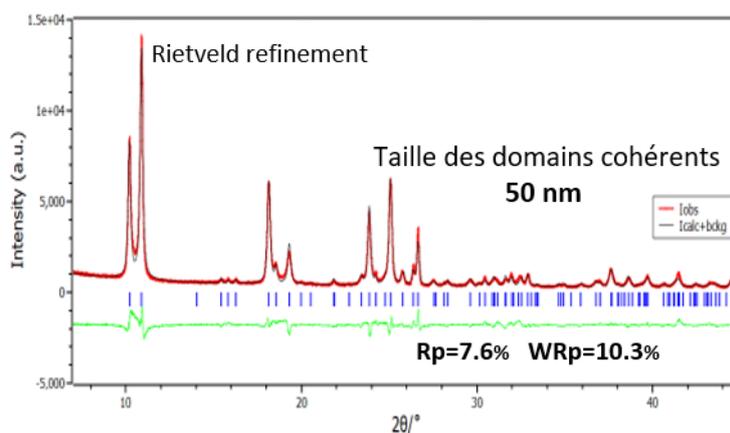


Figure II.12: Diffractogramme expérimental de la poudre A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'état BS enregistré à température ambiante (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne verte) affiné avec le logiciel Jana2006, avec en trait bleus les positions des pics de Bragg.

Il est connu que, sur la base des largeurs des pics de Bragg d'un diffractogramme de poudre, il est possible d'extraire les paramètres microstructuraux tels que les micro-contraintes structurales et les tailles de domaines cohérents. Les micro-contraintes (ou micro-déformations) représentent la variation locale des paramètres de maille et peuvent être la conséquence de la présence de défauts structuraux au sein d'un cristal (lacunes, sites interstitiels, dislocations, etc.). Tandis que la taille des domaines cohérents (ou domaines cristallins) correspond à la taille des cristallites, c'est à dire des monocristaux constituant l'échantillon polycristallin (particule). Ainsi une particule, d'apparence isolée, pourra être constituée de plusieurs cristallites.

En revenant sur l'affinement Rietveld du composé A (**figure II.12**), après la soustraction de l'élargissement d'origine instrumentale, la contribution de l'échantillon à l'élargissement du pic peut être estimée à une taille de domaine cohérent moyenne d'environ 50 nm (diamètre moyen du domaine dans l'hypothèse Isotrope), avec des microdéformations d'env. $20 \cdot 10^{-4}$ (l'ordre de grandeur de ce qu'il est habituellement trouvé dans les matériaux polycristallins²⁵). Le diagramme de rayons X a été affiné en ajoutant un modèle anisotrope pour l'élargissement Lorentzien des pics de diffraction, **ainsi, la morphologie des domaines cohérents a pu être évaluée et présente un fort allongement le long de l'axe b correspondant à la direction de la chaîne** (260 nm dans la direction **b** et 35 nm dans les directions **a** et **c**). Ces observations sont en accord avec la morphologie en bâtonnets observée au microscope électronique et corrobore les résultats précédemment rapportés sur le même composé à l'exception de la taille moyenne des domaines cohérents qui apparaît plus petite dans notre cas, probablement en raison de la procédure de synthèse²⁶.

A.2.2.f Evolution de la structure au cours de cyclage autour de la transition de spin thermique

Afin d'approfondir la caractérisation du comportement structural, on se propose ici de mener une étude bi-structurale autour de la transition de spin. On entend par bi-structurale une comparaison des propriétés structurales avant et après plusieurs cycles de transition thermique.

A.2.2.f.i Protocole et résultats expérimentaux

Un échantillon neuf (n'ayant subi aucun traitement thermique) du composé A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, a été utilisé. Un capillaire a été préparé à partir de cet échantillon et passé à la diffraction des rayons

X, dans un diffractomètre à géométrie capillaire de transmission équipé d'un miroir Goebel (Source de rayons X : Cu-K α $_{1/2}$, Détecteur : X'Celerator).

La première acquisition du diffractogramme du composé a été réalisée à 293 K sur un domaine angulaire de 8° à 40° (2 θ) avec une vitesse de scan de 1,2° par minute. Un cycle de transition est alors imposé au matériau par chauffage à 420 K puis refroidissement jusqu'au retour à température ambiante. Une seconde acquisition est réalisée après 20 cycles de transition de spin.

Les deux diffractogrammes ont ensuite été traités suivant la procédure Rietveld correspondant à la structure du composé dans l'état bas spin. Ceci permet de comparer **les évolutions structurales et microstructurales du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ avant et après cyclage.**

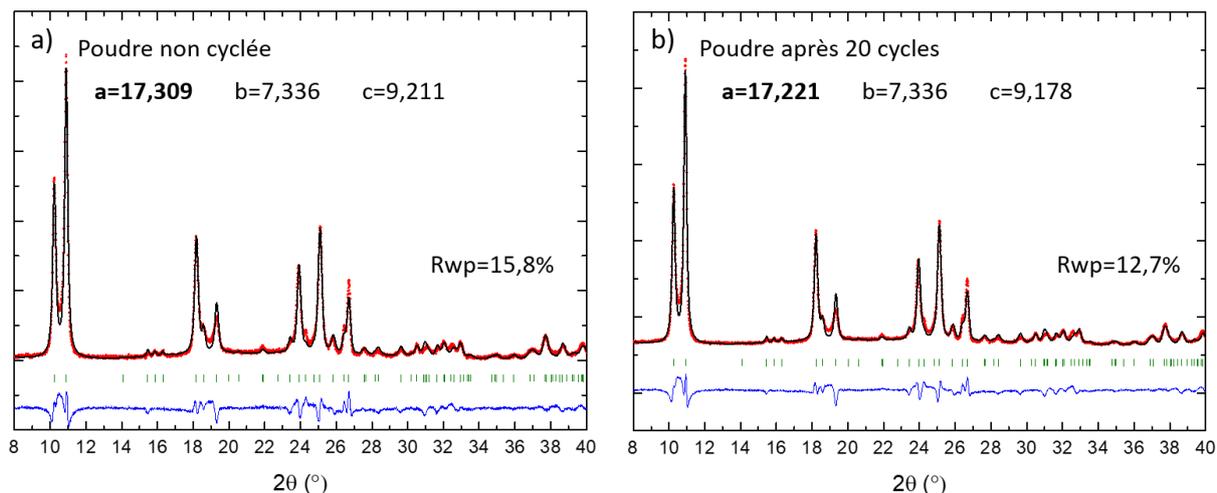


Figure 11.13: Diffractogrammes expérimentaux de la poudre A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans l'état BS enregistré à température ambiante (cercles rouges), calculés (ligne noire) et différence (ligne verte) affiné avec le logiciel Jana2006, avec en trait bleus les positions des pics de Bragg, avant (a) et après 20 cycles de chauffage et de refroidissement (b).

La **figure 11.13** présente l'affinement Rietveld de la poudre A avant et après les cycles thermiques. Rappelons que ce matériau possède l'avantage de présenter des relations directes entre les paramètres de maille cristalline et certaines caractéristiques de l'arrangement cristallin, la simple étude de ces paramètres peut donc être riche d'enseignement.

Les résultats montrent que le paramètre b, correspondant à l'élongation/contraction des chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ et le paramètre de maille c, traduisant directement la distance d'interaction inter-chaînes d_1 (direction selon laquelle les chaînes sont fortement liées les unes aux autres, *via* des liaisons hydrogène et/ou les possibilités de réarrangements structuraux sont donc très limitées (**figure 11.14.a,b**)), ces deux paramètres b et c restent quasi inchangé avant et après cyclage.

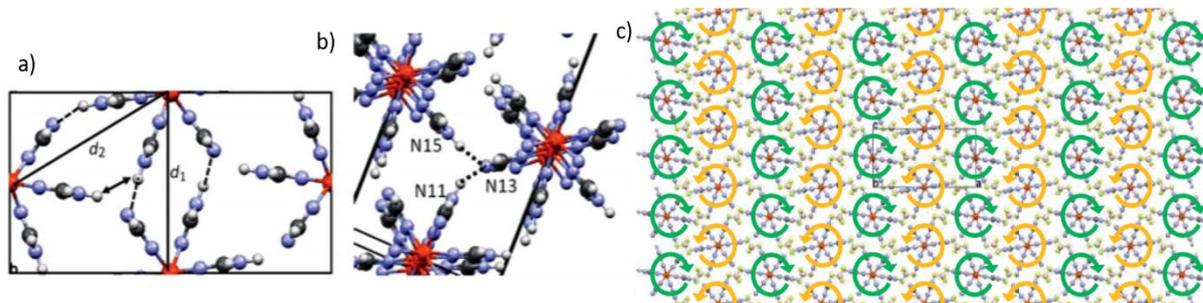


Figure 11.14: Représentation des interactions directes entre les chaînes de la poudre A de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ montrant (a) et (b) les liaisons hydrogène entre trz et Htrz, les distances inter chaînes Fe-Fe d_1 (bleue) et d_2 (rouge) résultant des liaisons

hydrogène (lignes pointillées) et la répulsion entre atomes d'hydrogène (flèche) et (c) la rotation des chaînes au sein de l'empilement cristallin lors du passage de l'état bas spin à haut spin⁸.

En revanche, le paramètre a qui dépend très majoritairement de l'évolution de la distance d'interaction inter-chaînes d_2 (suivant cette direction, les chaînes sont liées par des liaisons hydrogène mais d'une façon autorisant plus facilement les réarrangements structuraux que suivant la direction d_1 (**figure II.14.a, b**), ce paramètre a et par suite la distance entre les chaînes suivant la direction d_2 diminuent significativement après le cycle thermique. Cette distance passe de 17,31 Å à 17,22 Å. L'évolution forte de ce paramètre indique un réarrangement structural après cyclage lié à une légère rotation des chaînes autour de l'axe b (**figure II.14.c**). Ce résultat est à mettre en relation avec l'évolution des cycles d'hystérèses au cours de différents cycles thermiques. La modification des températures de transition est donc très probablement liée à ce réarrangement structural subtil. Ces observations sont en parfait accord avec les résultats présentés auparavant par Arnaud Grosjean dans sa thèse^{8,26}, indiquant que le même phénomène est observé quelque soient les conditions de synthèse. On pourra noter que, comme pour les résultats magnétiques, **une dizaine de cycles thermiques au moins sont indispensables pour atteindre des caractéristiques structurales véritablement stabilisées**.

Par ailleurs, bien que dans notre cas les tailles moyennes de domaines cohérents soient inférieures à celles rapportées par A. Grosjean, une évolution similaire des tailles de domaines cohérents a été observée. En effet, si la taille des cristallites dans la direction a/c change peu et reste de l'ordre de 30 nm, le long de l'axe b (axe des chaînes) cette valeur passe de 230 nm avant cyclage à 110 nm après, soit une réduction de moitié (**figure II.15**).

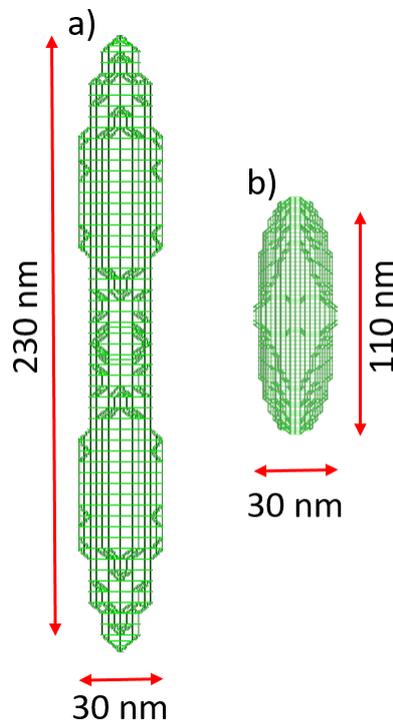


Figure II.15 : Aperçu de la taille des domaines cohérents (a) avant cyclage thermique et (b) après 20 cycles thermiques.

La modification structurale semble alors s'accompagner également d'une certaine « fatigue » microstructurale.

On peut donc conclure que lors de la transition du matériau, sous l'effet de la température, au cours d'un cycle de transition BS->HS puis HS->BS les chaînes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ subissent une légère rotation jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre au bout d'une dizaine de cycle au moins. Cette variation structurale entraîne une modification de la microstructure par une réduction de la taille des domaines cohérents le long de l'axe des chaînes. Ces deux modifications, à deux échelles différentes, peuvent expliquer la variation des caractéristiques de conversion de spin observées au cours des différents cycles.

A.2.2.g Etude structurale du composé B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Les différentes techniques d'analyse précédentes ont montré que le composé B (synthétisé à 0°C) correspondait à la forme **1b** du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Cette seconde forme a souvent été présentée dans la littérature comme une variation microstructurale de la forme **1a**, c'est-à-dire présentant la même structure cristalline mais une cristallinité moindre (réduction des tailles de domaines cohérent par exemple). Cependant, une tentative d'affinement du diagramme de poudre correspondant à partir de la structure cristalline connue (Pnma orthorhombique) n'est pas satisfaisante. La **figure II.16** montre une superposition du diffractogramme de la poudre B avec celui calculé à partir de la structure cristalline de l'autre échantillon avec comme seule variable d'ajustement la microstructure du second composé. On voit tout d'abord clairement que les poudres A et B peuvent être différenciées assez facilement, vers 11°, A présente un doublet tandis que B présente un seul pic. Cependant, il doit être mentionné que cette vue peut être floue à l'échelle nanométrique avec un élargissement des pics qui peut conduire à la fusion du doublet en A en un singulet large épaulé. D'autres différences apparaissent également autour de 25° avec plusieurs pics pour A et d'autres moins nombreux et plus larges pour B. Même si les tailles des cristallites sont beaucoup plus petit en B, les différences dans les diffractogrammes ne peuvent s'expliquer uniquement par l'élargissement des pics, car leurs positions sont également sensiblement différentes.

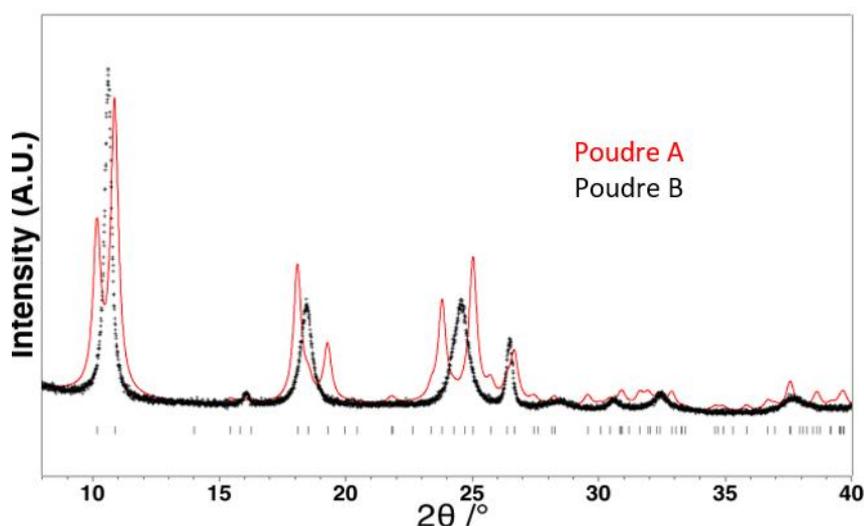


Figure II.16: Superposition des diffractogrammes expérimentaux des deux poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Le résultat obtenu montre donc, que les structures ne correspondent pas et qu'un meilleur ajustement nécessite à minima une forte variation d'un ou plusieurs paramètres de maille. Cette observation suggère que la différence de comportement entre les deux échantillons, jusque-là non élucidée, semble liée à **une modification de la structure plutôt qu'à la présence d'eau dans l'échantillon**

comme cela avait été suggéré. Il n'est pas exclu, cependant que la présence d'eau influence la cristallisation de ces échantillons. Le composé B serait donc un polymorphe du composé A, nous proposons donc pour les différencier plus clairement de les nommer $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -I et -II pour les polymorphes obtenus à haute (A) et basse (B) températures respectivement plutôt que **1a** et **1b** qui laisse une ambiguïté sur la nature de la différence entre les deux échantillons.

Pour aller plus loin, nous avons tenté d'évaluer les modifications de paramètres de maille associées à ce polymorphisme. Une première hypothèse, obtenue par un simple affinement de profil par la méthode de Le Bail nous a permis d'obtenir une maille orthorhombique (Pnma), pour le polymorphe II avec les paramètres de maille suivants : $a = 16,691(4) \text{ \AA}$, $b = 7,338(1) \text{ \AA}$ et $c = 9,482(3) \text{ \AA}$ (avec $V = 1161,3(5) \text{ \AA}^3$). Quelques conclusions peuvent être tirées: i) les résultats de l'affinement sont assez bons pour faire confiance à cette phase orthorhombique ou à une phase monoclinique associée avec un angle β proche de 90° , ii) les paramètres de maille trouvés sont **significativement différents de ceux du polymorphe I**, en particulier concernant les paramètres **a** et **c**, en gardant à l'esprit que les deux structures sont affinées dans l'état bas spin, et iii) le paramètre **b** reste presque inchangé suggérant une structure cristalline similaire avec des chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ situées le long de l'axe **b**. Toutes ces observations valident l'hypothèse proposée au début de ce paragraphe, que la différence entre les deux formes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ **n'est pas uniquement due à une microstructure différente, mais correspond à une modification de la structure cristalline** clairement révélée par des différences significatives des paramètres a et c. Ces deux formes sont donc **des polymorphes structuraux**.

Par chance, la synthèse d'un composé isostructural de la même famille dans lequel l'anion BF_4^- a été remplacé par PF_6^- , de bonne qualité cristalline nous a aidé à proposer une hypothèse structurale pour ce polymorphe-II.

A.2.2.g.i Résolution structurale du complexe parent $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$

Afin de résoudre la structure du polymorphe II, l'étude cristallographique du complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ a été utile. Ce dérivé a été synthétisé par Marlène Palluel. C'est une synthèse directe qui consiste d'abord en un échange d'anions entre le SO_4^{2-} du sel FeSO_4 et le PF_6^- du KPF_6 pour donner le $\text{Fe}(\text{PF}_6)_2$ (en solution) suivi par sa réaction avec le ligand triazole. Et la réaction donne une poudre blanche de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, dont les propriétés magnétiques sont présentés dans la **figure II.17**.

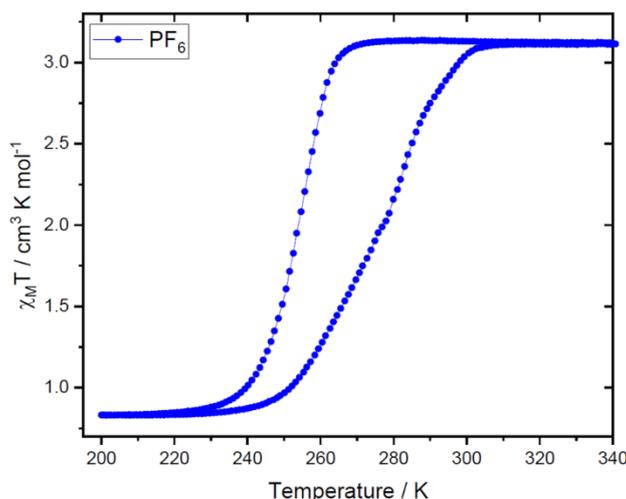


Figure II.17: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ a des propriétés magnétiques tout à fait différentes des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Il est haut spin à température ambiante et bas spin à des températures inférieures à 220 K. La transition entre les deux états bas et haut spin est graduelle avec une hystérèse asymétrique, avec $T_{1/2 \text{ up}}$ de 280 K et $T_{1/2 \text{ down}}$ de 250 K.

La **figure II.18** montre la superposition des trois diffractogrammes des polymorphes I et II et du dérivé PF_6^- respectivement.

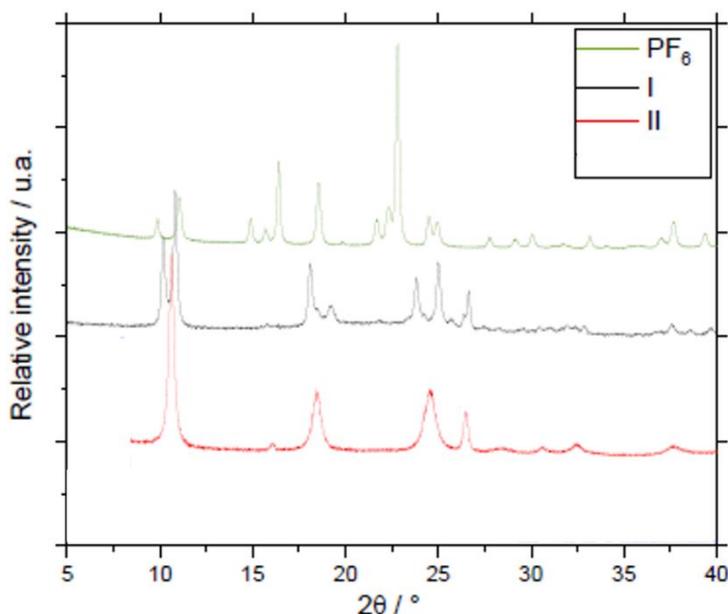


Figure II.18: Diffractogrammes des rayons x sur poudre des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ dans l'état BS.

La comparaison des diffractogrammes des deux polymorphes I et II a été déjà rapportée dans le paragraphe précédent. Le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ présente également un doublet autour de 11° , similaire à celui du polymorphe I et plusieurs pics entre 15° et 25° . Les paramètres de maille de ce dernier ont été déterminé en utilisant le Logiciel DICVOL06²⁷, puis affinés dans le groupe d'espace Pnma orthorhombique donnant: $a = 15,947(5) \text{ \AA}$, $b = 7,929(3) \text{ \AA}$ et $c = 10,777(3) \text{ \AA}$ (avec $V = 1362,7(7) \text{ \AA}^3$). Le dérivé PF_6^- (dans son état haut spin) présente donc une structure cristalline similaire à celle du polymorphe I avec le même groupe d'espace malgré les différences significatives dans leurs diffractogrammes. En se basant sur ces similitudes, la structure cristalline du polymorphe I⁸, a été utilisée comme point de départ pour résoudre celle de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$.

La structure cristalline a été affinée à l'aide d'un modèle similaire à celui du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, en remplaçant l'anion BF_4^- par le PF_6^- . Les trois hétérocycles de triazoles ont été définis comme des blocs rigides à 120° les uns des autres, les plans des cycles étant parallèles à l'axe b. L'ensemble a été laissé libre de se déplacer et de tourner autour de l'axe b. L'anion PF_6^- repose sur un plan miroir perpendiculaire à l'axe b et n'est libre de se déplacer que dans ce plan ou de tourner autour de la liaison P-F parallèlement à l'axe b.

La **figure II.19** montre une très bonne concordance entre les diffractogrammes (mesuré de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$) et calculé à partir de l'hypothèse structurale ainsi affinée avec des facteurs R_p et R_{wp} tout à fait acceptables pour des matériaux moléculaires. Cette structure correspond bien à l'état

HS de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_6)$ puisque la distance moyenne Fe–N est affinée à 2,217 (10) Å, une valeur supérieure à celle du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -I (1,962(15) Å à température ambiante) (**Tableau 4**).

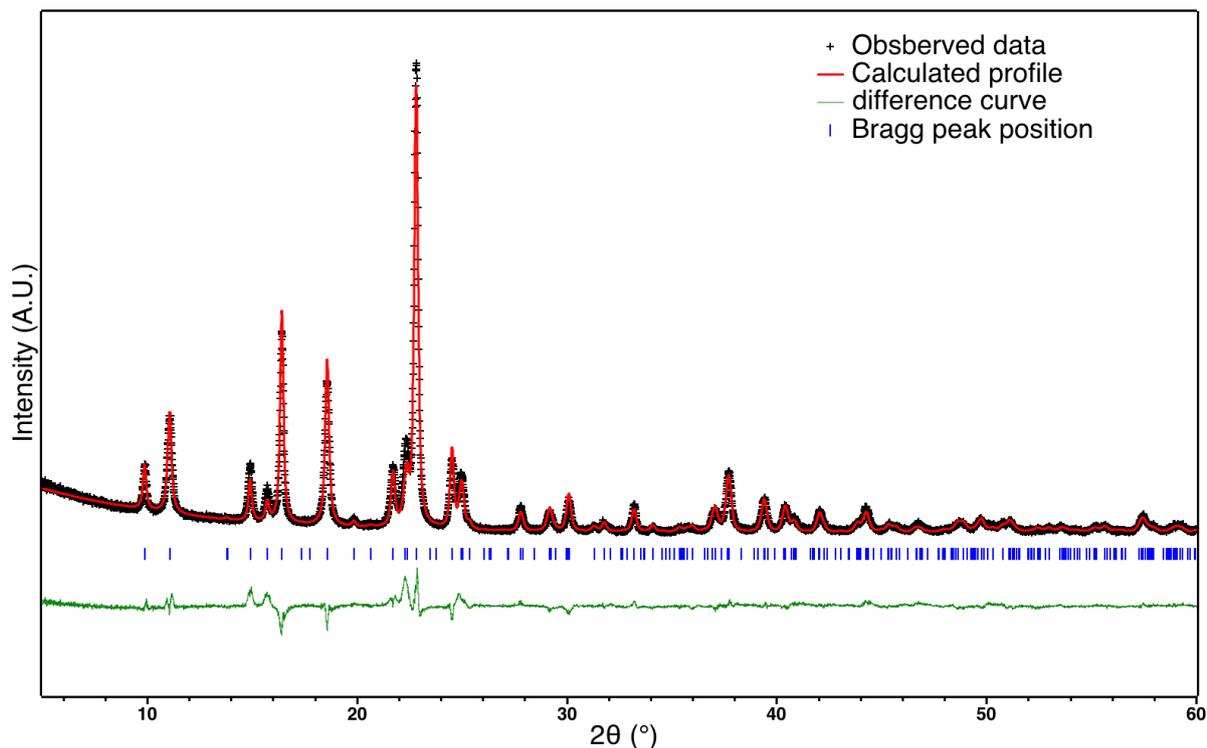


Figure 11.19: Diffractogramme expérimental de la poudre de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ dans l'état HS enregistré à température ambiante (croix noires), calculés (ligne rouge) et différence (ligne verte) affiné avec le logiciel Jana2006, avec en trait bleus les positions des pics de Bragg ($R_p = 0,059$; $R_{wp} = 0,079$, $\chi^2 = 4,5$).

Cet affinement permet la visualisation de l'empilement cristallin des chaînes polymériques du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$. Concernant les ligands triazoles, la **figure 11.20** montre clairement l'alignement du ligand de triazole déprotoné le long de l'axe cristallographique **a**. Cet alignement constitue une différence notable avec le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -I. En effet, pour ce dernier, le triazole déprotoné était localisé à $-50,7^\circ$ de l'axe **a**. Cette forte rotation provoque une modification de l'interaction entre les chaînes, quatre interactions pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ contre six pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Par conséquent, **cette rotation pourrait expliquer la forte variation des paramètres a et c dans le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$** . En effet, malgré l'introduction d'un anion plus gros (PF_6^-) entre les chaînes, le paramètre **a** est beaucoup plus petit pour le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, la diminution du paramètre **a** et l'augmentation du paramètre **c** pourraient donc être directement liées à la modification de l'orientation des chaînes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ autour de l'axe **b**. De telles modifications structurales pourraient également contribuer à la modification des propriétés magnétiques entre ces deux composés (**figure 11.17**).

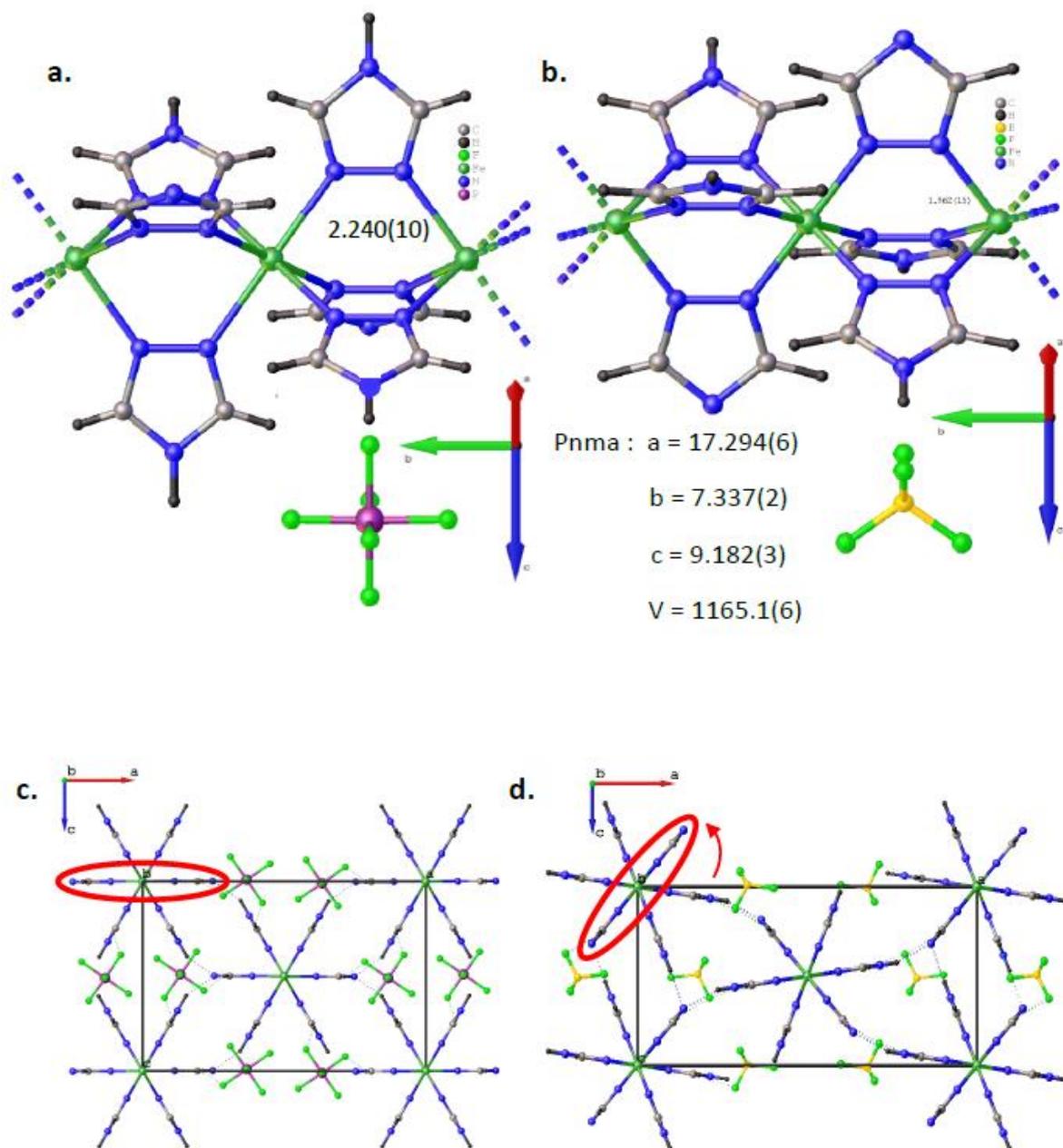


Figure II.20: Vue partielle des chaînes polymériques le long de l'axe b de (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{-I}$. Vue selon l'axe b des chaînes polymériques de (c) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$ et (d) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)\text{-I}$. Les cercles rouges et la flèche mettent en évidence la modification de l'orientation des chaînes $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$ et notamment du ligand triazole déprotoné autour de l'axe b .

A.2.2.g.ii Hypothèse structurale du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Nous disposons maintenant de trois composés quasi isostructuraux dont la structure cristalline est maintenant connue pour deux d'entre eux. Afin d'avoir une vue d'ensemble, nous avons rassemblé les paramètres de maille de l'ensemble des trois composés dans le **tableau 3**.

Composés (état de spin) / paramètres magnétiques et de maille	I (BS)	II (BS)	PF ₆ ⁻ (HS)
Structure	Pnma	Pnma	Pnma
a (Å)	17.294(6)	16.691(4)	15.947(5)
b (Å)	7.337(2)	7.338(1)	7.929(2)
c (Å)	9.182(3)	9.482(3)	10.777(3)
V (Å ³)	1165.1(6)	1161.3(5)	1362.7(7)
d _{Fe-N} (Å)	1.962(15)	1.962(9)	2.217(10)
T _{1/2↑} (K)	376	354	278
T _{1/2↓} (K)	345	340	255
ΔT	31	14	23

Tableau 3: Paramètres de maille et propriétés de commutation des polymorphes [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆), I et II de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).

La résolution de la structure du [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) a ouvert une nouvelle perspective pour la résolution de la structure du [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) -II. En effet, l'affinement des paramètres de maille de ce dernier, conduit à une tendance similaire à celle de [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) avec une diminution du paramètre **a** et une augmentation de **c** par rapport au polymorphe I. **La différence structurale entre les deux polymorphes de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) est donc très probablement liée à une réorientation des chaînes [Fe(Htrz)₂(trz)]⁺ autour de l'axe b.** En se basant sur ces hypothèses, un modèle structural similaire à celui utilisé pour le [Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆) a été adopté pour réaliser un affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X du polymorphe II. Les résultats illustrés sur la **figure II.21** montrent une concordance satisfaisante entre le modèle présenté sur la **figure II.22** et les données observées.

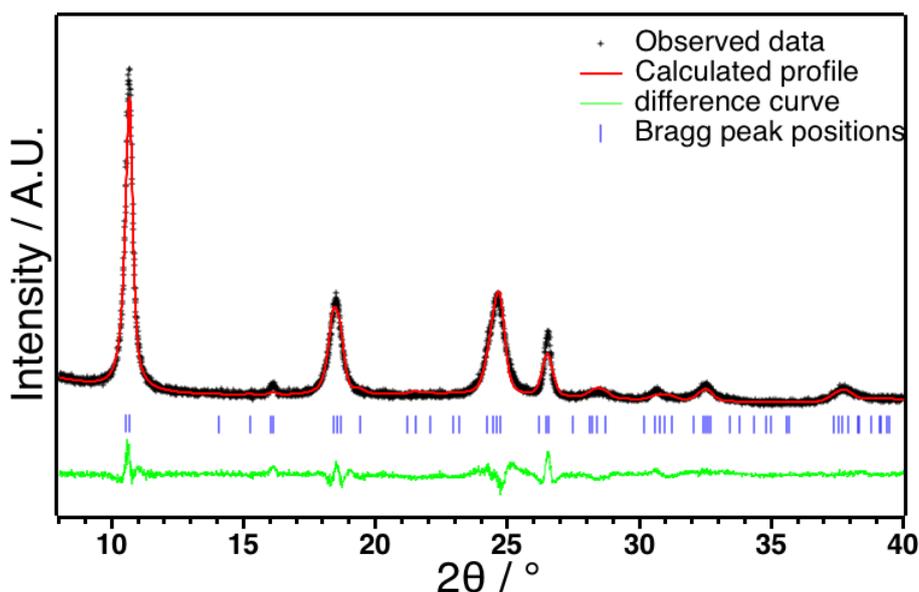


Figure II.21: Diffractogramme expérimental de la poudre du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ à l'état BS (croix noires), calculé (ligne rouge) et différence (ligne verte) affiné avec le logiciel Jana2006, avec en trait bleus les positions des pics de Bragg ($R_p = 0,067$; $R_{wp} = 0,087$).

Compte tenu de la qualité moyenne du diffractogramme liée à l'élargissement des pics et du fait que l'ajustement est satisfaisant mais pas parfait, nous devons considérer la structure cristalline obtenue pour le polymorphe II seulement comme une simple hypothèse. Néanmoins, compte tenu des similitudes avec le dérivé PF_6^- concernant les variations des paramètres de maille **a** et **c** ainsi que les intensités de pics relativement bien reproduites, **la véritable structure cristalline doit être proche de celle-ci**. Selon ce modèle, le triazole déprotoné est situé à $55,4^\circ$ de l'axe **a** correspondant à une « orientation » des chaînes différente de $106,1^\circ$ autour de l'axe **b** par rapport au polymorphe I, (**figure II.20 et II.22**). Cette « réorientation » peut également s'expliquer par une rotation de 180° de l'anion BF_4^- accompagnée d'une légère rotation de 5° des chaînes. Il est à noter que cette modification structurale peut également être considérée comme une différence de position du ligand triazole déprotoné entre I et II, **il est alors possible que la structure cristalline de II se compose de triazoles déprotonés à différentes positions conduisant à une structure plus ou moins désordonnée** expliquant peut-être la diminution significative de la taille des domaines cohérents pour le polymorphe II.

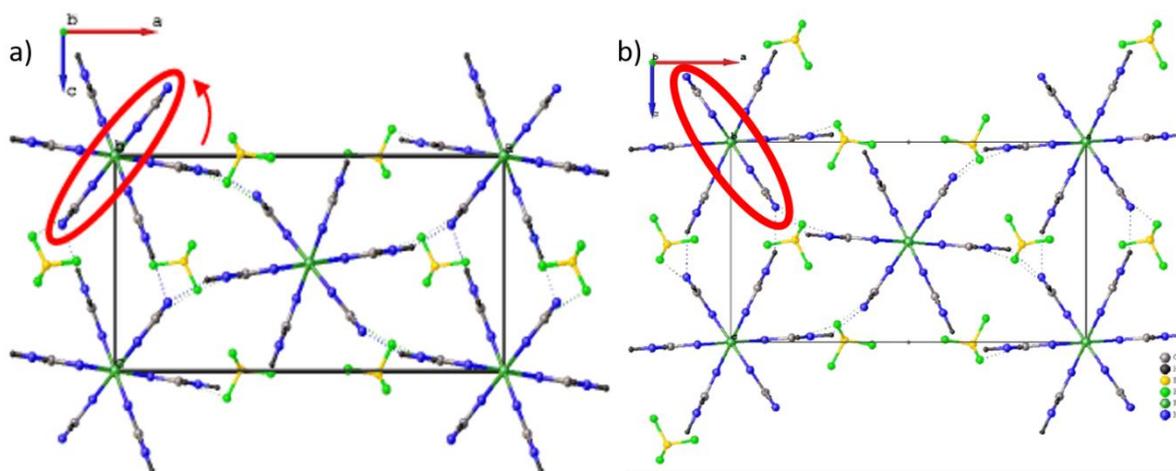


Figure II.22: Vue selon l'axe **b** des chaînes polymériques de (a) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -I et (b) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ -II. Les cercles rouges représentent le ligand triazole déprotoné.

Cette étude cristallographique globale a apporté des informations importantes sur le polymorphisme de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre sont proches et les paramètres de mailles de ces deux polymorphes I et II sont quasi identiques, alors que le paramètre (b) ne change pas de I à II, le paramètre (a) diminue et c augmente d'environ 0,4 à 0,5 Å chacun. Cela a une forte répercussion sur l'interprétation des données lors de l'étude de l'effet du broyage²⁸ ou des conditions de synthèse²⁹ ou encore lors de l'optimisation des conditions de frittage ou de l'analyse des céramiques obtenues (but principal de cette thèse). Dans plusieurs cas, **la modification des propriétés de commutation ne provient pas seulement des effets de mise en forme et de microstructure, mais, en réalité, principalement du polymorphisme**. Il est à noter que l'effet de réduction de taille sur le diffractogramme du polymorphe I ne peut pas conduire à un singulet bien résolu à 10,6 ° comme en pour le polymorphe II mais plutôt à un pic à large épau. Le même commentaire peut être fait pour les pics autour de 18 °. L'extraction des paramètres de maille permet donc de différencier les deux phases et conduire à des relations structures-propriétés plus fiables.

Nous avons donc définitivement montré que **les deux formes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont structurellement différentes et correspondent donc à de vrais polymorphes** plutôt qu'à une simple variation de propriétés microstructurales. De plus, la structure cristalline possible du polymorphe II a été proposée et par conséquent les différences de l'empilement cristallin entre les deux polymorphes sont mises en évidence. Ceci a été obtenu à l'aide d'un affinement de **la structure du complexe parent $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, également résolu pour la première fois**.

A.2.2.h Mesures des propriétés thermiques ATG et DSC des polymorphes I et II.

Le frittage par Cool – SPS fait appel à deux paramètres essentiels, la température et la pression. Il est donc indispensable avant de procéder au frittage SPS des poudres correspondant aux deux polymorphes I et II d'établir si possible les diagrammes complets pression/température. En effet, comme nous l'avons vu précédemment le composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ existe (au moins) sous deux formes cristallines différentes, se trouve soit dans l'état HS soit dans l'état BS en fonction de la température et/ou de la pression avec dans chaque cas des conséquences sur les propriétés structurales, magnétiques, optiques, mécaniques, ... A ceci s'ajoute bien sur les limites de stabilité pour lesquelles des phénomènes de décomposition peuvent survenir. Si le comportement sous pression est plus difficile à étudier, l'effet de la température sur ces composés est facilement accessible via l'analyse thermique classique regroupant, par exemple, l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou encore la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). A minima, ces analyses permettent d'encadrer les températures auxquelles les expériences de frittage par SPS seront réalisées même s'il est possible, en général, d'aller au-delà de ces températures car la technique SPS est connue pour accroître les domaines de stabilité. Au-delà, des températures de dégradation, l'analyse thermique apporte des informations précieuses sur les taux de solvatation/hydratation, les signatures de transition de phases, ou encore parfois l'accès aux variations d'enthalpie et d'entropie.

Ces informations peuvent être ensuite utilisées comme paramètres de modèles théoriques nous permettant de mieux comprendre le comportement de ces matériaux ainsi que les éventuelles modifications apportées par leur mise en forme, notamment concernant la notion de coopérativité.

A.2.2.d.i Analyses thermogravimétriques ATG/ ATG-MS

Les analyses thermogravimétriques ATG, ont été effectuées à l'ICMCB sur une thermobalance symétrique SETARAM TAG 24 qui permet de mesurer la perte de masse en fonction de la température. Ainsi, 5 à 10 mg de chaque polymorphe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont été placés respectivement dans l'enceinte, pendant 3 heures sous flux d'argon, suivi d'une montée en température à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 600°C pour le polymorphe I et 800°C pour le polymorphe II. Les échantillons sont laissés 1h à cette température avant retour à température ambiante avec la même vitesse $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Des mesures d'ATG-MS complémentaires ont été effectuées sur ces mêmes composés par la même thermobalance couplée à un spectromètre de masse quadripolaire PFEIFFER OMNISTAR permettant l'analyse des effluents gazeux s'échappant tout au long du processus jusqu'à la décomposition des composés. Les résultats de ces différentes analyses sont représentés dans la (figure II.23).

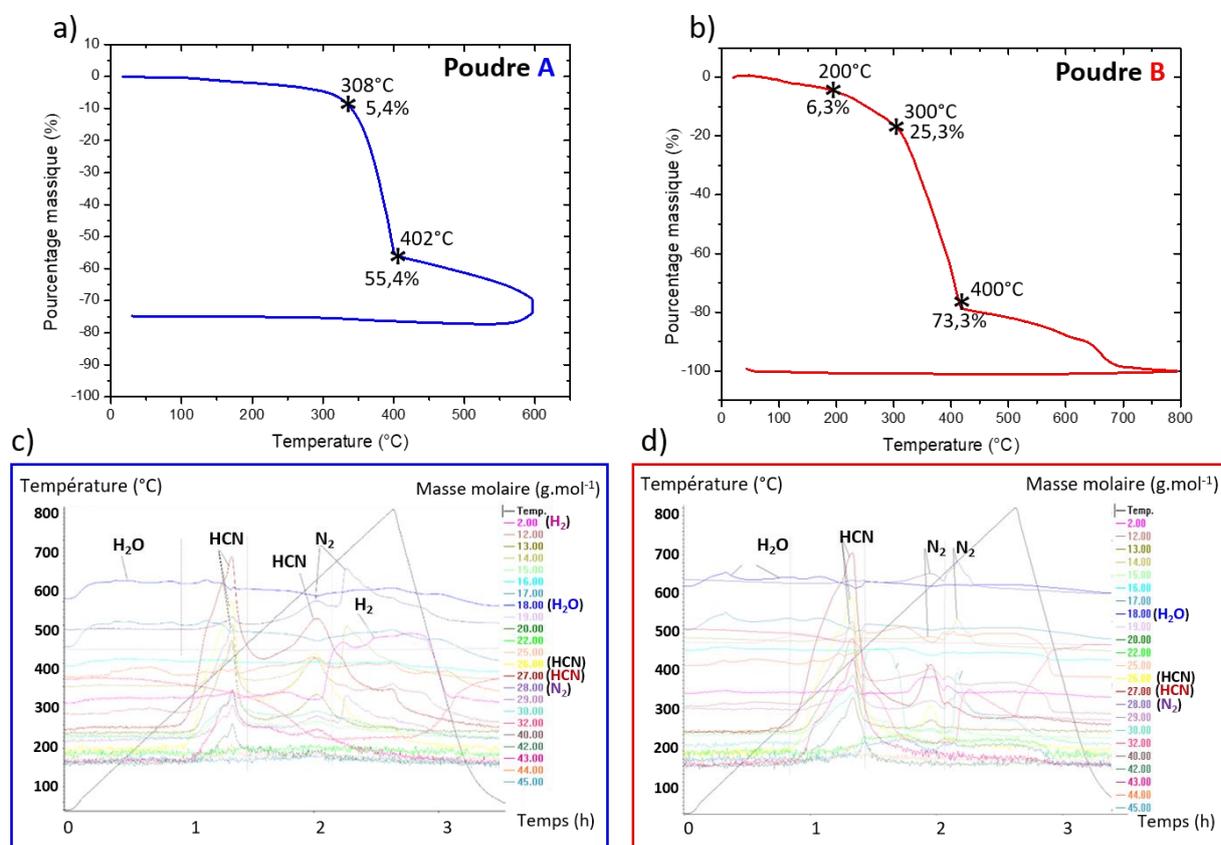


Figure II.23 : Analyse thermogravimétrique effectuée sur le polymorphe I (a, c) et le polymorphe II (b, d) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

La (figure II. 23. a) présente la perte de masse exprimée en variation du pourcentage massique du polymorphe I (poudre A) en fonction de la température. On remarque que polymorphe I commence à perdre très progressivement un peu de masse à partir d'une température légèrement inférieure à 100°C pour atteindre -4% à 300°C . Au-delà, le composé perd rapidement plus de la moitié de sa masse jusqu'à -55,4% à 402°C . A plus haute température la perte de masse est significative mais moins rapide. Après avoir été maintenu à 600°C pendant 1h et refroidi à température ambiante, ce composé a perdu env. 75 % de sa masse.

Trois phases apparaissent donc clairement au cours de ce traitement thermique, i) la première phase (-4% entre 100 et 300 °C) correspond vraisemblablement à une perte de molécule d'eau d'adsorption l'ensemble représentant une masse $<$ à 1 molécule d'eau par molécule de complexe. ii) La forte perte de masse entre 300 et 400 °C correspond à la décomposition du complexe probablement en HCN (**figure II. 23. c**). iii) Enfin les produits de décomposition se dégradent à leur tour.

Concernant le polymorphe II (**figure II. 23. a**), il commence à perdre aussi en masse un peu avant 100 °C, mais en quantité probablement plus importante que le polymorphe I pour atteindre -6% à 200 °C. Au-delà, le composé perd le quart de sa masse jusqu'à -25,3% à 300 °C, puis la perte se poursuit et le produit perd rapidement environ le trois quart de sa masse jusqu'à -73,3% à 400 °C. A plus haute température la perte de masse est significative mais moins rapide. Une fois la température de chauffage atteint 800 °C et refroidi à température ambiante, ce composé a perdu la totalité de sa masse.

Quatre phases apparaissent donc clairement au cours de ce traitement thermique, i) la première phase (-6% entre 100 et 300 °C) correspond vraisemblablement à une perte de molécule d'eau d'adsorption (**figure II. 23. d**) l'ensemble représentant une masse légèrement supérieure à 1 molécule d'eau par molécule de complexe. ii) La perte de masse entre 200 et 300 °C correspond à la décomposition du complexe probablement en HCN (**figure II. 23. d**). iii) La décomposition du matériau se poursuit plus rapidement, accompagnée d'un dégagement de N_2 et de NO_x entre 300 et 400 °C. iv) Enfin les produits de décomposition se dégradent à leur tour.

Les analyses thermogravimétriques montrent donc que le polymorphe I reste stable à plus haute température que le polymorphe II, il ne perd que presque 4% de sa masse jusqu'à 300°C correspondant à une désorption d'eau, le polymorphe II commence à se dégrader dès 200°C après, également, une phase de perte d'eau. Il semble également que le polymorphe II retienne une quantité d'eau plus importante que le polymorphe I. Cette observation est en accord avec le léger écart de composition mesuré lors des analyses élémentaires. Ces informations seront essentielles pour l'optimisation des conditions de frittage par Cool SPS pour élaborer les céramiques moléculaires par la suite.

A.2.2.d.i Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique permettant de déterminer les échanges de chaleur ayant lieu lors des transitions de phase d'un composé en fonction de la température. En effet, elle consiste à mesurer les flux de chaleur qu'il faut apporter à la cellule contenant l'échantillon afin de la maintenir à la même température que la cellule de référence, les anomalies sont des signatures d'événements divers au niveau de l'échantillon (réaction chimique, fusion/cristallisation, décomposition ou transition de phases, ...). Lorsque l'analyse est pratiquée en dehors des plages de température de fusion ou de décomposition, des transitions de phase solide/solide peuvent être détectées. Lors des transitions de phase du premier ordre, ces anomalies se traduisent par l'apparition de pics dont on peut extraire les températures et les enthalpies de transition en normalisant tout d'abord les données expérimentales par la vitesse de chauffe pour obtenir le C_p global (échantillon + environnement), puis en estimant la variation de C_p de l'échantillon par rapport à la variation de C_p normal en dehors de toute transition. En première approximation on peut extraire cette variation de C_p (ΔC_p) en estimant la ligne de base contenant la contribution normale de l'échantillon et de son environnement. La variation de C_p (ΔC_p) est donc nulle sauf en cas de transition de phase de l'échantillon. Le pic obtenu correspond à la variation de C_p lié à la transition de phase de l'échantillon.

Préparation des échantillons et résultats obtenus:

Entre 10 et 15 mg de poudre, de chacun des polymorphes I et II ont été placés dans une capsule en aluminium sertie. Cette dernière a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il n'y ait pas eu une perte de masse. La mesure a été menée, sous atmosphère d'hélium, entre 300 et 420 K à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de pouvoir les comparer aux mesures magnétiques effectuées à la même vitesse de balayage. L'appareil a été calibré au préalable en utilisant deux étalons (l'eau et l'indium pour la température et l'indium pour le flux de chaleur) analysés avec la même vitesse de balayage de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans la **(figure II.24)**.

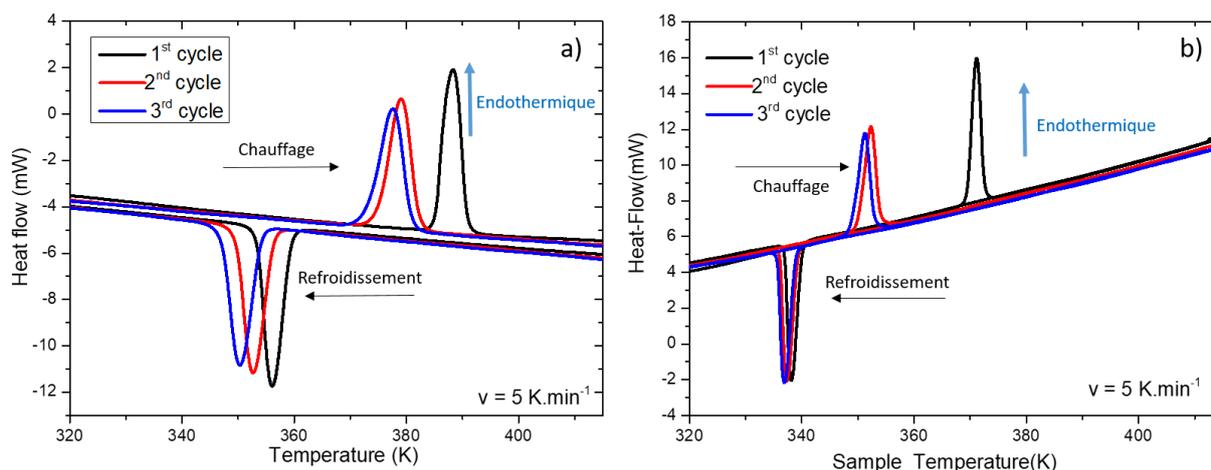


Figure II.24: Analyse calorimétrique différentielle (DSC) brut effectuée sur les deux polymorphes I (a) et II (b) respectivement.

La **(figure II.24)** montre les analyses DSC brutes (trois cycles thermiques) des deux polymorphes I (a) et II (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Elle présente la variation du flux de chaleur en milliwatts en fonction de la température. Les thermogrammes pour les deux polymorphes présentent deux pics pour chaque cycle, un dans le sens exothermique (la transition haut spin \rightarrow bas spin) au refroidissement et un dans le sens endothermique (la transition bas spin \rightarrow haut spin) lors du chauffage, caractérisant les transitions entre les deux états bas et haut spin.

Afin d'extraire les grandeurs thermodynamiques (ΔH et ΔS) et les températures de transition $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$, un traitement des données est indispensable.

La première étape consiste à estimer et retirer la ligne de base, puis la seconde à calculer la variation de capacité calorifique molaire (ΔC_p) à partir du flux de chaleur corrigé de la ligne de base (F), de la masse de l'échantillon (m), de sa masse molaire (M) et de la vitesse de chauffage (v) **(figure II.25)**.

$$\Delta C_{p(J.K^{-1}.mol^{-1})} = \frac{F_{(J.s^{-1})}}{1000} \times \frac{M_{(g.mol^{-1})}}{m_{(g)} \times v_{(K.s^{-1})}}$$

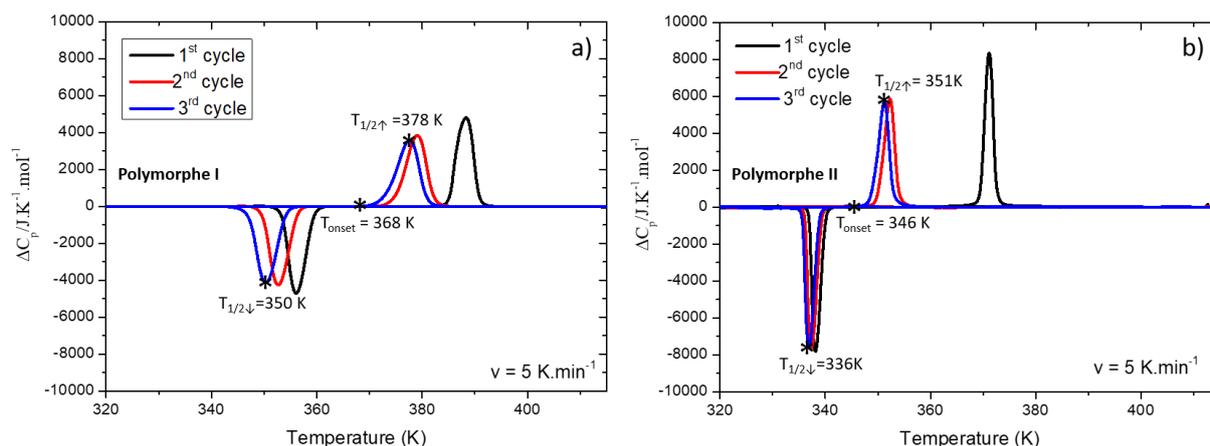


Figure II.25: Variation de la capacité calorifique molaire (ΔC_p) en fonction de la température des deux polymorphes I (a) et II (b) respectivement

La (figure II.25) présente la variation de la capacité calorifique molaire (ΔC_p) en fonction de la température des trois cycles thermiques des deux polymorphes I (a) et II (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Afin d'identifier clairement les processus exothermiques et endothermiques, la variation de C_p des processus exothermiques a été volontairement représentée négativement. En général, d'un point de vue thermodynamique, seule la température de début d'évènement (température onset) a une signification pour les transitions du premier ordre, dont les nôtres, car elle est indépendante de la vitesse de chauffage, à l'inverse de la température du pic. Pour la comparaison avec la conversion de spin, la température « onset » correspond à la température de début de transition (difficile à évaluer précisément sur les courbes de magnétisme). Le $T_{1/2}$ n'est pas directement accessible en DSC : il faut intégrer le pic pour tracer la proportion de composé ayant subi la transition et prendre la température correspondant à 50 % de conversion (en supposant la transition complète ce qui n'est pas toujours le cas). On pourra alors remarquer que cette température est souvent proche de la température du sommet du pic obtenu par DSC et que les **températures des sommets de pics correspondent donc assez bien avec les $T_{1/2}$ observés par mesures magnétiques et par réflectivité d'azote (tableau II.5)**. Ces corrélations entre le sommet de pic et les températures de transitions $T_{1/2}$ ont déjà été reportées dans la littérature³⁰. Les températures de début d'évènement et de sommet de pics sont respectivement, 368 K et 378 K pour la transition BS vers HS du troisième cycle pour le polymorphe I et 346 K et 351 K pour le polymorphe II. Les valeurs lors du refroidissement, les températures de début d'évènement et de sommet de pics sont respectivement, 357 K et 350 K pour le polymorphe I et 343 K et 336 K pour le polymorphe II (tableau II.4).

$[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$	$T_{1/2\downarrow}$	$T_{1/2\uparrow}$	ΔH_{\downarrow} (Kj. mol ⁻¹)	ΔH_{\uparrow} (Kj. mol ⁻¹)	ΔS_{\downarrow} (j.K ¹ .mol ⁻¹)	ΔS_{\uparrow} (j.K ¹ .mol ⁻¹)	ΔT
MMLE026 (I)	350 K	378 K	-22.5	22.4	64.2	59.2K	28K
Mmle027 (II)	336 K	351 K	-16.2	16.8	46.8	43.7K	15K

Tableau II. 4: Températures caractéristiques, largeurs d'hystérèses, ainsi que les valeurs de ΔH_{\uparrow} , ΔH_{\downarrow} , ΔS_{\uparrow} et ΔS_{\downarrow} mesurées sur le troisième cycle à $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement pour les deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Les valeurs des variations enthalpie ΔH et des variations entropie ΔS associées à la transition de spin ont été estimés en prenant une ligne de base sans considérer un saut de C_p au moment de la transition. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le (**tableau II.4**). **Les valeurs absolues de variation d'enthalpie dans les deux sens de variations de température sont très proches ce qui montre la bonne réversibilité de la transition.** En effet, si les transitions sont complètes dans les deux sens les valeurs de ΔH en mode chauffage et refroidissement doivent être en première approximation exactement l'opposée l'une de l'autre. Les valeurs de ΔS en revanche sont estimées à partir de la valeur apparente de la température de transition. Comme le système présente une hystérèse significative les valeurs obtenues lors du chauffage et du refroidissement sont nécessairement différentes et ne font qu'encadrer la valeur réelle de ΔS qui reste inaccessible à la mesure. Ces valeurs de variables thermodynamiques sont légèrement inférieures à celles rapportées dans la littérature^{3,31} pour le complexe **1a** de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ correspondant au polymorphe I.

Les valeurs de variation d'enthalpie associées à la transition de spin pour les deux polymorphes sont très différentes entre elles, le polymorphe II présentant un ΔH inférieur de près de 30% à celui du polymorphe I. Cette différence ne peut s'expliquer à elle seule par une différence de proportion de composé subissant la transition de spin qui, d'après les mesures magnétiques peut être estimée à 15% (la transition du polymorphe II étant moins complète que celle du polymorphe I). L'écart de variation d'enthalpie observé semble donc **confirmer la différence structurale entre les deux composés**, appuyant ainsi l'hypothèse du polymorphisme.

La **figure II.25** montre clairement la différence du premier cycle des autres pour les deux polymorphes, il semble aussi que **le polymorphe II « stabilise » plus vite** en accord avec les mesures magnétiques. Il est clair qu'une analyse plus approfondie est nécessaire pour bien comprendre les différences observées en calorimétrie différentielle à balayage entre ces deux polymorphes. Cette analyse détaillée sera présentée aux chapitre IV dans lequel une étude comparative entre les différents polymorphes et les céramiques obtenues sera présentée. Les résultats seront alors couplés à des ajustements des données expérimentales avec des modèles théoriques intégrant la notion de coopérativité.

Comme présenté dans les paragraphes précédents, les trois techniques de mesure ont donné des températures de transition et des largeurs d'hystérèse très semblables mais avec parfois quelques kelvins de différence. Le tableau II.5 rassemble les résultats obtenus par ces différentes techniques de mesure.

[Fe(Htrz) ₂ (trz)] (BF ₄)	VSM			Réflectivité azote			Calorimétrie (DSC)		
	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT	T _{1/2} ↓	T _{1/2} ↑	ΔT
<i>MMLE026 (I)</i>	350 K	382 K	32 K	354 K	387 K	33 K	350K	378K	28K
<i>Mmle027 (II)</i>	338 K	357 K	19 K	332 K	351 K	19 K	336K	351K	15K

Tableau II. 5: Températures caractéristiques et largeurs d'hystérèses mesurés sur le troisième cycle stabilisé à 5K.min⁻¹, mesurées respectivement, par VSM, réflectivité azote et DSC pour chacune des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Il est important de noter, néanmoins que les températures mesurées peuvent présenter des différences significatives. Les différences les plus importantes semblent ici venir des mesures de réflectivité qui, contrairement aux deux autres techniques d'analyse, ne sonde que la surface de l'échantillon. Ces différences peuvent être dues à plusieurs raisons telles que les **protocoles de mesure différents, les grandeurs mesurées par les trois techniques ne sont pas les mêmes** (la mesure magnétique sonde un état de spin, tandis que la réflectivité mesure l'absorption optique d'un composé, et la calorimétrie quantifie un échange d'énergie), les environnements de travail ne sont pas les mêmes, (sous azote pour le VSM et la réflectivité et sous hélium pour le DSC qui conduit à une meilleure conductivité thermique) et finalement la quantité de matière n'est pas forcément la même, ce qui peut créer des différences supplémentaires comme des gradients de températures plus importants dans l'une ou l'autre des techniques de mesure.

Ces observations démontrent qu'il est nécessaire d'être extrêmement prudent lorsque les propriétés de composés sont comparées à l'aide de techniques d'analyse différentes, surtout lorsque de petites variations sont commentées. L'utilisation d'une technique de mesure unique ne garantit pas non plus une reproductibilité sans faille si les conditions expérimentales ne sont pas parfaitement connues (masse de l'échantillon, histoire de l'échantillon, ...), en effet on notera dans notre cas que l'évolution de l'échantillon après plusieurs cycles de transition de spin, nécessite d'atteindre le comportement « stabilisé » avant toute comparaison de ces propriétés.

A.2.2.i Conclusion partielle

Dans cette partie, les différents procédés de synthèse de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ décrits dans la littérature ont été présentés. La méthode de synthèse directe, présentée pour la première fois dans la thèse de Nathalie Daro, est apparue la mieux adaptée à notre étude pour la reproductibilité des caractéristiques des poudres obtenues même transposée à une plus large échelle. Dix grammes de chaque composé ont pu être systématiquement préparés tout en conservant toutes les propriétés recherchées.

Par ailleurs, deux polymorphes aux morphologies et propriétés physiques très différentes ont pu être obtenus de façon reproductible par une simple modification de la température de synthèse. L'étude structurale approfondie de ces composés a permis de mettre en évidence **que le composé 1b est bien un polymorphe dont on a proposé une hypothèse de structure** et ceci explique en partie la différence des comportements magnétiques et thermiques des deux poudres A et B. Les deux formes du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ seront donc systématiquement appelées par la suite polymorphe I et II afin de bien clarifier la nature de la différence entre ces deux formes. Il est ainsi probable que **l'ensemble des différents modes de synthèse rencontrés dans la littérature conduise à des variations polymorphiques du type de I et II.**

Finalement, la comparaison des propriétés de commutation de chacune des deux poudres de départ par les trois méthodes présentées dans cette thèse, le magnétisme VSM, la réflectivité azote et la calorimétrie, montre des légères variations de températures de transition d'une méthode à l'autre. Ces différences de températures sont raisonnables et habituelles mais nécessite une certaine prudence lors de la comparaison de comportements de composés à conversion de spin. Par ailleurs nous avons montré que composé le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ nécessite un nombre de cycles thermiques important (probablement >10) avant la stabilisation de ces caractéristiques de conversion de spin, il convient donc là encore d'être prudent, ce dernier point apportant sûrement une explication au différentes valeurs de températures de transition trouvées dans la littérature pour un même composé.

Ainsi, il conviendra de réaliser un nombre de cycles suffisant avant toute comparaison de propriétés pour ces composés, **le nombre de cycle à effectuer pouvant être dépendant de la technique utilisée.**

L'ensemble de ces précautions est donc indispensable à prendre en considération avant d'étudier l'effet du frittage sur ces composés. Pour cette raison, au chapitre IV, nous présenterons une étude comparative détaillée des céramiques moléculaires obtenues avec les poudres dont elles sont issues en nous focalisant sur une seule technique d'analyse, la calorimétrie différentielle à balayage. Bien sûr, un nombre suffisant de cycles thermiques sera alors envisagé.

Comme indiqué au début de ce paragraphe, en plus de la température, **la pression** est un paramètre connu pour avoir une influence importante³²⁻³⁹ parfois irréversible^{40,41} sur le phénomène de conversion de spin et qui n'a pas encore été abordé ici. En vue de l'étude du frittage de ces poudres par Cool SPS (T, P), une étude préalable de l'effet de pression sur ces deux polymorphes I et II est également indispensable. Obtenir, notamment, le diagramme de phase complet (pression/température) serait un avantage indéniable. La dernière partie de ce chapitre est donc dédié à cet aspect.

B Etude de la conversion de spin sur poudre polycristalline induite par la pression

B.1 Contexte et objectif

Au même titre que la température, la pression est une variable thermodynamique capable d'influencer les propriétés d'un système comme par exemple changer l'état de la matière dans lequel il se trouve. Les matériaux à conversion de spin (CS) sont connus pour être **très sensibles à la variation de la pression externe** en raison de la grande différence de volume existante entre leurs deux états de spin. En effet, l'application d'une pression conduit, dans la plupart des cas, à la stabilisation de l'état bas spin³² (sauf certaines exceptions⁴²⁻⁴⁴), avec diminution de la largeur d'hystérèse thermique, augmentation de la température de transition de spin ($T_{1/2}$) et apparition de conversions plus graduelles.^{35,40,45-50} Dans certains cas, elle peut aussi conduire à des transitions de phase inattendues avec de nouvelles propriétés, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications telles que le piezochromisme⁵¹⁻⁵³. Il est aussi rapporté dans la littérature que les effets de la pression sont souvent réversibles et que les largeurs des pièze-hystérèses, si elles existent peuvent être linéairement liées à la largeur des hystérèses thermiques^{35,40,45-50}.

Mais malgré tout, les effets de pression restent également bien moins étudiés par rapport aux changements d'état de spin induits par la température et la lumière, principalement en raison des difficultés expérimentales de travail *in situ* sous haute pression hydrostatique. La majorité des études sous pression se font par analyses spectroscopiques ou magnétiques⁵⁴. De plus, les montages expérimentaux haute pression sont, dans la plupart des cas, « fait maison » et le savoir-faire associé pour leur utilisation reste, dans une certaine mesure, confidentiel pour leurs caractéristiques plutôt spécialisées. Il en résulte que les expériences de diffraction *in situ* sous pression sont rares malgré leur caractère essentiel et les effets de la pression sur les systèmes à transition de spin sont encore fortement débattus³²⁻³⁵.

Les deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ présentent deux transitions thermiques de spin différentes, le premier transite avec une large hystérèse centrée au-dessus de la température

ambiante et le second présente une transition à températures plus proches de l'ambiante avec une hystérèse moins large. Il est donc intéressant d'explorer le comportement de ces deux composés sous pression à différentes températures.

Le premier objectif de cette partie du chapitre est donc de caractériser *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre la transition de spin induite par la pression sur les deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. **Les caractéristiques de transition sont-elles les mêmes que celles observées en variation de température ? Est-ce que la pression induit une modification structurale voir un passage de I vers II ou vice versa ou même vers un autre polymorphe ?**

Il s'agira de réaliser **une étude des propriétés structurales sur une gamme de pression restreinte autour des transitions détectées avec des pas de pression les plus petits possible**, ce qui permet un suivi, fin et précis, de la transition de spin induite par la pression et la détermination des paramètres tels que le **module d'élasticité**.

Finalement, la diffraction *in situ* des rayons X sur poudre **couplant variation de pression et de température** permet d'analyser **les effets de la température sur la transition de spin induite par la pression** et d'établir le **diagramme de phase** complet des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Cette partie du chapitre présente **l'une des rares études de diffraction des rayons X sous pression qui explore un matériau à transition de spin**, intéressant sous bien des aspects, le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

B.1.1 Protocole expérimental et présentation de la cellule haute pression

Les expériences *in situ* de diffraction des rayons X sur poudre présentées ci-après ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne Psiché, en collaboration avec Jean-Paul Itié dans le cadre du proposal n° **20181492**.

Il est connu que les matériaux moléculaires fragiles peuvent être endommagés rapidement sous l'effet de pression et ils ont un faible pouvoir diffractant ce qui impose un design d'une cellule de pression qui leur est spécialement adaptée.

La cellule de pression utilisée dans cette expérience est la cellule de type Merrill Bassett⁵⁵ de géométrie en transmission (**figure II.26.a**). Les diamants de cette cellule ont un culot de 800 μm . Le joint est fait d'un alliage en Cu-Be, préindenté à 90 μm , un alliage mou, bien adapté aux faibles pressions dans lequel une cavité d'un diamètre de 400 μm a été percée. Cette géométrie, en transmission, contraint les rayons X à passer à travers les diamants. Il faudra donc tenir compte de l'absorption des diamants et éventuellement de celle du joint métallique, dans l'intégration des données.

La longueur d'onde utilisée est ($\lambda = 0,3738 \text{ \AA}$) et l'énergie du faisceau est conservée à 33 keV. Le montage de la cellule est montré sur la **figure II.26.c**. Elle est constituée d'un bâti en acier et de sièges en carbure de tungstène sur lesquels reposent les diamants. La pression est appliquée en appliquant progressivement une pression sur l'enclume mobile grâce à une membrane gonflée à d'hélium. Le composé ainsi que le **témoin de pression** et le **fluide transmetteur de pression** sont placés au centre de la cavité située entre les deux diamants de 800 μm de diamètre chacun. La cellule est ensuite entourée par un four cylindrique et la température est mesurée sur la face extérieure du diamant à l'aide d'un thermocouple et vérifiée plusieurs fois au cours de l'expérience (**figure II.26.b**).

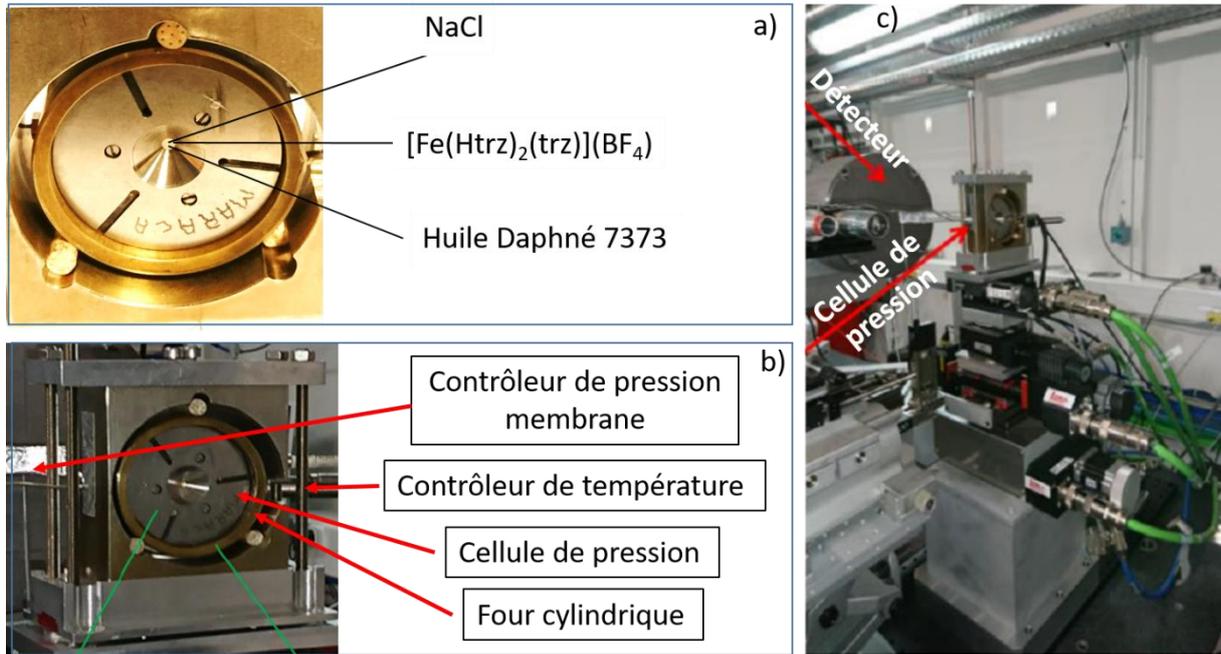


Figure II.26: a) Vue du dessus d'une cellule de pression de type MARRACA (environ 5 cm de diamètre) b) Photographie du montage de la cellule de pression avec le four cylindrique et c) Photo de la cellule de pression montée sur la ligne Psiché au synchrotron SOLEIL.

Le fluide transmetteur de pression doit réunir deux critères essentiels: il doit être **inerte** c'est-à-dire qu'il **ne doit pas interagir avec le composé étudié** et il doit rester **hydrostatique dans l'intervalle de pression et température étudié**. Ceci qui nous a conduit à utiliser **l'huile Daphné 7373 comme fluide transmetteur de pression** car elle évite, aussi, le phénomène de polymérisation sous le faisceau de rayons X observé avec l'huile de silicone qui conduit à une perte d'hydrostaticité.

Pour le **témoin de pression**, nous avons utilisé une poudre de NaCl préalablement séchée, connu pour avoir d'importants changements de volume de maille pour de faibles variations de pression, même à des pressions faibles⁵⁶. (Il est indispensable de mentionner que généralement, la mesure de pression se fait en mesurant le spectre de fluorescence du rubis (Al_2O_3 contenant 0,05% de Cr^{3+})⁵⁶⁻⁵⁹, il existe une relation linéaire entre le déplacement des deux maximums d'émission et l'application d'une pression⁶⁰. Mais cette méthode est inadaptée pour les matériaux moléculaires car elle n'est pas assez précise pour des mesures à faibles pressions, avec de fines variations sur des intervalles de pression étroits).

En effet, la mesure de pression est faite grâce à la mesure du volume de maille du NaCl par diffraction des rayons X, suivant cette équation d'état⁶¹:

$$P(V) = 3K_0 \times \left(\frac{1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}}} \right) \times e^{(1,5 \times (K' - 1) \times 1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}})}$$

Avec V_0 = volume à température et pression ambiantes (le grand avantage de cette technique est que NaCl peut être utilisé comme témoin de pression pour les expériences couplant pression et température car ce volume V_0 , peut être ajusté pour correspondre à la température de l'échantillon),

K_0 = module d'élasticité à température et pression ambiantes et $K' = dK/dP$, correspondant à l'évolution du module d'élasticité avec la pression. A température et pression ambiante, $V_0 = 179.44 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 23,83 \text{ GPa}$ et $K' = 5.09$.

B.1.2 Collecte des données

Une fois la cellule de pression montée, la deuxième étape consiste à établir la stratégie de collecte. Vu que la quantité de poudre dans la cellule est très faible, l'utilisation d'un détecteur 2D est indispensable, il permet d'intégrer l'ensemble du cône de diffraction afin de limiter les effets d'orientations de grains et ainsi d'avoir une mesure plus juste des intensités diffractées.

Le logiciel fit2D⁶² et un standard CeO_2 ont été utilisés pour affiner la position du détecteur, la position du centre du faisceau de rayons X et l'angle d'inclinaison du détecteur. Un fichier de calibration est ainsi créé à partir de ces paramètres et les diffractogrammes de poudre sont ensuite extraits avec le logiciel Dioptras⁶³. La **figure II.27** montre un exemple d'image de diffraction obtenue.

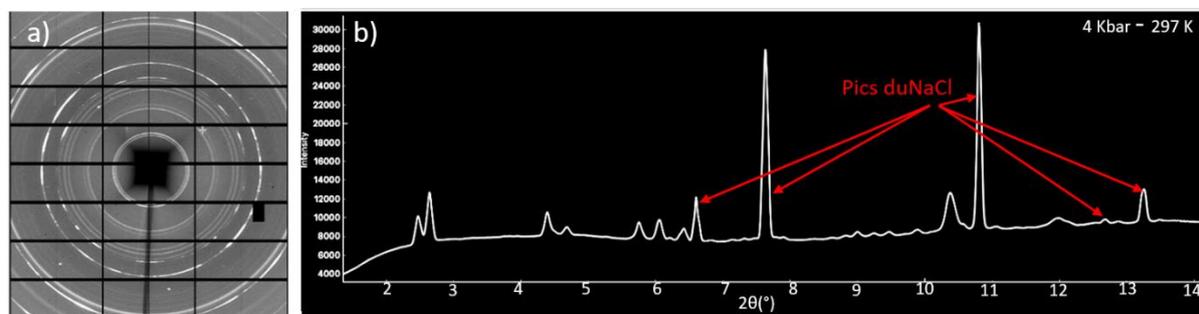


Figure II.27: Image de diffraction issue d'une collecte en cellule de pression avec un détecteur 2D à 4 Kbar et à température ambiante (a) diffractogramme de poudre du polymorphe I obtenu après intégration de l'image (b).

Pour chaque diffractogramme, la pression a été déterminée à partir de la position des pics de Bragg (200) et (220) de NaCl. Le volume de la maille a été évalué et la pression a été estimée en utilisant l'équation d'état de NaCl, comme expliqué dans la partie précédente de ce chapitre.

B.1.3 Traitement des données (affinement Rietveld)

Les affinements Rietveld des diffractogrammes ont été effectués avec le logiciel Jana 2006⁶⁴. Du fait de la diffusion du milieu transmetteur de pression, le bruit de fond est très irrégulier et présente deux bosses de diffusion assez importantes. Afin de modéliser ces bosses, un bruit de fond manuel a été utilisé. Ce dernier a été associé à un polynôme de Chebyshev à cinq coefficients pour modéliser l'ensemble du bruit de fond sur tout le diffractogramme. L'affinement « profile matching » a été réalisé en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt²³ pour modéliser le profil des raies. Ce dernier est particulièrement délicat en raison de la convolution des caractéristiques microstructurales de l'échantillon avec des effets instrumentaux dus à la cellule de pression, ainsi seul le paramètre correspondant à l'élargissement dû aux tailles des domaines cohérents a été affiné, l'élargissement lié aux microdéformations étant dans ce cas difficile, voire impossible à déterminer.

B.2 Exploitation des données

B.2.1 Cas du polymorphe I :

B.2.1.a Etude à température ambiante

A température ambiante, le polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ reste à l'état bas spin sur toute la gamme de pression, les seuls événements possibles sont donc des transitions de phases structurales ou une amorphisation. Si le composé ne subit pas de transition de phase on pourra extraire le comportement de ce polymorphe en compression, notamment extraire son module d'élasticité.

Un affinement Rietveld de bonne qualité a été effectué pour chaque pression enregistrée, vingt-quatre en montée de pression et treize en descente de pression, conduisant à la détermination précise des paramètres et du volume de maille. Un exemple d'affinement est donné par la **figure II.28** à 9,95 kbar.

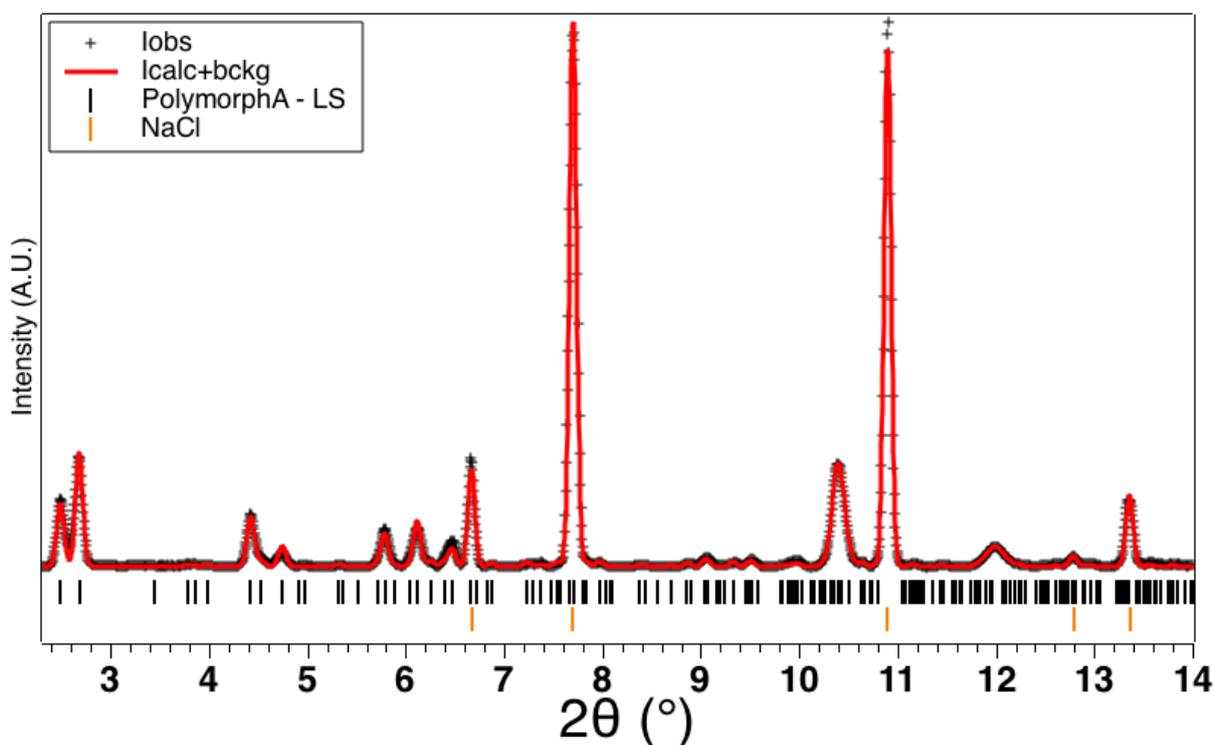


Figure II.28: Affinement Rietveld du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ à température ambiante et sous une pression de 995 MPa. $R_{wp} = 0,27$ $R_{bragg} = 0,16$.

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X entre 0 et 13 kbar **n'a pas mis en évidence de transition de phase lors de l'augmentation de la pression**. Néanmoins, lors de la décompression, il semble que la qualité cristalline de l'échantillon se détériore sans transition de phase associée.

L'évolution des paramètres de maille montre clairement une anisotropie de contraction, les paramètres a et b ne se contractant pratiquement pas ($< -1\%$) et **le paramètre c se contractant d'environ -2,5 % entre 0 et 1300 MPa (figure II.29)**.

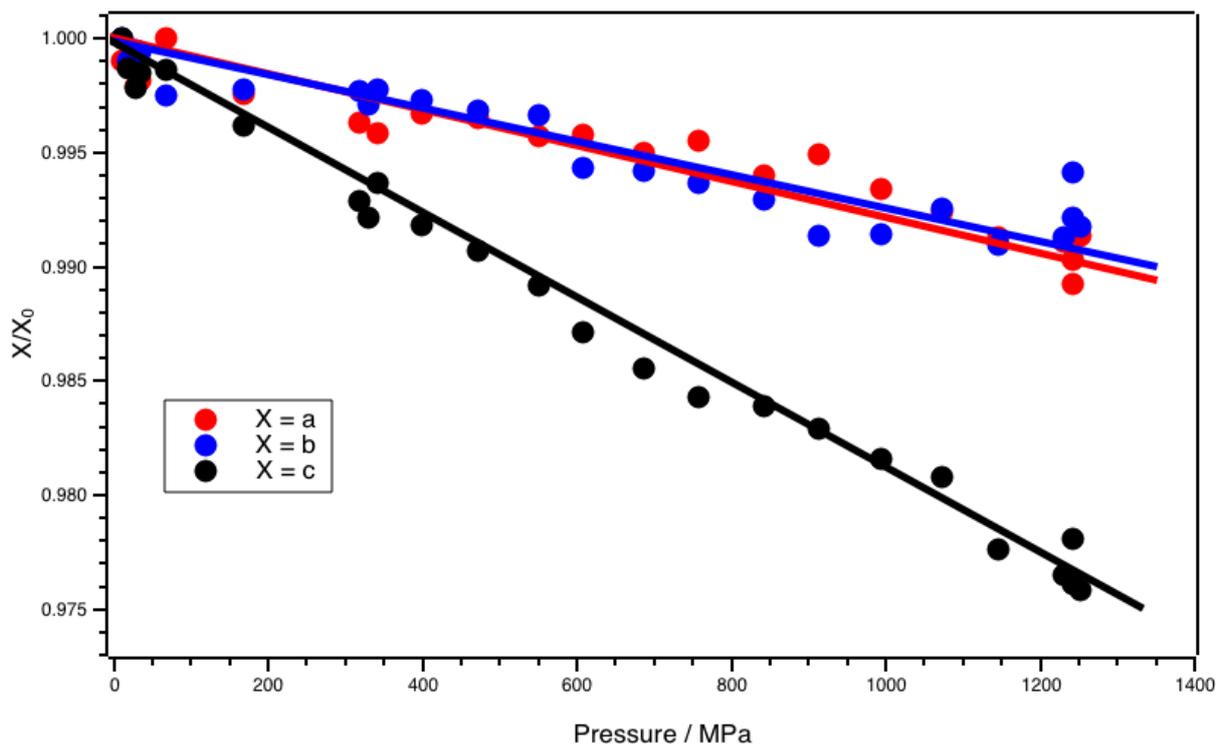


Figure II.29 : Evolution relative des paramètres de maille du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ à température ambiante entre 0 et 1300 MPa.

Il est intéressant de rappeler que le paramètre **b** correspond à la direction des chaînes, il est donc normal que cette direction corresponde à une direction de moindre contraction. Les paramètres **a** et **c** quant à eux correspondent aux directions inter-chaînes. Il est donc probable que la distance entre les chaînes suivant le paramètre **a** soit imposé par les caractéristiques structurales de ce composé qui rendent sa variation difficile.

B.2.1.a.i Module d'élasticité

La variation du volume de la maille permet d'accéder au module d'élasticité. Le **module d'élasticité**, défini comme $K = -V \frac{\partial P}{\partial V'}$ représente l'inverse de la compressibilité d'un solide et mesure sa résistance à la compression. Ainsi, plus sa valeur est faible, plus la compressibilité est élevée et donc plus l'échantillon est facilement déformable. Le module d'élasticité est obtenu en modélisant la dépendance en pression du volume de maille par **une équation d'état de type Birch-Murnaghan** du second ordre en utilisant le logiciel EOS-FIT^{23,65}. Les paramètres de l'équation sont le volume à pression ambiante V_0 , le module d'élasticité K et la dérivée du module d'élasticité K' .

La **figure II.30** montre l'ajustement de l'évolution du volume avec la pression à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan au second ordre. **La valeur du module d'élasticité obtenu ($K_0 = 29(3)$ GPa)** est relativement élevée pour un composé moléculaire, du même ordre de grandeur que celui de NaCl ($K_0 = 24$ GPa). **Ce résultat est en accord avec la faible contraction des paramètres de maille et montre que ce matériau se situe parmi les complexes moléculaires à conversion de spin les moins compressibles.**

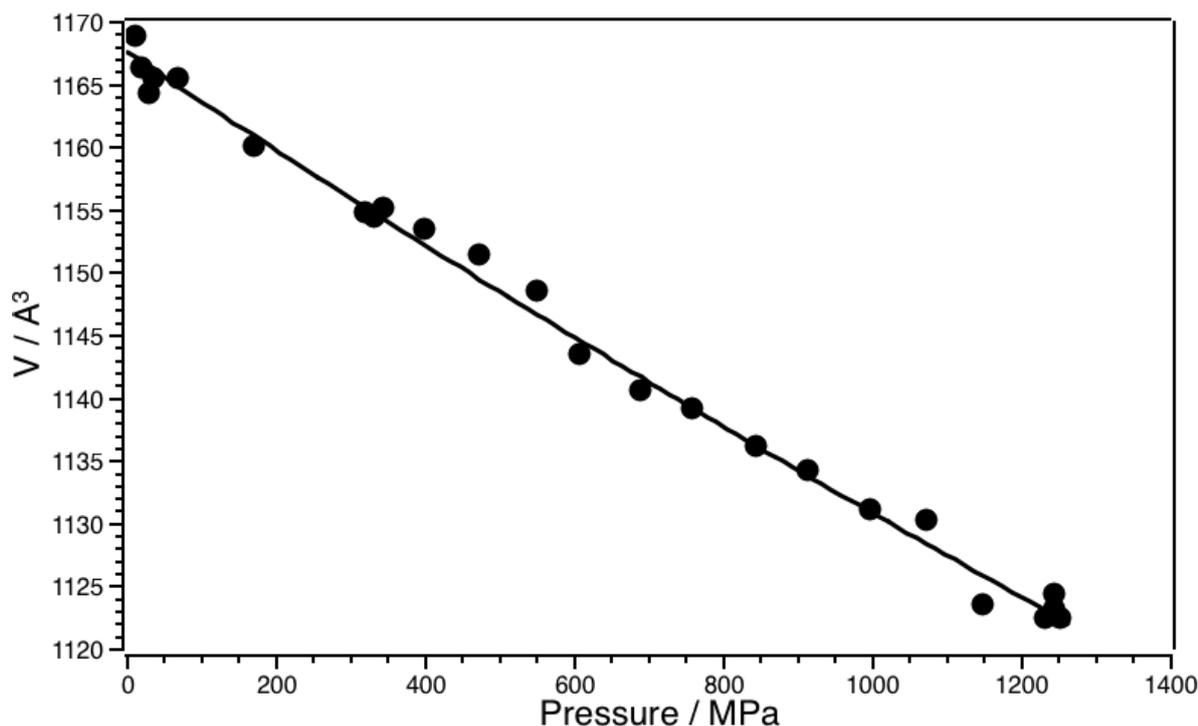


Figure II.30 : Evolution du volume de maille du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ à température ambiante entre 0 et 1300 MPa (cercles pleins) et ajustement à l'aide d'un équation d'état de Birch–Murnaghan au second ordre (ligne noire).

B.2.1.b Comportement structural sous pression à différentes températures (Piezo-hystérèse):

Après avoir étudié la transition de spin induite par la pression à température ambiante, nous nous sommes intéressés aux effets de la température sur cette dernière. **Quels sont les effets de la température sur la pression de transition, sur le caractère plus ou moins abrupt de la transition de spin, y a-t-il une piezo-hystérèse, dans l'affirmative comment évolue-t-elle avec la température ?** Des expériences de diffraction in situ des rayons X sur poudre couplant variation de pression et de température ont donc été réalisées. Deux possibilités s'offrent à nous. La première est de se placer à une pression fixe et varier la température. Cependant, dans cette configuration, la pression n'est en réalité pas fixe, elle varie avec la température essentiellement à cause des contraintes mécaniques de la cellule de pression elle-même. Par conséquent, il est impossible de contrôler le couple pression/température. **La deuxième possibilité, celle choisie ici, est de fixer la température et de faire varier la pression. De cette manière le couple pression/température est parfaitement connu à chaque instant.**

L'évolution structurale de ce composé a ensuite été suivie sous pression à trois températures différentes : 95°C, 125°C et 150°C. Il est important de noter que dans les conditions de pression ambiante, le composé se trouve à l'état haut spin à ces températures (contrairement à la température ambiante où il est à l'état bas spin). Une transition HS -> BS est donc attendue sous pression.

Compte tenu de l'évolution du diagramme avec la pression pouvant conduire à un mélange de phase HS et BS parfois difficile à séparer, un suivi de certaines raies de Bragg a été effectué car il s'avère plus exploitable. Afin de s'affranchir le plus possible des effets de pression (**figure II.31**), montrant que le retour à la pression ambiante après un cycle en pression à 423K, s'accompagne d'une dégradation du polymorphe I et afin de se focaliser sur les modifications dues à la transition de spin, le suivi a été réalisé sur des raies peu ou pas influencées par l'axe c ($l=0$) (axe le plus influencé par la pression) et

contenant une contribution suivant l'axe b ($k \neq 0$) qui est la direction la plus affectée par la conversion de spin. Compte tenu de la proximité d'autres réflexions pouvant compliquer l'interprétation dans certain cas nous avons choisi de suivre la raie (410) qui se trouve relativement isolée des autres réflexions, et qui remplit les critères évoqués plus haut.

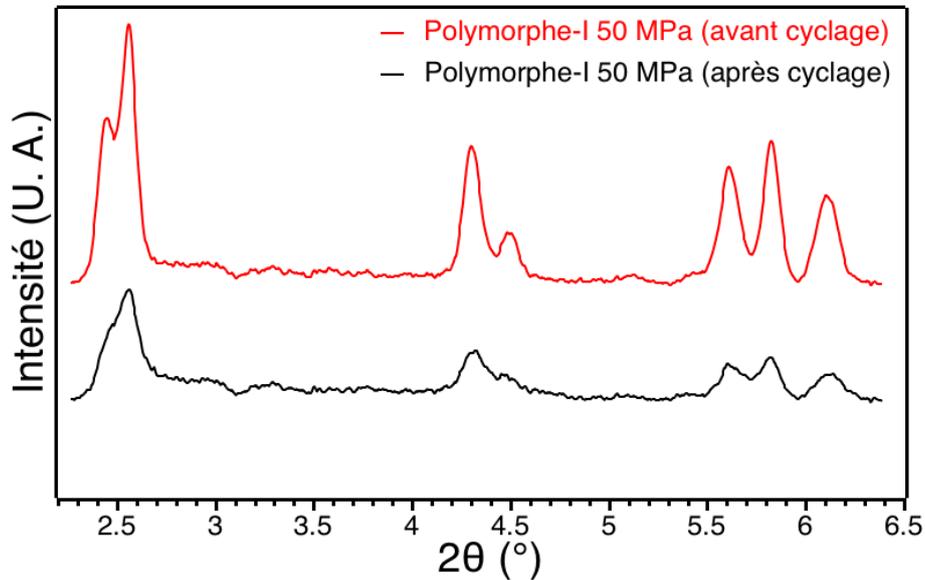


Figure II.31: Diffractogrammes expérimentaux du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ à 423 K (150°C) avant et après un cycle de pression de 50 MPa.

➤ La **figure II.32** montre l'évolution de cette raie (410) en fonction de la pression à 423 K (150°C).

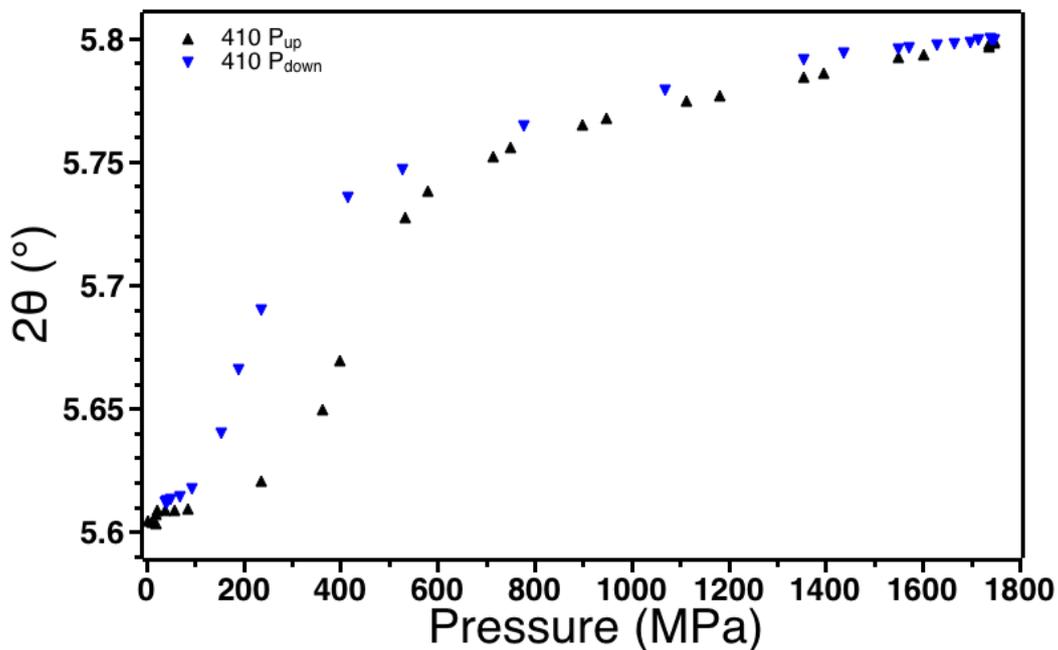


Figure II.32: Evolution de la position du pic de Bragg 410 du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ à 423 K (150°C) entre 0 et 1800 MPa en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

La variation de la position de ce pic, initialement faible, s'accroît significativement entre 320 et 525 MPa pour s'atténuer à nouveau au-dessus de 525 MPa. Le même phénomène est observé lors du relâchement de la pression avec un accroissement de la variation de la position du pic entre 285 et 110 MPa. Cette observation est en accord avec **une brusque diminution des paramètres a et b (essentiellement b) de la maille cristalline en lien avec une transition HS -> LS**.

On peut ainsi tirer plusieurs conclusions : i) La transition de spin piezo-induite s'étale sur environ 200 MPa avec une valeur de $P_{1/2}$ de 440 MPa en montée et de 210 MPa en descente, ii) cette transition s'accompagne d'une **piezo-hystérèse de 230 MPa relativement symétrique**, iii) le phénomène est parfaitement réversible et il ne semble pas subsister de fraction BS résiduelle supplémentaire après un cycle en pression.

➤ La **figure II.33** montre l'évolution de cette raie (410) en fonction de la pression à **398 K (125°C)**

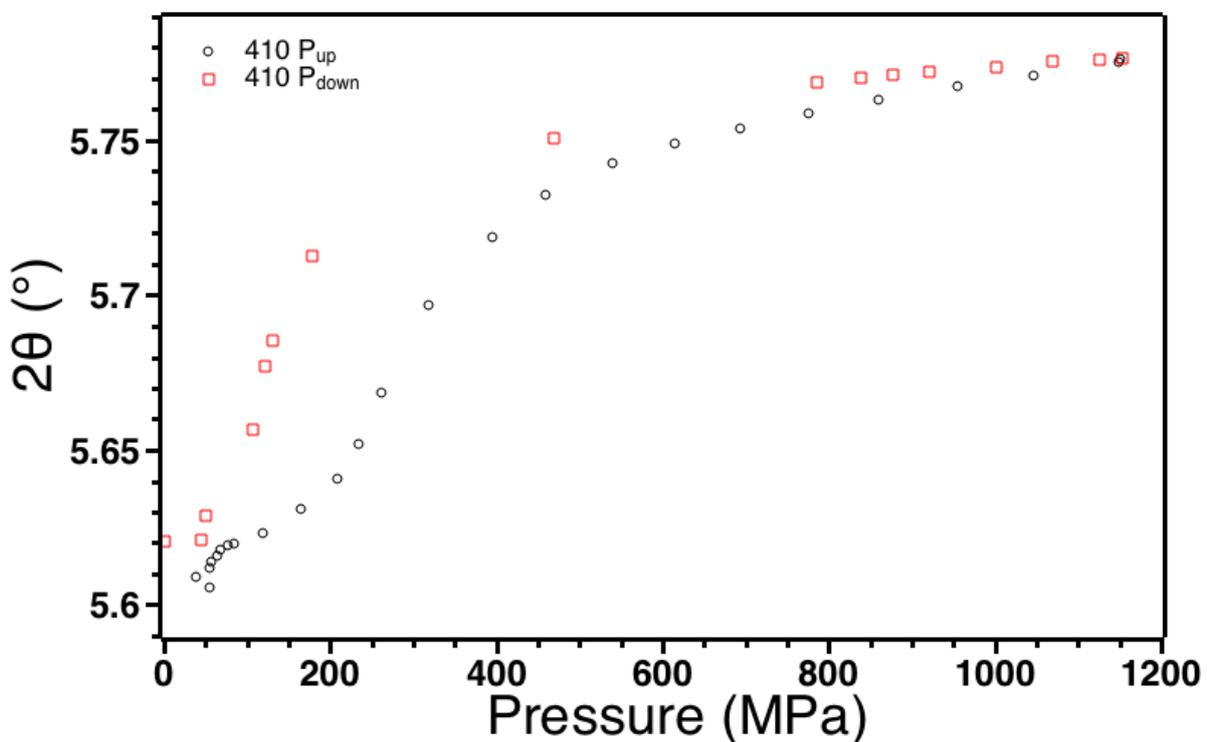


Figure II.33 : Evolution de la position du pic de Bragg 410 du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ à 398 K entre 0 et 1800 MPa en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

La variation de la position de ce pic, là encore initialement faible, s'accroît significativement entre 180 et 395 MPa pour s'atténuer à nouveau au-dessus de 395 MPa. Le même phénomène est observé lors du relâchement de la pression avec un accroissement de la variation de la position du pic entre 200 et 45 MPa. Cette observation est là encore caractéristique de la **transition HS -> LS**.

On peut établir le même type de conclusions que précédemment : i) La transition de spin piezo-induite s'étale sur environ 200 MPa avec une valeur de $P_{1/2}$ de 300 MPa en montée et de 150 MPa en descente, ii) cette transition s'accompagne d'une **piezo-hystérèse de 150 MPa mais elle semble beaucoup moins symétrique qu'à plus haute température**, iii) le **phénomène est là encore parfaitement réversible** et

il ne semble pas subsister de fraction BS résiduelle supplémentaire après un cycle en pression. Comparée au phénomène observé à plus haute température, la différence principale semble la diminution significative de la piezo-hystérèse accompagné de la perte de symétrie du cycle. **La diminution du $P_{1/2}$ est en accord avec la température plus basse qui favorise l'état BS.**

➤ A 368 K (95 °C) l'évolution des diagrammes est plus difficile à interpréter.

Cependant une variation significative du diagramme de diffraction semble avoir lieu aussi bien lors de l'augmentation que du relâchement de la pression autour de 50 MPa (**figure II.34**). Cette observation suggère une transition de spin piezo-induite HS->BS autour de 50 MPa puis un retour vers l'état HS lors du relâchement de la pression. Ce retour vers l'état HS probablement partiel suggère que la température est ici probablement sous-estimée car la transition de spin thermique LS->HS à pression ambiante (0.1 MPa) est attendue au-dessus de 370 K. Néanmoins, compte tenu de l'incertitude expérimentale, ce résultat est proche de ce qui était attendu pour ce polymorphe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$.(BF_4).

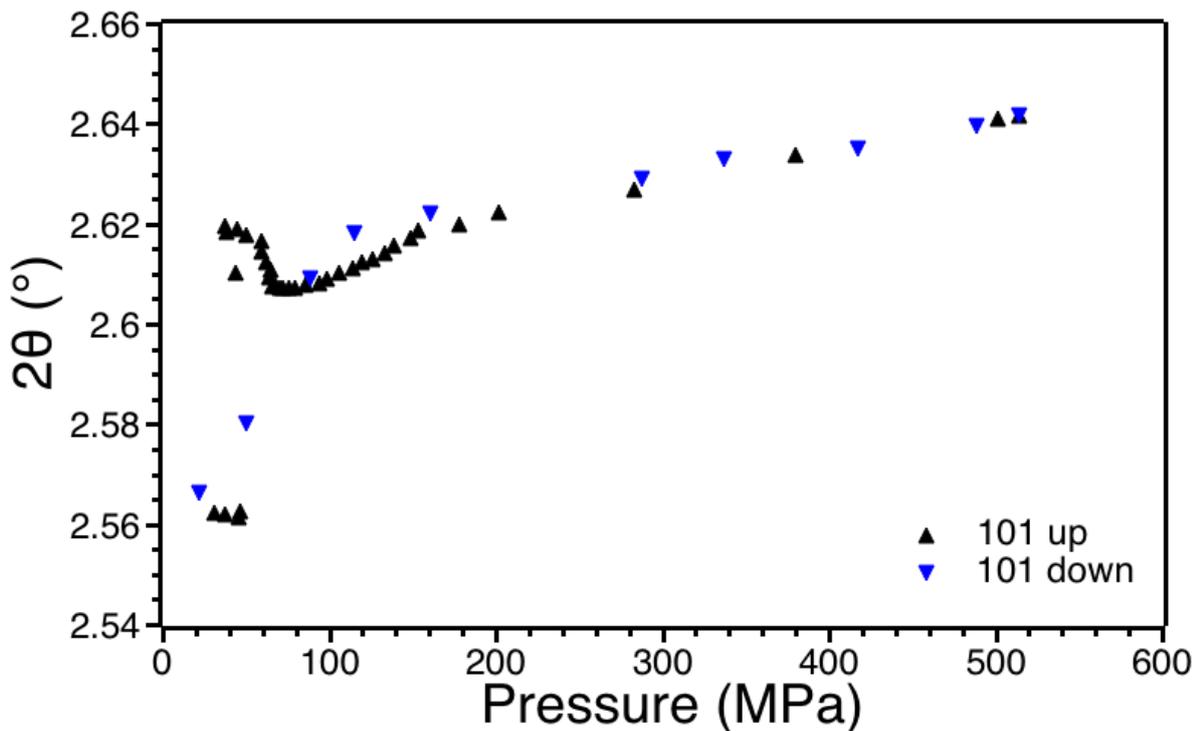


Figure II.34 : Evolution de la position du pic de Bragg 101 du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$. BF_4 à 368 K entre 0 et 600 MPa en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

Les différentes pressions de transitions aux trois températures étudiées 368 K, 398 K et 423 K peuvent être regroupées en un graphique montrant l'évolution de ces pressions de transition $P_{1/2}$ en fonction de la température (**figure II.35**). L'évolution de la pression de transition y apparaît quasi-linéairement dépendante de la température aussi bien lors de l'augmentation que du relâchement de la pression ($P_{1/2\text{up}}$ et $P_{1/2\text{down}}$ respectivement)

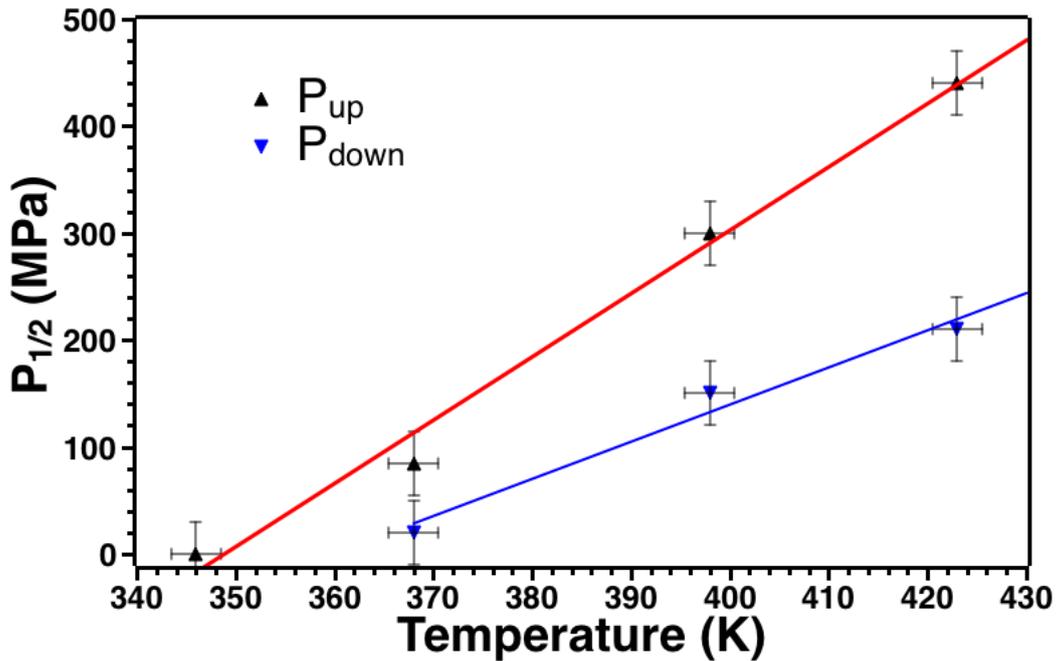


Figure II.35 : Evolution de la pression de transition $P_{1/2}$ du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ entre 340 et 423 K en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

Le point correspondant à une pression nulle pour la transition HS \rightarrow BS correspond à la température de transition thermo-induite à pression ambiante obtenue en dehors de la cellule de pression. On peut remarquer que ce point s'aligne parfaitement sur la courbe de tendance de l'évolution de la pression de transition avec la température.

Il est important de noter également que la modification de la pression de transition lors de l'augmentation de pression et lors du relâchement de la pression n'évolue pas tout à fait de la même façon : lors de la montée en pression l'accroissement de $P_{1/2\text{up}}$ est d'environ 6 MPa.K^{-1} contre un peu moins de 4 MPa.K^{-1} lors du relâchement pour $P_{1/2\text{down}}$ expliquant l'**augmentation de la piezo-hystérèse avec la température**. On peut noter que l'accroissement des $P_{1/2}$ est du même ordre de grandeur que celui déjà observé pour d'autres composés à transition de spin bien qu'associé dans ce cas à une variation de volume bien plus forte. D'après les relations de Maxwell, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, on peut supposer que cet effet est compensé ici par la forte variation d'entropie associée à la transition.

B.2.2 Cas du polymorphe II :

B.2.2.a Etude à température ambiante

A température ambiante, le polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ reste lui aussi à l'état bas spin sur toute la gamme de pression, les seuls événements possibles sont donc des transitions de phases structurales ou une amorphisation. Si le composé ne subit pas de transition de phase on pourra extraire le comportement de ce polymorphe en compression, notamment extraire son module d'élasticité.

Pour chaque pression un affinement Rietveld de bonne qualité est difficilement réalisable compte tenu de la qualité des diffractogrammes, notamment les pics exploitables du composé sont très larges et

peu nombreux. Néanmoins, sur la base des affinements réalisés dans des conditions normales ($P = 1\text{atm}$ et $T = 293\text{ K}$) un affinement par « profile matching » a pu être réalisé.

Les différents paramètres étant fortement corrélés, **seul les paramètres a et c ont été affinés et de façon non concomitante. Le paramètre b correspondant à l'axe des chaînes a été fixé à une valeur de $7,34\text{ \AA}$ correspondant à la valeur attendue pour ce composé à l'état BS.** Par la suite un affinement réalisé sur ce seul paramètre b a été réalisé afin de vérifier toute absence de variation significative, ce qui a pu être confirmé.

L'affinement des cent treize diagrammes de diffraction des rayons X entre 0 et 18 kbar n'a pas mis en évidence de transition de phase lors de l'augmentation de la pression.

L'évolution des paramètres de maille suggère une anisotropie de contraction plus faible que dans le cas du polymorphe I les paramètres a et c semblant se contracter de façon quasi identique. Par ailleurs, il semble que ces paramètres se contractent davantage que dans le cas du polymorphe I avec une contraction moyenne de 3 à 4 % à 1400 MPa contre 1 à 3 % pour le polymorphe I dans les mêmes conditions (*figure II.36 et II.29*).

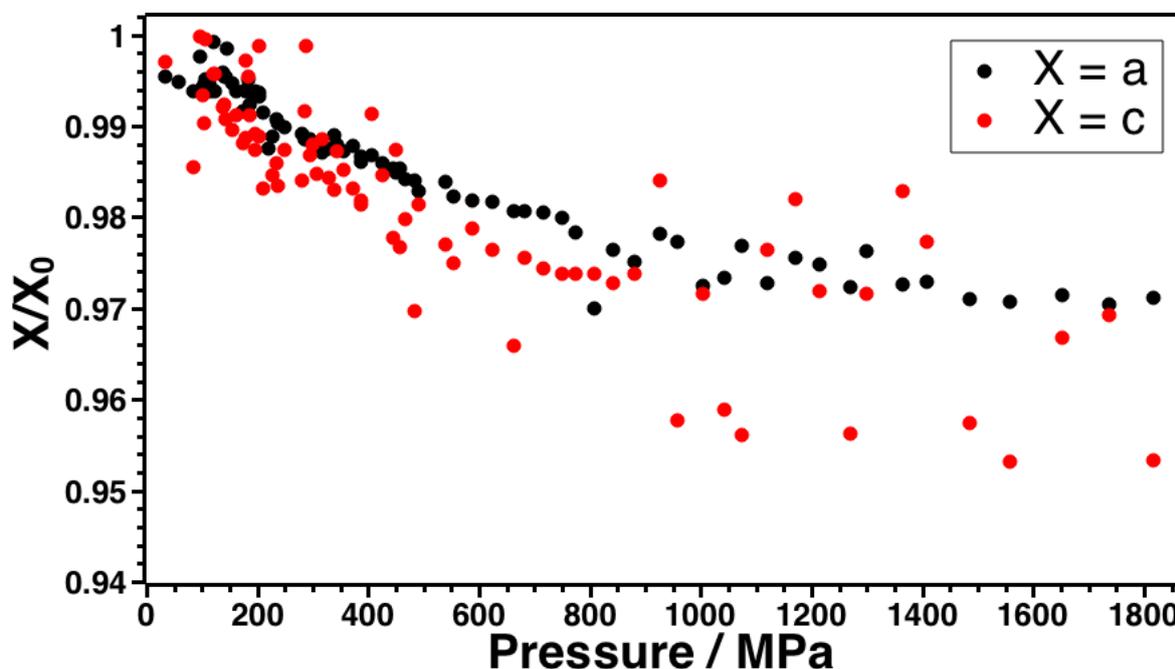


Figure II.36 : Evolution relative des paramètres de maille du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ à température ambiante entre 0 et 1800 MPa.

B.2.2.a.i Module d'élasticité

La variation du volume de la maille permet d'accéder au module d'élasticité par ajustement à l'aide d'une équation d'état type Birch–Murnaghan. La *figure II.37* montre l'ajustement de l'évolution du volume avec la pression à l'aide d'une équation d'état de Birch–Murnaghan au second ordre. **La valeur du module d'élasticité obtenu ($K_0 = 16(5)\text{ GPa}$) est relativement élevée pour un composé moléculaire, mais semble inférieure au polymorphe I, indiquant un matériau plus compressible.** Ce résultat est néanmoins à discuter avec précaution compte tenu de la qualité des résultats obtenus.

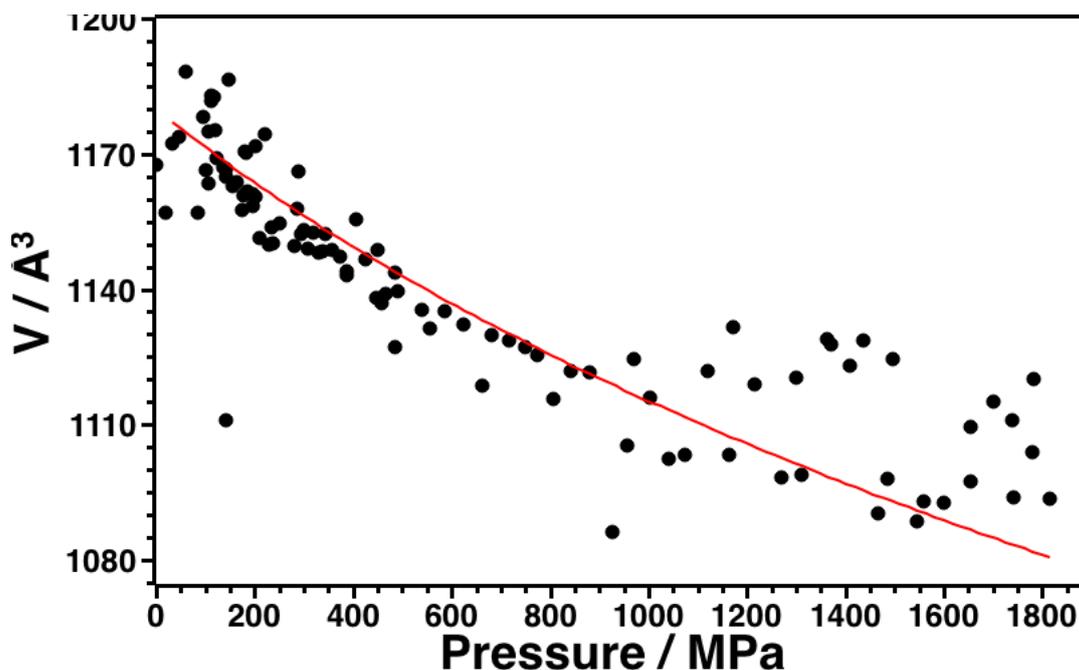


Figure II.37 : Evolution du volume de maille du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ à température ambiante entre 0 et 1800 MPa (cercles pleins) et ajustement à l'aide d'une équation d'état de Birch–Murnaghan au second ordre (ligne noire).

B.2.2.b Comportement structural sous pression à différentes températures (Piezo-hystérèse):

En suivant la même stratégie que celle adoptée pour le polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ et après avoir étudié la transition de spin induite par la pression à température ambiante du polymorphe II, nous nous sommes intéressés aux effets de la température sur cette dernière. **Quels sont les effets de la température sur la pression de transition, sur le caractère plus ou moins abrupt de la transition de spin, sur la piezo-hystérèse ? Et quelle est la différence de comportement entre les deux polymorphes I et II ?**

La configuration choisie consiste aussi à fixer la température et de faire varier la pression. De cette manière le couple pression/température est là encore parfaitement connu à chaque instant.

L'évolution structurale de ce second polymorphe a ensuite été également suivie sous pression à deux températures différentes 100°C et 130°C. Il est important de noter que dans les conditions de pression ambiante, le composé se trouve à l'état haut spin à ces températures (contrairement à la température ambiante où il est à l'état bas spin). Une transition HS → BS est donc attendue sous pression.

Le suivi de certaines raies de Bragg a été effectué ici aussi car il s'avère plus exploitable que l'analyse complète des diagrammes pouvant, là encore, conduire à un mélange de phase HS et BS parfois difficile à séparer. Afin de s'affranchir le plus possible des effets de pression (qui sont moins prononcés pour ce polymorphe II) (**figure II.38 et II.31**) et afin de se focaliser sur les modifications dus à la transition de spin, le suivi a été réalisé sur une des raies contenant une contribution importante suivant l'axe b ($k \neq 0$) qui sont les directions les plus affectées par la conversion de spin. Parmi elles la raie 220/121 avait été identifiée comme une des plus affectée par la transition de spin. **Nous avons donc choisi de suivre la raie 220/121 qui est relativement isolée et bien définie sur l'ensemble des diagrammes.**

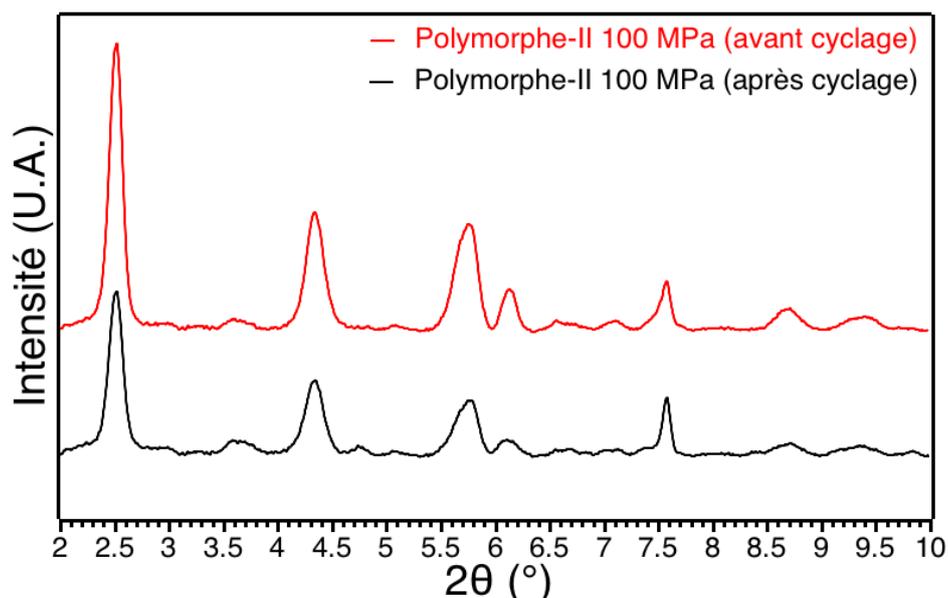


Figure II.38: Diffractogrammes expérimentaux du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\cdot\text{BF}_4$ à 403 K (130°C) avant et après un cycle de pression de 100 MPa.

➤ La **figure II.39** montre l'évolution de cette raie (220/121) en fonction de la pression à 403 K (130°C).

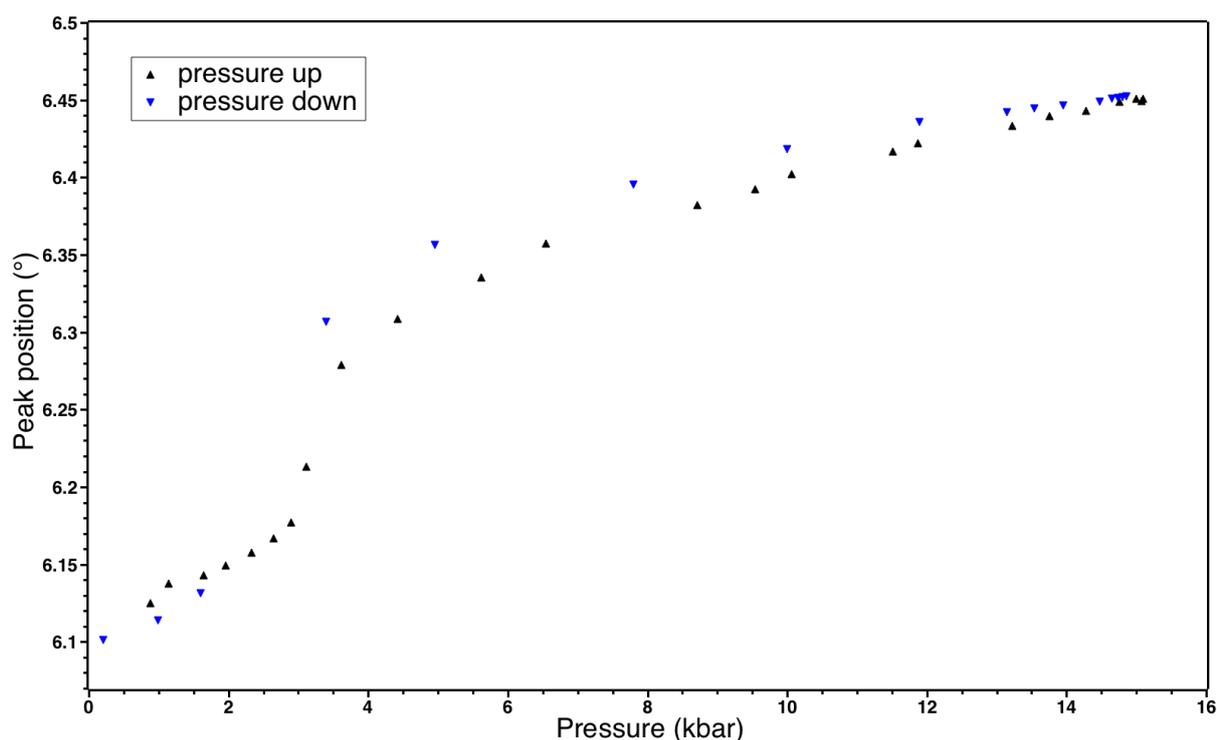


Figure II.39 : Evolution de la position du pic de Bragg 220/121 du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\cdot\text{BF}_4$ à 403 K entre 0 et 1600 MPa en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

La variation de la position de ce pic, initialement faible, s'accroît significativement entre 290 et 361 MPa pour s'atténuer à nouveau au-dessus de 361 MPa. Le même phénomène est observé lors du

relâchement de la pression dans le sens opposé avec une variation significative de la position du pic entre 341 et le point suivant enregistré à 161 MPa.

On peut ainsi tirer plusieurs conclusion : i) **La transition de spin piezo-induite s'étale sur environ 70 MPa avec une valeur de $P_{1/2}$ de 325 MPa en montée et qui peut être estimée à 250 MPa en descente** même si il est possible que cette pression soit différente compte tenu du manque de points expérimentaux dans cette zone, ii) la largeur de la piezo-hystérèse, si elle existe est donc difficile à mesurer mais peut être estimée, en première approximation **environ 75 MPa**, iii) **le phénomène est réversible**, mais il est possible que le composé ne retrouve pas complètement son état initial compte tenu de l'allure des diffractogrammes qui diffèrent légèrement après l'application de la pression. Il est donc possible qu'il subsiste une fraction BS résiduelle et/ou qu'il y ait une légère variation (micro)structurale après un cycle en pression.

➤ La **figure II.40** montre l'évolution de cette raie (220/121) en fonction de la pression à **373 K (100°C)**.

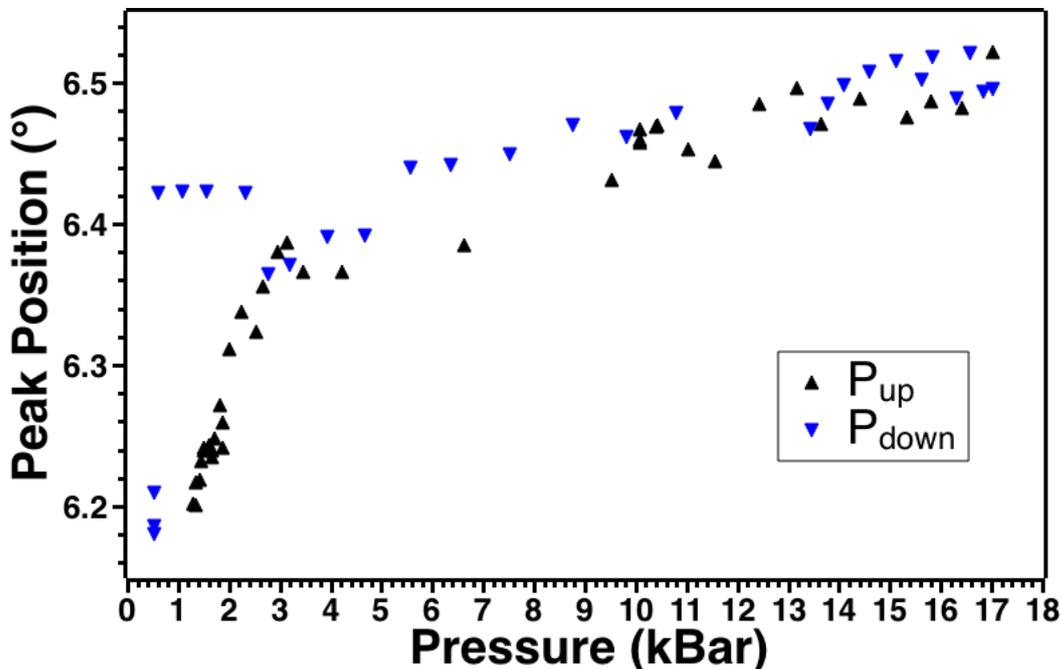


Figure II.40 : Evolution de la position du pic de Bragg 220/121 du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\cdot\text{BF}_4$ à 373 K entre 0 et 1700 MPa en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

La variation de la position de ce pic, s'accroît significativement dès 130 MPa jusqu'à 295 MPa pour s'atténuer au-dessus de 295 MPa. Cette observation est caractéristique de la transition HS \rightarrow LS. Le même phénomène est observé dans l'autre sens lors du relâchement de la pression avec une brutale variation de la position du pic entre 110 et 50 MPa, traduisant le retour à l'état HS.

On peut établir le même type de conclusions que précédemment : i) **La transition de spin piezo-induite s'étale sur environ 160 MPa avec une valeur de $P_{1/2}$ de 200 MPa en montée et de 80 MPa en descente**, pour laquelle la transition semble plus abrupte, ii) cette transition s'accompagne d'une **piezo-hystérèse de 120 MPa légèrement plus élevée qu'à plus haute température**, iii) **le phénomène est donc réversible**, mais il est possible que le composé ne retrouve pas complètement son état initial compte tenu de l'allure des diffractogrammes qui diffèrent là encore légèrement après l'application

de la pression. Il est possible ici encore qu'il subsiste une fraction BS résiduelle et/ou qu'il y ait une légère variation (micro)structurale après un cycle en pression.

La **figure II.41** résume l'évolution des pressions de transition $P_{1/2}$ en fonction de la température. L'évolution de la pression de transition y apparaît quasi-linéairement dépendante de la température aussi bien lors de l'augmentation que du relâchement de la pression ($P_{1/2\text{up}}$ et $P_{1/2\text{down}}$ respectivement)

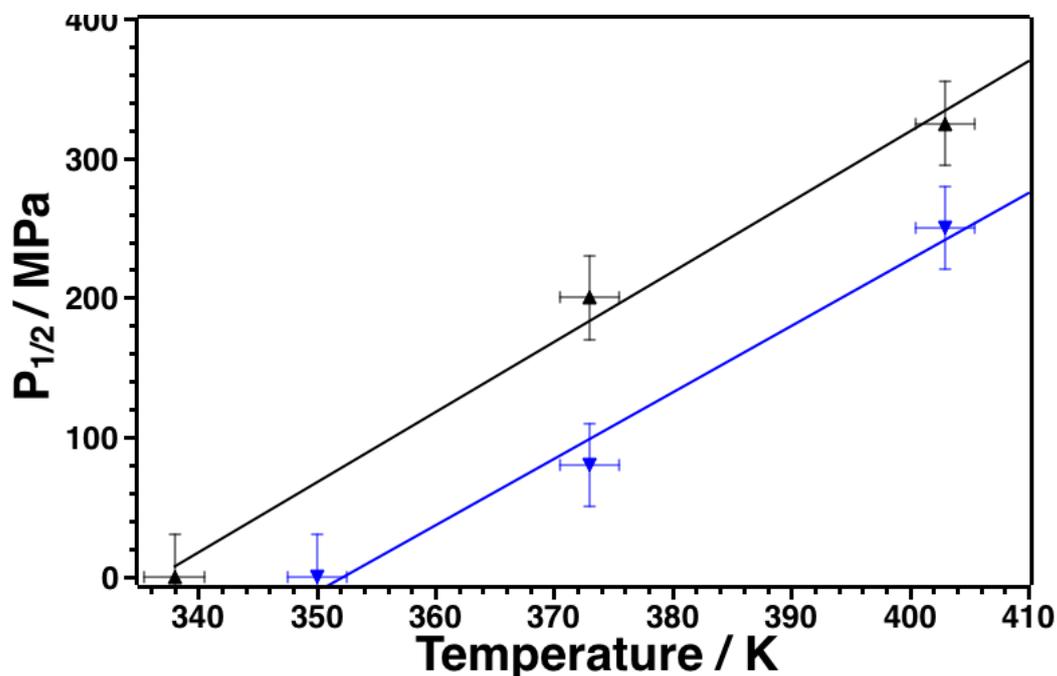


Figure II.41 : Evolution de la pression de transition $P_{1/2}$ du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ entre 335 et 410 K en montée de pression (triangles noirs vers le haut) et lors du relâchement de la pression (triangles bleus vers le bas).

Les points correspondant à une pression nulle pour les transition HS \rightarrow BS et BS \rightarrow HS correspondent aux températures de transition thermo-induite respective à pression ambiante obtenues en dehors de la cellule de pression. On peut remarquer que ces points s'alignent parfaitement sur les courbes de tendance de l'évolution de la pression de transition avec la température.

Contrairement au polymorphe I, la modification de la pression de transition avec la température lors de l'augmentation lors du relâchement de la pression semble suivre un comportement similaire. **L'accroissement de $P_{1/2\text{up}}$ et de $P_{1/2\text{down}}$ avec la température est donc identique et correspond à 5MPa.K^{-1} .**

Sur l'ensemble de ces expériences, aucune transition de phase vers le polymorphe I n'a pu être mise en évidence. Il est néanmoins possible que la structure ait légèrement évoluée lors des différents cycles en pression car les diagrammes avant et après cyclage en pression présentent quelques différences subtiles.

B.2.2.c Comportement du polymorphe II lors d'une variation de pression et de température concomitante :

Lors de cette expérience, l'échantillon est mis sous pression à température ambiante. La pression est fixée à 538 MPa puis la température est augmentée jusqu'à 150 °C. Lors de l'augmentation de température, la pression augmente également dans la cellule.

On observe une transition de phase inattendue autour de 140 °C et 1077 MPa. Cette phase évolue alors que la pression est relâchée jusqu'à atteindre 150 °C et 43 MPa. Il semble qu'il y ait alors une seconde transition de phase lorsque la pression descend à 17 MPa. Cette nouvelle phase évolue lors de la diminution de la température pour atteindre un diagramme à pression ambiante et 40 °C pouvant correspondre à celui du polymorphe I dans les mêmes conditions (**figure II.42**). On remarquera notamment l'épaule caractéristique du pic à 2,6° qui semble donc correspondre aux 2 pics de bragg observé pour le polymorphe I. L'apparition d'un pic supplémentaire un peu avant le pic à 5,8° et d'un épaule à 4,6° constituent également des signatures de l'apparition de ce polymorphe I.

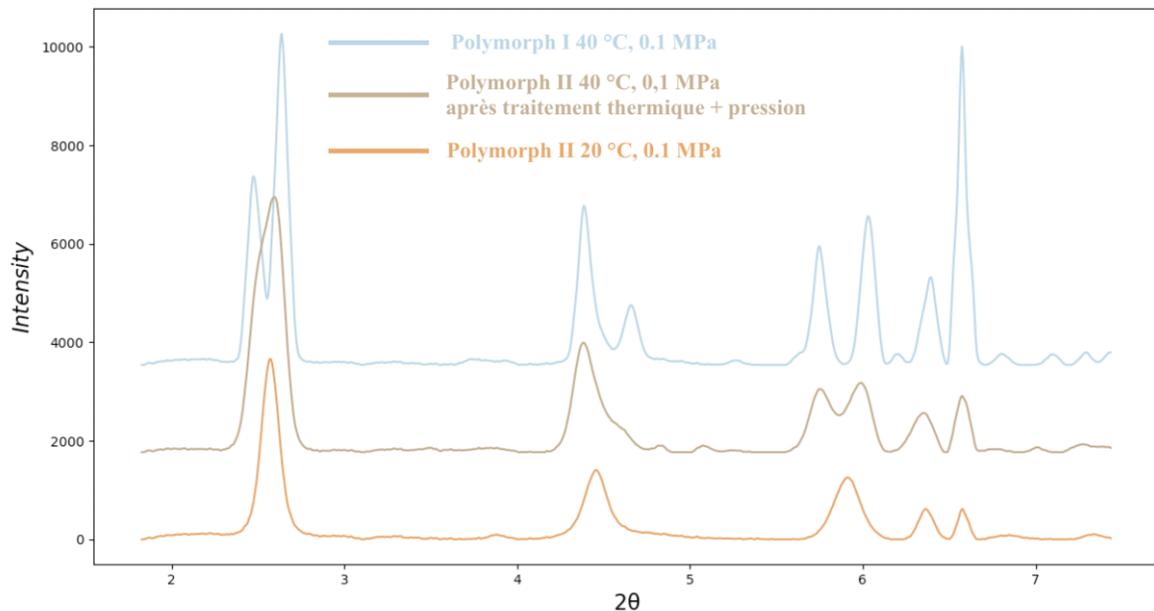


Figure II.42 : superposition des diagrammes du polymorphe II en conditions ambiantes, de ce même composé après la transition de phase une fois revenu à $T = 40\text{ °C}$ et $P = 0,1\text{ MPa}$ et du polymorphe II à 40 °C et $P = 0.1\text{ MPa}$.

Il semble donc qu'un traitement thermique effectué sur un échantillon du polymorphe II initialement mis sous pression provoque une transition de phase vers le polymorphe I. L'expérience démontre ici l'importance de l'ordre de l'application des contraintes thermodynamiques puisque les expériences ou les échantillons sont initialement chauffés puis mis sous pression ne subissent pas de transition de phase. Il n'est pas possible, à ce stade, de savoir si le fait de faire varier conjointement la pression et la température est nécessaire à la transition de phase.

B.2.3 Conclusion

Dans cette deuxième partie de chapitre, nous avons montré l'utilité de la diffraction des rayons X sur poudre, *in situ*, sous pression. Tout d'abord, nous avons mis en place un protocole expérimental ainsi qu'une méthode d'affinement nous permettant de suivre, *in situ*, la transition de spin induite par la pression, de manière très fine.

A température ambiante, nous avons montré que les deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ restent à l'état bas spin sous pression. Néanmoins, ils montrent une détérioration de leurs qualités cristallines, sans transition de phase associée, lors de la décompression.

Par ajustement du volume de la maille à l'aide d'une équation d'état de type Birch–Murnaghan, nous avons réussi à calculer les modules d'élasticité des deux polymorphes I et II. Ainsi nous avons montré que le polymorphe II ayant un module d'élasticité $K_0 = 16(5)$ GPa est plus compressible que le polymorphe I de module d'élasticité $K_0 = 29(3)$ GPa.

Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'une piezo-hystérèse, relativement large pour les deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$. La transition de spin induite par la pression semble également plus abrupte pour le polymorphe II par rapport au polymorphe I. Il faut aussi noter qu'aucune transition de phase d'un polymorphe à l'autre n'est observée lors de la variation de pression à température fixe.

Les expériences de diffraction des rayons X sur poudre *in situ*, couplant pression et température nous ont permis d'observer **les effets de la température sur la transition de spin induite par la pression**. Ces expériences ont montré l'importance de l'ordre de l'application des contraintes thermodynamiques, ainsi **un traitement thermique effectué sur un échantillon du polymorphe II initialement mis sous pression provoque une transition de phase vers le polymorphe I**.

C Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre II, nous avons montré définitivement que **les deux formes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sont structurellement différentes et correspondent donc à de vrais polymorphes**. De plus, la structure cristalline possible du polymorphe II a été proposée et par conséquent les différences en terme de l'empilement cristallin entre les deux polymorphes sont mises en évidence. La principale différence structurale concerne l'orientation des chaînes autour de l'axe b. Ceci a été obtenu à l'aide d'un affinement préalable de **la structure du composé parent $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, également résolue pour la première fois**.

Cette différence structurale explique la différence des comportements surtout magnétiques et thermiques des deux poudres A et B correspondant aux polymorphes I et II. Il est ainsi probable que les différents modes de synthèse conduisent à des particules de morphologies et tailles différentes et par suite à une variation polymorphique du type de I et II.

Nous avons montré que 10 cycles thermiques au moins sont indispensables avant la stabilisation du cycle d'hystérèse thermique évaluée par différentes techniques telles que le magnétisme VSM, la réflectivité azote et la calorimétrie. Ces différentes techniques montrent des légères variations de températures de transition attendues d'une méthode à l'autre soulignant l'importance d'utiliser la même technique de mesure lorsque des comparaisons subtiles sont réalisées.

D'autre part, L'étude *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre a permis **un suivi, fin, de la transition de spin induite par la pression**. Ainsi, les modules d'élasticité ont été déterminés montrant que **le polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est plus compressible que le polymorphe I**. Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'une piezo-hystérèse, relativement large, pour les deux polymorphes et une transition plus abrupte pour le polymorphe II.

L'investigation *in situ* par diffraction des rayons X sur poudre sous pression est aussi **une occasion unique d'étudier le couplage pression/température**. Ces expériences ont montré l'importance de l'ordre de l'application des contraintes thermodynamiques, ainsi un traitement thermique effectué sur un échantillon du polymorphe II initialement mis sous pression provoque une transition de phase vers le polymorphe I. L'ensemble de ces éléments forme une base solide de connaissances pour envisager l'élaboration, par Cool-SPS, de céramiques à partir des polymorphes I et II.

D Bibliographie du chapitre II

- (1) Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. 1, 2, 4-Triazole Complexes, III Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* **1977**, *32* (12), 1421–1430. <https://doi.org/10.1515/znb-1977-1212>.
- (2) Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. *Adv. Mater.* **1992**, *4* (11), 718–728. <https://doi.org/10.1002/adma.19920041103>.
- (3) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.Cntdot.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1404–1412. <https://doi.org/10.1021/cm00044a044>.
- (4) Sugiyarto, K.; Goodwin, H. Cooperative Spin Transitions in Iron(II) Derivatives of 1,2,4-Triazole. *Aust. J. Chem.* **1994**, *47* (2), 263. <https://doi.org/10.1071/CH9940263>.
- (5) Rotaru, A.; Gural'skiy, I. A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Bousseksou, A. Spin State Dependence of Electrical Conductivity of Spin Crossover Materials. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (35), 4163–4165. <https://doi.org/10.1039/c2cc30528c>.
- (6) Etrillard, C. Synthèse de Nanoparticules à Transition de Spin et Étude Des Propriétés. Application En Électronique Moléculaire, 2011.
- (7) Daro, N. Polymères de Fe(II) à Transition de Spin à Base de Triazole : Synthèse, Étude Des Propriétés et Nouvelles Potentialités, 2013.
- (8) Grosjean, A.; Négrier, P.; Bordet, P.; Etrillard, C.; Mondieig, D.; Pechev, S.; Lebraud, E.; Létard, J. F.; Guionneau, P. Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size Reduction Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 5–6, 796–802. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201121>.
- (9) Moulet, L. Designs Rationnel et Exploratoire de Nanoparticules à Transition de Spin, Université de Bordeaux, 2015.
- (10) Paradis, N. Transition de Spin Photo-Induite : Vers Une Synergie Entre Stabilité et Métastabilité, Bordeaux 1, 2013.
- (11) GEORGE, S.; LAMPROYE, N. Caractérisation Des Nano-Objets. In *Ref: TIP510WEB - "Constantes physico-chimiques"*; Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur, 2014.
- (12) Gütllich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. Spin Crossover Phenomena in Fe(II) Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 419–427. <https://doi.org/10.1039/b003504l>.
- (13) Kahn, O. *Molecular Magnetism* Wiley-VCH. **1993**.
- (14) Gütllich, P.; Goodwin, H.; Garcia, Y. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; 2004.
- (15) Faulmann, C.; Chahine, J.; Malfant, I.; de Caro, D.; Cormary, B.; Valade, L. A Facile Route for the Preparation of Nanoparticles of the Spin-Crossover Complex [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) in Xerogel Transparent Composite Films. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (11), 2480. <https://doi.org/10.1039/c0dt01586e>.
- (16) Kroeber, J.; Audiere, J.-P.; Claude, R.; Codjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A. Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.Cntdot.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1994**, *6* (8), 1404–1412. <https://doi.org/10.1021/cm00044a044>.
- (17) Rietveld, H. M. The Rietveld Method. *Physica Scripta*. 2014. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
- (18) van Smaalen, S. *Incommensurate Crystallography*; Oxford University Press, 2007; Vol. 9780198570. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198570820.001.0001>.
- (19) Petricek, V.; Coppens, P.; Becker, P. Structure Analysis of Displacively Modulated Molecular Crystals. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1985**, *41* (5), 478–483. <https://doi.org/10.1107/S0108767385001027>.
- (20) Petříček, V.; Coppens, P. Structure Analysis of Modulated Molecular Crystals. V. Symmetry Restrictions for One-dimensionally Modulated Crystals. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44* (6), 1051–1055. <https://doi.org/10.1107/S0108767388007822>.
- (21) Petříček, V.; Van Der Lee, A.; Evain, M. On the Use of Crenel Functions for Occupationally Modulated Structures. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51* (4), 529–535. <https://doi.org/10.1107/S0108767395000365>.
- (22) Rodriguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192* (1–2), 55–69.
- (23) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B.; IUCr. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20* (2), 79–83. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.

- (24) Guionneau, P.; Marchivie, M.; Bravic, G.; Létard, J.-F.; Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIIln(NCS)₂] Complexes. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128. <https://doi.org/10.1007/b95414>.
- (25) Gravereau, P. *Introduction à La Pratique de La Diffraction Des Rayons X Par Les Poudres*; CNRS, Ed.; CNRS: Bordeaux, 2012.
- (26) Grosjean, A.; Daro, N.; Pechev, S.; Etrillard, C.; Chastanet, G.; Guionneau, P. Crystallinity and Microstructural Versatility in the Spin-Crossover Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018* (3–4), 429–434. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701150>.
- (27) Boulitif, A.; Louër, D. Powder Pattern Indexing with the Dichotomy Method. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37* (5), 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>.
- (28) Nieto-Castro, D.; Garcés-Pineda, F. A.; Moneo-Corcuera, A.; Pato-Doldan, B.; Gispert-Guirado, F.; Benet-Buchholz, J.; Galán-Mascarós, J. R. Effect of Mechanochemical Recrystallization on the Thermal Hysteresis of 1D Fe II -Triazole Spin Crossover Polymers. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (12), 7953–7959. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284>.
- (29) Siddiqui, S. A.; Domanov, O.; Schafner, E.; Vejpravova, J.; Shiozawa, H. Synthesis and Size-Dependent Spin Crossover of Coordination Polymer [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄). *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (3), 1077–1084. <https://doi.org/10.1039/d0tc03878d>.
- (30) Zheng, S.; Siegler, M. A.; Roubeau, O.; Bonnet, S. Influence of Selenocyanate Ligands on the Transition Temperature and Cooperativity of Babppy-Based Fe(II) Spin-Crossover Compounds. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (24), 13162–13173. <https://doi.org/10.1021/ic502381m>.
- (31) Roubeau, O.; Castro, M.; Burriel, R.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Calorimetric Investigation of Triazole-Bridged Fe(II) Spin-Crossover One-Dimensional Materials: Measuring the Cooperativity. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (12), 3003–3012. <https://doi.org/10.1021/jp109489g>.
- (32) Levchenko, G. G.; Khristov, A. V.; Varyukhin, V. N. Spin Crossover in Iron(II)-Containing Complex Compounds under a Pressure (Review Article). *Low Temp. Phys.* **2014**, *40* (7), 571–585. <https://doi.org/10.1063/1.4891445>.
- (33) Gütllich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.
- (34) Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials*; HALCROW, M. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Oxford, UK, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118519301>.
- (35) Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. Molecular Spin Crossover Phenomenon: Recent Achievements and Prospects. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313–3335. <https://doi.org/10.1039/c1cs15042a>.
- (36) König, E.; Ritter, G.; Waigel, J.; Goodwin, H. A. The Effect of Pressure on the Thermal Hysteresis of the First-Order Spin Transition in Bis(1,10-Phenanthroline-2-Carbaldehyde Phenylhydrazone) Iron (II) Complexes. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (6), 3055–3061. <https://doi.org/10.1063/1.449209>.
- (37) Grenoble, D. C.; Frank, C. W.; Barger, C. B.; Drickamer, H. G. Effect of Pressure on the Electronic Structure of Protoporphyrin IX, Hemiporphyrins, and Related Compounds. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (4), 1633–1644. <https://doi.org/10.1063/1.1676290>.
- (38) Garcia, Y.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Schmitt, G.; Gütllich, P. Pressure-Induced High Spin State in [Fe(Btr)₂(NCS)₂]-H₂O (Btr = 4,4'-Bis-1,2,4-Triazole)†. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (21), 5045–5048. <https://doi.org/10.1021/jp0004922>.
- (39) Long, G. J.; Hutchinson, B. B. Spin Equilibrium in Iron(II) Poly(1-Pyrazolyl)Borate Complexes: Low-Temperature and High-Pressure Moessbauer Spectral Studies. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (4), 608–613. <https://doi.org/10.1021/ic00251a023>.
- (40) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Itié, J.-P.; Polian, A.; Verdaguer, M. Pressure-Induced Spin-State Crossovers in Six-Coordinate Fe II L n L' m (NCS)₂ Complexes with L = L' and L ≠ L': A XANES Investigation. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (3), 574–580. <https://doi.org/10.1021/ic9507023>.
- (41) Szilágyi, P. Á.; Dorbes, S.; Molnár, G.; Real, J. A.; Homonnay, Z.; Faulmann, C.; Bousseksou, A. Temperature and Pressure Effects on the Spin State of Ferric Ions in the [Fe(Sal₂-Trien)][Ni(Dmit)₂] Spin Crossover Complex. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69* (11), 2681–2686. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.106>.
- (42) Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gütllich, P.; Létard, J. F.; Bouhedja, Y.; Kahn, O. Spin Crossover Behavior under Pressure of Fe(PM-L)₂(NCS)₂ Compounds with Substituted 2'-Pyridylmethylene 4-Anilino Ligands. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294* (6), 545–553. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00901-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00901-4).
- (43) Levchenko, G.; Ksenofontov, V.; Stupakov, A. V.; Spiering, H.; Garcia, Y.; Gütllich, P. Pressure Effect on Temperature Induced High-Spin–Low-Spin Phase Transitions. *Chem. Phys.* **2002**, *277* (2), 125–129.
- (44) Jeftic, J.; Menéndez, N.; Wack, A.; Codjovi, E.; Linarès, J.; Goujon, A.; Hamel, G.; Klotz, S.; Syfosse, G.; Varret,

- F. A Helium-Gas-Pressure Apparatus with Optical-Reflectivity Detection Tested with a Spin-Transition Solid. *Meas. Sci. Technol.* **1999**, *10* (11), 1059–1064.
- (45) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Garcia, Y. Pressure Effect Studies in Molecular Magnetism. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16* (14), S1087–S1108. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/019>.
- (46) Bonhommeau, S.; Molnár, G.; Goiran, M.; Boukheddaden, K.; Bousseksou, A. Unified Dynamical Description of Pulsed Magnetic Field and Pressure Effects on the Spin Crossover Phenomenon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74* (6), 064424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.064424>.
- (47) Slichter, C. P.; Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2142–2160. <https://doi.org/10.1063/1.1677511>.
- (48) Stoleriu, L.; Chakraborty, P.; Hauser, A.; Stancu, A.; Enachescu, C. Thermal Hysteresis in Spin-Crossover Compounds Studied within the Mechanoelastic Model and Its Potential Application to Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (13), 134102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.134102>.
- (49) Spiering, H. Elastic Interaction in Spin-Crossover Compounds. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2006; Vol. 235, pp 171–195. <https://doi.org/10.1007/b95427>.
- (50) Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gütlich, P. Pressure Effect Studies on Spin Crossover and Valence Tautomeric Systems. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221–249. <https://doi.org/10.1007/b96439>.
- (51) Boukheddaden, K.; Ritti, M. H.; Bouchez, G.; Sy, M.; Dîrtu, M. M.; Parlier, M.; Linares, J.; Garcia, Y. Quantitative Contact Pressure Sensor Based on Spin Crossover Mechanism for Civil Security Applications. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (14), 7597–7604. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00778>.
- (52) Linares, J.; Codjovi, E.; Garcia, Y. Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection. *Sensors* **2012**, *12* (4), 4479–4492. <https://doi.org/10.3390/s120404479>.
- (53) Li, H.; Peng, H. Recent Advances in Self-Assembly of Spin Crossover Materials and Their Applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2018**, *35*, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.12.007>.
- (54) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y.; Ksenofontov, V. Pressure Effect Studies in Molecular Magnetism. *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10* (1–2), 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.09.011>.
- (55) Merrill, L.; Bassett, W. A. Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-Ray Diffraction Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45* (2), 290–294. <https://doi.org/10.1063/1.1686607>.
- (56) Miletich, R.; Allan, D. R.; Kuhs, W. F. High-Pressure Single-Crystal Techniques. *Rev. Mineral. Geochemistry* **2000**, *41* (1), 445–519. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.14>.
- (57) Shen, Y.; Kumar, R. S.; Pravica, M.; Nicol, M. F. Characteristics of Silicone Fluid as a Pressure Transmitting Medium in Diamond Anvil Cells. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75* (11), 4450–4454. <https://doi.org/10.1063/1.1786355>.
- (58) McMahan, M. I. High-Pressure Crystallography. In *Advanced X-Ray Crystallography*; Rissanen, K., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 69–109. https://doi.org/10.1007/128_2011_132.
- (59) Grasset, O. Calibration of the R Ruby Fluorescence Lines in the Pressure Range [0-1 GPa] and the Temperature Range [250-300 K]. *High Press. Res.* **2001**, *21* (3–4), 139–157. <https://doi.org/10.1080/08957950108201020>.
- (60) Forman, R. A.; Piermarini, G. J.; Dean Barnett, J.; Block, S. Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science* (80-.). **1972**, *176* (4032), 284–285. <https://doi.org/10.1126/science.176.4032.284>.
- (61) Dorogokupets, P. I.; Dewaele, A. Equations of State of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally Consistent High-Temperature Pressure Scales. *High Press. Res.* **2007**, *27* (4), 431–446. <https://doi.org/10.1080/08957950701659700>.
- (62) Hammersley, A. P. FIT2D : A Multi-Purpose Data Reduction, Analysis and Visualization Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49* (2), 646–652. <https://doi.org/10.1107/S1600576716000455>.
- (63) Prescher, C.; Prakapenka, V. B. DIOPTAS : A Program for Reduction of Two-Dimensional X-Ray Diffraction Data and Data Exploration. *High Press. Res.* **2015**, *35* (3), 223–230. <https://doi.org/10.1080/08957959.2015.1059835>.
- (64) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- (65) Angel, R. J.; Alvaro, M.; Gonzalez-Platas, J. EosFit7c and a Fortran Module (Library) for Equation of State Calculations. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 405–419. <https://doi.org/10.1515/zkri-2013-1711>.

***Partie III: Elaboration de
céramiques moléculaires
à conversion de spin par
Cool-SPS***

Table des matières

A.	RAPPELS ET GENERALITES SUR LE FRITTAGE	119
A.1	DEFINITION	119
A.2	DIFFERENTES ETAPES DE FRITTAGE.....	120
A.3	DIFFERENTS TYPES DE FRITTAGE	121
A.3.1	<i>Frittage en phase liquide</i>	121
A.3.2	<i>Frittage en phase solide</i>	122
A.4	TECHNIQUES DE FRITTAGE	126
A.4.1	<i>Le Spark Plasma Sintering (SPS)</i>	128
A.5	VERS DES TECHNIQUES DE FRITTAGE A BASSE TEMPERATURE	131
A.5.1	<i>Différentes techniques de frittages à basse température</i>	132
A.5.2	<i>Cool-SPS : combler les lacunes entre méthodes thermiquement activées et assistées par solvant</i> ^{[66], [176]-[180]} 133	
A.6	CONCLUSION	134
B.	FRITTAGE DES POUDRES DES POLYMORPHES I ET II DE [Fe(HTRZ)₂(TRZ)](BF₄) PAR COOL-SPS	135
B.1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	135
B.1.1	<i>Machine SPS, outillage et collecte de données</i>	135
B.1.2	<i>Mesure de la densité relative</i>	137
B.1.3	<i>Optimisation des paramètres de frittage par Cool-SPS des polymorphes I et II</i>	138
B.1.3.a	Influence de la température et de la pression Cool-SPS.....	140
B.1.3.b	Influence de la rampe de montée en température	142
B.1.3.c	Influence du temps du palier	145
B.1.3.d	Influence de la puissance.....	146
B.1.3.e	Cartes de frittage et influence de la séquence de frittage	149
C.	PASTILLES OBTENUES PAR PRESSAGE A FROID.....	151
C.1	CARACTERISATION DES ECHANTILLONS OBTENUS PAR COOL-SPS ET PAR PRESSAGE A FROID	153
C.1.1	<i>Caractérisation mécanique, structurale et microstructurale</i>	153
C.1.1.a	Test de compression diamétrale	153
C.1.1.b	Analyses structurales.....	156
C.1.1.c	Analyses microstructurales.....	161
C.2	CARACTERISATIONS PHYSIQUES DES CERAMIQUES MOLECULAIRES A CONVERSION DE SPIN	167
C.2.1	<i>Analyses magnétiques</i>	167
C.2.1.a	Caractérisations diélectriques :	171
C.2.1.b	Mesures diélectriques du polymorphe I de [Fe(Htrz) ₂ (trz)] (BF ₄)	172
C.2.1.c	Mesures diélectriques du polymorphe II de [Fe(Htrz) ₂ (trz)] (BF ₄)	174
D.	CONCLUSION	175
E.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177

A. Rappels et généralités sur le frittage

Comme déjà discuté dans les parties précédentes, les matériaux à conversion de spin peuvent être présentés sous différentes formes, mono ou polycristaux, nano-objets, poudres, films minces, etc.... Bien que la forme céramique (polycristal dense et cohésif) soit potentiellement une mise en forme mieux adaptée pour mesurer les propriétés de ces matériaux, contrôler leur mise en forme et les intégrer dans les dispositifs, l'obtention de céramiques de matériaux moléculaires n'a jamais été rapportée, principalement en raison de leur stabilité thermodynamique limitée.

Dans la présente étude, l'objectif est d'abord d'élaborer les premières céramiques moléculaires fonctionnelles à partir des matériaux à conversion de spin essentiellement à partir du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Puis d'explorer les différentes propriétés (magnétiques, structurales, mécaniques, thermiques, diélectriques, etc...) de ces céramiques et les comparer aux propriétés du matériau de départ.

Avant tout, il est indispensable de commencer par donner une brève définition du terme « frittage » qui est employé pour désigner les procédés d'élaboration des céramiques. Une fois la définition fixée et délimitée, le frittage naturel (ou classique) sera discuté, afin de comprendre les outils disponibles et leurs impacts sur ce phénomène. Ces bases amèneront ensuite à une discussion sur les différentes techniques disponibles de nos jours et leurs champs d'applications, ce qui nous permettra de justifier le choix du Cool-SPS (Spark Plasma Sintering) dans notre étude.

A.1 Définition

Le terme "**frittage**" (sintering en anglais) peut avoir différentes définitions selon l'usage et les applications, dans ce chapitre nous proposons de retenir une définition basée sur les deux aspects physique et thermodynamique.

Le frittage peut être défini comme étant **un processus de transport de masse thermiquement activé**, qui permet de passer d'un agglomérat granulaire (poudre polycristalline donnée) à un solide massif dense et cohésif (céramique) de **même composition chimique que la poudre de départ**, sans fusion totale de celui-ci^[1] i.e. **en excluant toute réactivité chimique « en volume » au cours du procédé**. La consolidation provient de la formation de **liaisons chimiques aux interfaces**, entre les grains séparés. S'il y a fusion durant le processus, celle-ci doit rester localisée pour conserver la forme générale du matériau. Donc les conditions « traditionnelles » de frittage permettent en général l'obtention des phases thermodynamiquement stables.

Ainsi, le phénomène de frittage aboutit à l'élaboration de céramiques ayant des propriétés mécaniques améliorées, par diminution de la densité d'interface (et donc de l'énergie libre) et par création ou renforcement des liaisons chimiques aux interfaces (plus de cohésion) ce qui conduit à un échantillon **très cohésif**.

Cette conversion de la poudre en une **structure bien densifiée** aura lieu aussi par remplacement des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide^[2] et par changement de la porosité et de la géométrie des pores accompagné d'une **réduction de l'énergie libre globale du système**^{[3][4]}.

De ce fait, **le frittage est généralement décrit par deux critères** les propriétés mécaniques ou **la cohésion et le taux de densification appelé aussi densité relative (d_r)**, ou en d'autres termes la porosité (p) avec $p = \frac{V_p}{V}$; $d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$; où V est le volume total, V_p le volume des pores, et V_{th} le volume théorique du matériau à densité maximale (densité du monocristal correspondant).

Dans ce qui suit, on se focalisera, d'une façon générale, sur l'évolution de la densité relative à l'issue du phénomène de frittage.

A.2 Différentes étapes de frittage

Avant le frittage, en particulier dans le cas du frittage conventionnel sans application de pression (frittage libre), un matériau polycristallin, constitué de particules en contact, peut être mis en forme par différentes méthodes, comme par exemple, la formation de pastilles par simple application de pression uniaxiale, ce qui conduit à la formation de ce qu'on appelle le **cru (« green body »)**. Cette étape a également un deuxième objectif, qui est le réarrangement des grains, sous l'effet de la pression ce qui minimisera la présence de macropores qui ne pourront pas être éliminés par la suite. Une fois porté à température suffisante, généralement de l'ordre de 0,5 à 0,8 fois sa température de fusion, le phénomène de frittage commence et la densité relative du cru mis en jeu va par suite évoluer selon une courbe similaire à celle présentée par la **figure III.1**.

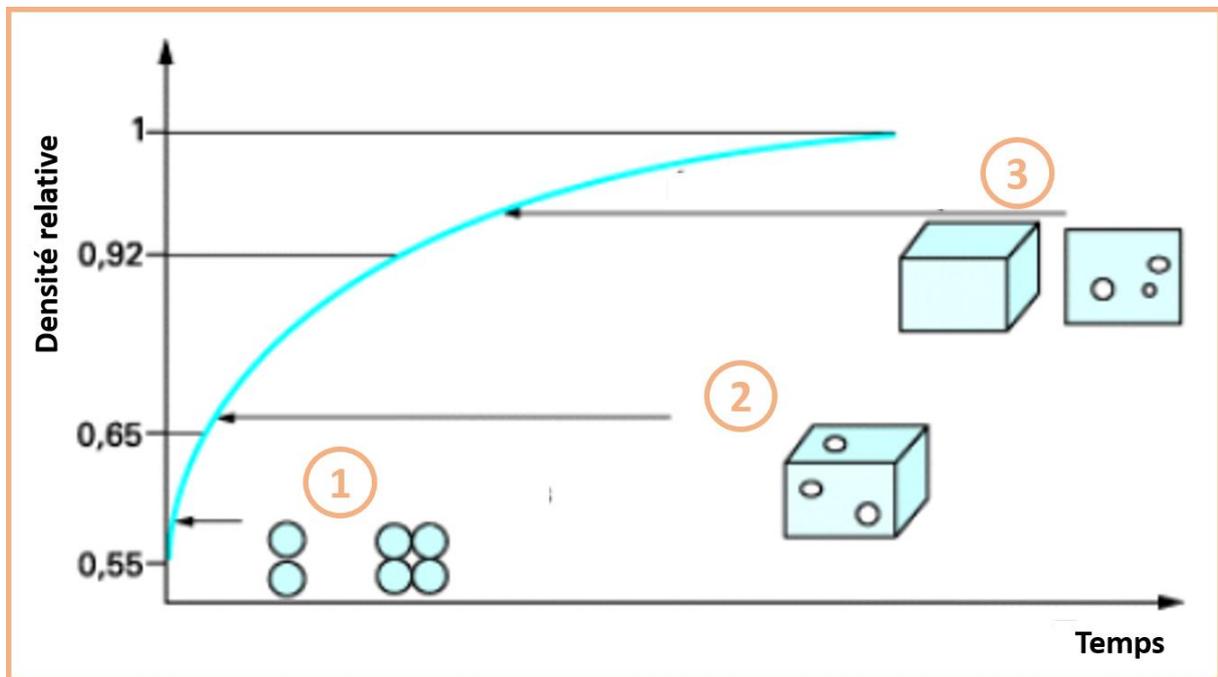


Figure III.1 : Evolution de la densité relative au cours du frittage^[5].

Le frittage se déroule alors en trois étapes^[6]: le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Ces trois étapes sont accompagnées d'une nette évolution de la densité relative d_r .

- Le **stade initial (1)**: $0,5 < d_r < 0,65$, cette étape est caractérisée par la formation rapide des ponts entre les grains (cous de frittage). La courbure convexe des surfaces des grains et la courbure concave des cous se rapprochent. On a alors la **création de joints de grains**. À ce stade le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de la taille des particules.
- Le **stade intermédiaire (2)**: $0,65 < d_r < 0,92$, la majeure partie du frittage intervient lors de cette deuxième étape, caractérisé par un réarrangement granulaire, une redistribution et une diminution de la densité d'interfaces. Toute cette évolution de la microstructure conduit à l'élimination **de la porosité ouverte**, accompagnée d'une **forte augmentation de la densité relative**.

- Le **stade final (3)**: $d_r > 0,92$, cette étape conduit à l'**élimination de la porosité fermée** et elle est accompagnée généralement d'une **forte croissance granulaire**. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique maximale du matériau ($d_r=1$), mais cette étape de consolidation est souvent lente et difficile à atteindre car les gaz piégés à l'intérieur du solide doivent être évacués par diffusion à travers le volume.

En parallèle, un second effet se produit lorsque l'échantillon est chauffé pendant le processus de frittage. Ce phénomène, qui peut être parfois problématique, est la **croissance granulaire**. Cela entraîne une augmentation de la taille moyenne des grains et, si elle intervient trop tôt, cette croissance crée de grandes porosités fermées qui peuvent empêcher toute densification supplémentaire.

Selon l'application visée, différentes densités et puretés chimiques peuvent être obtenues. Certaines applications comme les céramiques transparentes, par exemple, nécessitent une densité proche de 100%^[7], d'autres comme les biocéramiques, et en particulier l'hydroxyapatite qui représente un enjeu important pour le greffage osseux^[8], nécessitent parfois une porosité de 20-30% seulement.

Ce qu'on a présenté ici constitue une approche générale du frittage conventionnel, mais en réalité ces phénomènes (densification et croissance granulaire) peuvent évoluer suivant différents paramètres, *tels que les types et les techniques de frittage adoptés*.

A.3 Différents types de frittage

Conformément à ce qui est déjà présenté dans la partie précédente, les types de frittage diffèrent eux aussi selon l'usage et les points de vue.

D'un point de vue technique, on distingue essentiellement deux types de frittage : le **frittage libre** réalisé uniquement par simple chauffage (sous air ou sous atmosphère contrôlée), sans contrainte mécanique, et le **frittage sous contrainte** réalisé par application simultanée d'une contrainte mécanique et du chauffage. On utilise généralement ce dernier pour augmenter les densités relatives obtenues ou aussi dans le cas des matériaux difficiles à fritter.

Dans la plupart des cas, le phénomène de frittage ne sert qu'à la densification et la consolidation, par suite la composition chimique du produit final est semblable à celle de la poudre initiale. Mais dans certains cas, ce phénomène a un double but: **il permet la densification d'une part mais aussi la synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou Solide-gaz, on parle alors dans ce cas du frittage réactionnel**^[9].

D'un point de vue physico-chimique^{[2][4]}, on distingue deux types de frittage décrits ci-après.

A.3.1 Frittage en phase liquide

Si au cours de la consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on considère un frittage en phase liquide^[10], durant lequel le transport de matière se fait par mécanisme de dissolution-précipitation^[11]. Dans ce cas, une partie du grain solide (en surface) se dissout dans la phase liquide et la précipitation se fait au niveau des interfaces solide-liquide (**figure III.2**, partie jaune entre les deux grains). Un paramètre important dans ce mécanisme concerne les forces de capillarité, qui vont jouer sur l'efficacité de la dissolution-précipitation^[12]. La forme des grains sera ensuite modifiée, et on a donc

une densification, ce type de frittage fait aussi intervenir le phénomène de mouillabilité^[13] et celui du flux visqueux^[14] qui s'applique pour les matériaux amorphes.

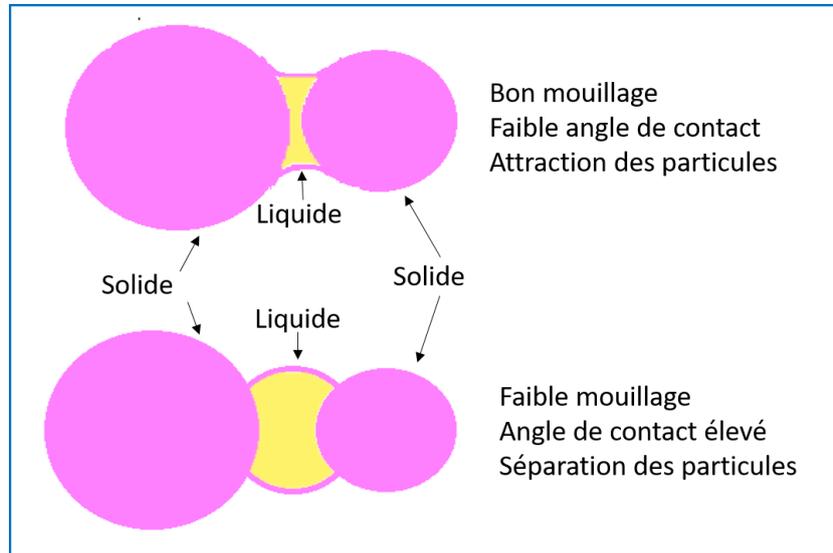


Figure III. 2 : Représentation schématique de l'influence de la mouillabilité d'un solide sur la répartition du liquide entre deux grains^[15].

A.3.2 Frittage en phase solide

Dans le cas contraire, il s'agit d'un **frittage en phase solide** qui lui fait intervenir essentiellement le phénomène de défauts ponctuels et le transport des constituants au sein du matériau est assuré, dans ce cas, par deux types de diffusion, soit à partir de la surface des grains (diffusion superficielle) ou au niveau des joints de grains (diffusion volumique)^[6] (figure III.3).

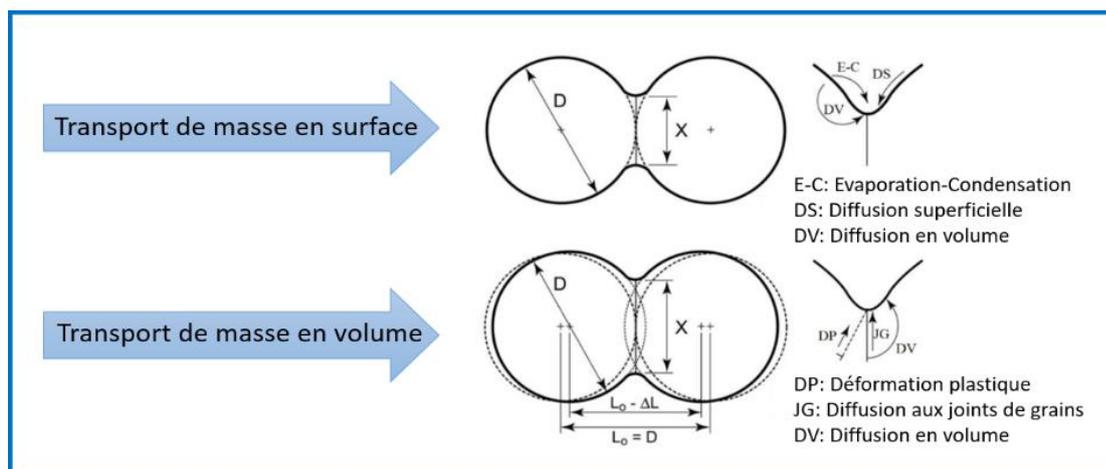


Figure III-3 : Mécanismes de transport de masse lors du frittage en phase solide^[16].

Au cours du phénomène de frittage en phase solide deux processus sont mis en évidence (figure III.4):

La croissance granulaire (1) qui aura lieu lorsque le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide-gaz par diminution du nombre de grains et **la densification** (2) elle-même où le système tend, cette fois-ci, à diminuer les interfaces solide-gaz, en favorisant les interfaces solide-solide par soudure des grains. Dans la grande majorité des systèmes, le frittage est une combinaison des deux phénomènes **grossissement et densification** (3).

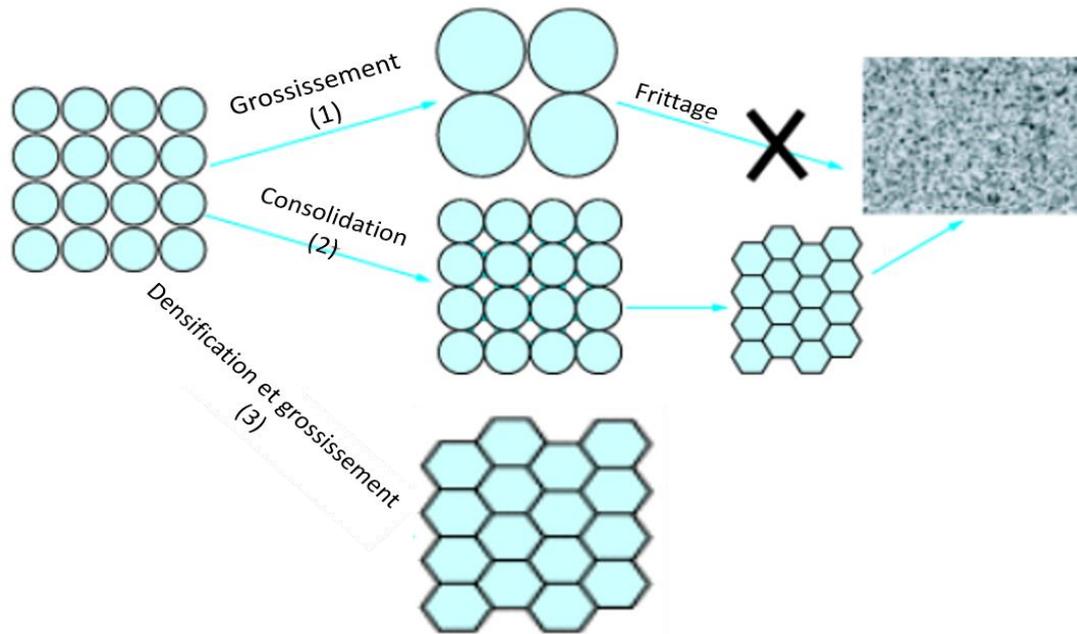


Figure III.4 : Les mécanismes de frittage : Croissance de grains et frittage^{[5][17]}

Les travaux présentés dans cette thèse se rapprochant des caractères du frittage en phase solide (absence de solvant, composé présentant une décomposition à l'état solide...), il est intéressant de présenter dans la suite de ce paragraphe les deux aspects qui doivent être réunis pour le permettre: l'aspect thermodynamique qui traduit la faisabilité théorique du procédé, d'une part, et la nécessité d'une cinétique de frittage suffisante, d'autre part.

Approche thermodynamique : Réduction de l'énergie superficielle

La force motrice du frittage sans contrainte est donnée par la variation de l'énergie libre de Gibbs selon l'équation suivante^[18]

$$\Delta G = \gamma_{ss}\Delta A_{ss} + \gamma_{sg}\Delta A_{sg}$$

γ_{ss} et γ_{sg} représentent respectivement, les énergies superficielles des interfaces solide-solide (joints de grain) et solide-gaz (pores) et ΔA_{ss} et ΔA_{sg} les variations des aires des interfaces solide-solide et solide-gaz au cours du frittage.

En règle générale, les énergies d'interfaces solide-solide sont plus faibles que les énergies d'interfaces solide-gaz ($\gamma_{ss}\Delta A_{ss} < \gamma_{sg}\Delta A_{sg}$).

Au cours du frittage, on a une diminution de l'aire des interfaces solide-gaz (ΔA_{sg}) par la formation et la croissance des joints de grains. La valeur de (ΔA_{ss}) devient alors positive et celle de (ΔA_{sg}) devient négative. Et par suite, comme pour toute transformation spontanée, (ΔG) est bien négatif à la fin du

frittage^[19]. **Le système va donc évoluer dans le sens d'une réduction de son énergie libre de Gibbs (ΔG).** Cela explique la compétition entre les deux phénomènes discutés dans le paragraphe précédent (croissance granulaire et densification).

- Dans le premier cas, **cas de la croissance granulaire, la diminution de l'aire des interfaces solide-gaz est réalisée grâce au grossissement moyen des grains** (les particules fusionnent et grossissent, ce qui diminue leur nombre) $\Delta A_{sg} + \Delta A_{ss} < 0$. **La cohésion du matériau n'est alors pas améliorée (fig. III.4. (1)),** car cette diminution de l'aire des interfaces solide-gaz est induite par des mécanismes de coalescence qui engendrent une légère diminution de la surface du solide et ce sont les interfaces qui assurent cette cohésion. Ce phénomène, ne contribue pas à la densification bien qu'il aide à baisser l'énergie libre de Gibbs du système, par contre il est assimilé dans certains cas à un « gaspillage » de la force motrice^[20].
- Dans le deuxième cas, **cas de densification, la diminution est réalisée au profit de la création d'interfaces solide-solide** (ou joints de grains) **moins énergétiques** $\Delta A_{sg} < 0$, $\Delta A_{ss} > 0$ et $\Delta A_{sg} + \Delta A_{ss} = 0$ (création de joints de grains), **ce qui augmente la cohésion et la densification du matériau (fig. III.4.(2)).**

Donc afin d'agir sur la force motrice du frittage, **il s'agira ainsi de favoriser le deuxième phénomène, dans la mesure où l'on souhaite densifier le matériau.** Par suite, on peut changer le rapport $\left(\frac{\gamma_{sg}}{\gamma_{ss}}\right)$, en optimisant les conditions thermiques du frittage^[21]. Le taux de densification sera d'autant plus favorisé que ce rapport est élevé^[22].

Cette approche thermodynamique met en évidence les conditions nécessaires pour le frittage, par contre il est indispensable d'avoir une énergie motrice qui fera évoluer le système dans le sens d'une réduction de son énergie superficielle.

Aspect cinétique du frittage

Le transfert de matière lors du frittage est favorisé par différents stimuli tels que la courbure de surface du matériau, la pression appliquée (cas des frittages sous contrainte) ou même les réactions chimiques^{[19][20]}.

a) La courbure de la surface du matériau

Si l'on considère une surface courbe, le potentiel chimique d'un constituant i en un point A ($\mu_i^A(r)$) de cette surface sera différent de celui du même constituant i ($\mu_i^A(\infty)$) d'une surface plane^[10] (**figure III.5**). L'équation de Gibbs -Thomson^[23] ci-dessous nous montre que le potentiel chimique d'une particule est inversement proportionnel à son rayon de courbure :

$$\mu_i^A(r) - \mu_i^A(\infty) = 2\Omega \frac{\gamma_{sg}}{R}$$

Où Ω est le volume molaire, γ_{sg} est la tension interfaciale solide-gaz et r est le rayon de la particule (r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux en A (ici $r_1 = r_2 = r$)). Ces rayons sont par convention positifs si la surface est convexe et négatifs si la surface est concave.

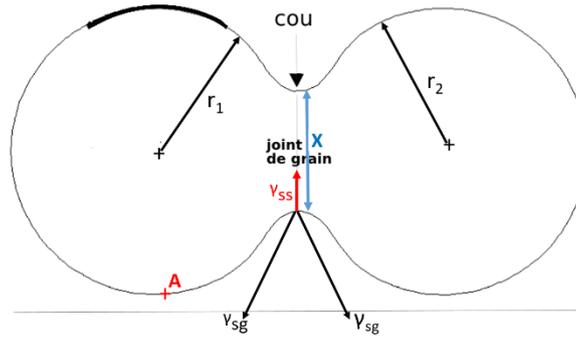


Figure III.5 : Modèle de frittage avec deux particules de rayon initial r et de cou de taille X .

Les systèmes à forts potentiels chimiques ont un plus grand excès d'énergie de surface γ_{sg} , ce qui les rend plus réactifs et favorables au frittage^{[24][25]}.

De même, le potentiel de frittage σ évalue l'importance de la courbure de surface selon l'équation ci-dessous, dérivée de la relation de Laplace^[26]

$$\sigma = \gamma_{sg} \left(\frac{2}{X} - \frac{4D}{X^2} \right)$$

Où D est le diamètre des deux particules et X la taille du cou.

Cette équation montre que le potentiel de frittage est inversement proportionnel à la taille du cou. Et par suite, **une poudre de faible granulométrie offrira de plus grands rayons de courbure, de plus faibles tailles de cous, et donc un meilleur potentiel de frittage**. Cette stratégie étant largement appliquée pour réduire les température et/ou durée de frittage.

b) La pression appliquée

Dans le cas du frittage sous contrainte le contact entre les particules augmente sous l'effet de la pression appliquée, ce qui a pour effet une augmentation de l'énergie du système, cette énergie supplémentaire est quantitativement estimée par cette équation : pour une mole de particules de volume Ω .

$$W = p\Omega$$

Où W est l'énergie apportée par la pression appliquée p et Ω le volume d'une mole de particules.

Cela entraîne deux effets sur la densification du matériau^[27]:

- Un effet intrinsèque

La pression exercée modifie les courbures locales des interfaces solide-gaz ce qui augmente la force motrice du frittage et renforce ainsi les mécanismes de diffusion du frittage naturel^{[27], [28]}.

- Un effet mécanique

La pression appliquée met en compression les particules à leur point de contact, ce qui détruit les éventuels agglomérats présents dans la poudre et favorise la réorganisation des particules au cours du frittage^{[27],[29]}. Cette mise en compression locale génère des mécanismes de densification supplémentaires, qui s'ajoutent aux mécanismes de diffusion thermique du frittage naturel. D'une

part, la pression induit une déformation plastique du matériau au niveau des points de contact entre les particules due à une augmentation des contraintes au niveau des joints des grains qui peuvent atteindre des valeurs locales supérieures à la limite d'élasticité du matériau^[28]. Et d'autre part un élargissement de la surface des contacts renforçant les mécanismes de diffusion thermique, lorsqu'ils sont mobilisés^[28]. Avec l'élargissement des contacts, les contraintes locales diminuent. A partir d'une certaine déformation, ces contraintes décroissantes ne sont plus suffisantes pour induire d'autres déformations plastiques, mettant fin au transfert local par écoulement plastique^[28].

c) Réactions chimiques

Deux types de réactions chimiques se déroulent lors du processus de frittage, celles **aux interfaces** qui permettent la formation des joints de grains et qui doivent être mobilisées pour obtenir une céramique cohésive, et **les réactions chimiques en volume**, plus difficilement contrôlables, conduisant à des changements de la composition chimique de l'échantillon et par suite une perte de matière et même une formation d'un nouveau composé et sont rarement mobilisées. **L'influence de la réactivité chimique intrinsèque (i.e. en volume, ou conduisant à une modification de la composition chimique) sur le processus de frittage peut parfois dépasser celle de la réactivité chimique induite par la courbure des surfaces et la pression appliquée^[20].**

On peut donc bénéficier de synergies entre réactivité chimique en volume et en surface, ou au contraire des antagonismes, les réactions en volume conduisant à des hétérogénéités microstructurales et compositionnelles difficilement maîtrisables. *Or en Cool-SPS (mais pas dans nos travaux), les réactions chimiques en volume sont fréquemment le pivot de la stratégie de frittage.*

Ces différents mécanismes constituent la base essentielle de nombreuses techniques de frittage élaborées à travers les années.

A.4 Techniques de frittage

Depuis des siècles, différentes techniques de frittage ont été développées pour des raisons à la fois technologiques et économiques: obtention de densités élevées, réduction des coûts, de la température et du temps nécessaire au frittage etc. Comme déjà évoqué dans les parties précédentes, on peut distinguer deux grandes catégories de techniques. **Le frittage naturel ou frittage libre**, caractérisé par l'absence de pression mécanique et **le frittage sous charge**, caractérisé par l'application d'une pression mécanique, uniaxiale ou isostatique, pendant le cycle de frittage (chauffage, palier et refroidissement).

Dans ce qui suit, on va présenter un tableau récapitulatif des différentes techniques de frittage (le principe de ces techniques est détaillé en **annexe 5**).

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

Type	Gamme T	Gamme P	Paramètres additionnels	Conditions Thermodynamiques	Force motrice	Avantages	Inconvénients
Frittage libre	Conventionnel	Ambiante	Fondants...	Equilibre	Diffusion à l'état solide	Efficacité, culture approfondie	Durée, coût énergétique, incompatible avec les matériaux thermodynamiquement fragiles
	Micro-ondes	Ambiante	Suscepteurs...	Equilibre/Hors Equilibre	Diffusion à l'état solide	Rampes très rapides, coût énergétique limité	Dépendance à la susceptibilité électromagnétique des matériaux, efficacité du couplage, homogénéité de la céramique finale...
Frittage assisté par puissance électrique	Flash	Ambiante	Champ électrique	Hors Equilibre	Fusion localisée aux joints de grain, Electromigration	Abaissement de la température de frittage, rapidité...	Réduction voire dégradation du matériau, contrôle de la forme finale...
	Hot-Pressing	10 à 50 MPa	Fondants	Equilibre	Déformation plastique, diffusion à l'état solide	Efficacité sur les matériaux réfractaires	Mise en oeuvre coûteuse, coût énergétique, texturation de la céramique
	Hot Isostatic Pressing	20 à 200 MPa	Fondants	Equilibre	Déformation plastique, diffusion à l'état solide	Efficacité, homogénéité de la microstructure et des propriétés	Mise en oeuvre plus complexe, coût énergétique
	Spark Plasma Sintering	110 MPa (graphite)	Courant Pulsé	Equilibre / Autre équilibre	Déformation plastique, Diffusion à l'état solide, Electromigration	Rampes très rapides, efficacité importante sur des matériaux diversifiés	Complexité de la mise en oeuvre, environnement réducteur (sous vide)...
Frittage assisté par puissance électrique	Jusqu'à 2500°C						
Frittage sous contraintes	700-1800°C						
Frittage assisté par pression	700-2000°C						

Tableau III-1 : Tableau regroupant les différentes techniques de frittage et les conditions expérimentales associées.

Le **tableau III.1** regroupe les différentes techniques de frittage rencontrées dans la littérature. Ces techniques sont classifiées en fonction des conditions expérimentales de frittage et des contraintes extérieures appliquées. Dans ce qui suit, on va se limiter à décrire brièvement le Spark Plasma Sintering (SPS), car c'est la technique de frittage utilisé dans le cadre de cette thèse.

A.4.1 Le Spark Plasma Sintering (SPS)

Aussi connu sous le nom de « Field Assisted Sintering Technique » (FAST)^[27] ou même « Pulsed Electric Current Sintering » (PECS)^[44], il s'agit d'une technique de frittage dite « non-conventionnelle » permettant de densifier des matériaux pulvérulents, sans ajout d'additifs. Elle combine, à la fois, l'application de chargement mécanique uniaxial entre 1 et 100 tonnes (soit des forces de 10 à 1000 kN) et du courant électrique (direct pulsé) de forte intensité, jusqu'à 20 kA^[45], et de faible tension, à travers les électrodes de la presse, les pistons, la matrice (usuellement en graphite) et parfois à travers l'échantillon lorsque celui-ci est conducteur. Lorsque l'échantillon est isolant le courant ne passe théoriquement que par le moule^[46]. Les vitesses de chauffage peuvent atteindre 1000 °C/min (selon la configuration de l'appareil). Le temps caractéristique du « frittage SPS » est de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

Cette rapidité et cette grande efficacité du procédé dans la consolidation de tous types de matériaux (céramique, métal, oxyde ou composite) quel que soit leur état d'organisation (cristallisé ou amorphe), a fait que le SPS est fortement adopté actuellement par les compagnies japonaises telles que Sumitomo et Tokita comme technique avancée de la métallurgie des poudres. Au début des années 2000, de nombreux travaux^{[47], [48]} ont permis l'automatisation de ce procédé en vue d'applications industrielles.

A.4.1.a.i.1 Dispositif **de frittage**^[49]

La figure III.6 montre le schéma du principe du SPS et le positionnement de l'échantillon dans l'environnement expérimental. Les poudres sont ainsi introduites dans une enceinte conductrice (matrice + pistons), qui est généralement en graphite mais peut être aussi en carbure de tungstène WC, en acier, SiC... et qui est positionnée entre deux électrodes sous **pression uniaxiale**. L'utilisation de matrices en graphite permet un chauffage jusqu'à 2000°C, mais induit des limites de pression de 100 à 150 MPa. En revanche, d'autres matrices comme celles en carbure de tungstène WC, par exemple, offrent, quant à elles, la possibilité de travailler sous des pressions pouvant atteindre jusqu'à 900 MPa (100°C) et une température d'utilisation limitée à 900°C (100 MPa). Malheureusement, il est impossible d'appliquer simultanément des conditions extrêmes de température et de pression. Actuellement le développement de nouvelles matrices élargit la gamme des conditions expérimentales accessibles (double paroi graphite^[50], SiC^[51]), mais le choix de la matrice à utiliser reste dépendant des matériaux de départ et des conditions expérimentales (T et P) mises en jeu, par exemple, dans notre cas, pour le frittage des matériaux moléculaires fragiles à conversion de spin, on a choisi de travailler avec des matrices en carbure de tungstène, qui limitent les risques d'interactions moule/matériau et permettent d'explorer une gamme de températures et de pressions appropriées à ce matériau thermodynamiquement fragile.

Le frittage se fait dans une chambre étanche dans laquelle l'atmosphère peut être contrôlée. Ceci permet d'effectuer des frittages sous vide secondaire (jusqu'à 6.10⁻³Pa), ou primaire (6 à 10 Pa) sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) voire oxydante (air, oxygène) mais dans ce dernier cas les matrices en graphite et en WC risquent l'oxydation au-delà d'une certaine

température. L'intérieur des matrices peut être recouvert de papier graphite (papyex), pour améliorer les contacts électriques entre les pistons et les matrices et faciliter le démoulage des produits mis en forme. Après le démoulage, les céramiques sont polies pour retirer le papyex résiduel.

Des entretoises en graphite et carbure de tungstène de diamètres régressifs sont mis en place de part et d'autre de la matrice, formant une colonne de frittage entre les électrodes, afin d'assurer une bonne transmission de la force appliquée et une bonne conductivité au sein de la colonne de frittage (*figure III.6*).

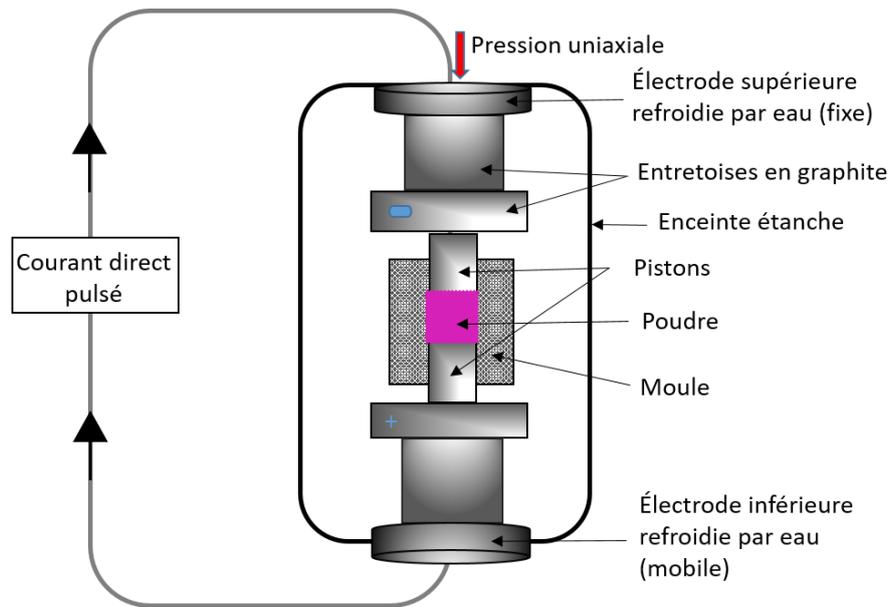


Figure III.6 : Schéma de principe du frittage SPS (les entretoises en WC ne sont pas représentées)

Les paramètres expérimentaux qui ont une forte influence sur la densification en SPS sont principalement **la température, la pression appliquée et les vitesses de chauffage et de refroidissement.**

La spécificité du SPS vient du **mécanisme de chauffage**, ainsi un courant électrique pulsé intense, avec des temps de pulses de 3,3 ms traverse la matrice, voire l'échantillon dans le cas d'un matériau conducteur^[46], et génère l'énergie nécessaire à l'élévation de la température de l'échantillon par effet Joule, ce qui permet d'être au plus près de la température visée au point de mesure, et réduit, en grande partie, le gradient de température conduisant à une stabilisation thermique plus rapide et plus efficace. Cependant, en fonction de la conductivité électrique de l'échantillon fritté, le trajet du courant peut changer^[52]. De plus les échantillons frittés par SPS sont majoritairement de formes cylindriques ou parallélépipédiques, car les formes complexes des pièces mises en forme, peuvent accentuer les échauffements locaux (jusqu'à fusion), dus à l'application de forts courants en des temps très courts. Des stratégies adaptées ont cependant été développées pour permettre l'élaboration de formes complexes^[53]. Le système de chauffage différencie donc le SPS des techniques de frittage plus traditionnelles comme le pressage à chaud (Hot Pressing HP) qui utilise un système de chauffage radiatif, chauffant de l'extérieur vers l'intérieur par conduction. Les vitesses de chauffage peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés par minute ce qui représente un avantage non négligeable de la technologie SPS par rapport aux autres méthodes de frittage conventionnelles, où la vitesse de chauffage est limitée à un maximum de quelques dizaines de degrés par minute.

Le refroidissement se fait naturellement ou par rampes contrôlées. La machine dispose d'un système de refroidissement des électrodes par l'eau permettant d'éviter les surchauffes suite au passage du courant. Les températures sont mesurées de deux manières différentes, par un pyromètre optique qui détermine la température de surface de la matrice, pour les hautes températures (> 1000°C) ou par un thermocouple de type K positionné dans un trou présent au milieu de la matrice pour les températures inférieures à 1000°C. Par les deux moyens de mesure, il est tout à fait possible que cette mesure ne reflète pas la température réelle à laquelle est soumis l'échantillon, du fait de gradient de température susceptible d'exister entre la surface et le cœur de la matrice. L'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs de consigne a été étudié par Langer et al. sur deux géométries différentes, sur deux appareils l'un en Allemagne de type FAST (FCT HP 25/1, FCT) et l'autre l'SPS (Dr. Sinter SPS-825S, Sumitomo) au Japon^[54]. Récemment, beaucoup de recherches visent à comprendre les gradients de pressions et de températures dans les échantillons, la matrice et les entretoises et lors de la mise en forme de pièces complexes. Différentes méthodes de simulations sont mises en œuvre comme celle des éléments finis^[55] et visent à favoriser l'obtention de pièces homogènes, mais cet aspect de modélisation ne fait pas partie des axes de travail de cette thèse.

La force appliquée est comprise entre 3 et 50 kN (pour la machine SYNTEX SPS-515S de l'ICMCB, avec une force de contact de 3kN au minimum) et elle est convertie en pression en tenant compte du diamètre du moule. Tout au long du cycle SPS, un capteur enregistre le déplacement entre les électrodes le long de la colonne, permettant de mettre en évidence les effets de dilatation/contraction liés à la température, la pression et bien entendu à la densification de l'échantillon. Le déplacement constitue un paramètre important pour évaluer la reproductibilité lors de l'étude d'échantillons de même nature.

Il est à noter que les mécanismes de densification intervenant lors du frittage SPS sont encore mal compris. Ainsi, différentes hypothèses ont été avancées, la plus ancienne est **la génération de plasma ou de micro-décharges entre les grains**^{[54], [56]-[58]} au moins dans la phase initiale de frittage, et ce plasma a moins d'influence à mesure que la porosité diminue^[59]. Cependant, celle-ci est de plus en plus controversée et aucune preuve de l'existence de ces phénomènes n'a pu être mise en évidence^{[60], [61]}. L'existence d'autres phénomènes spécifiques a fait l'objet de recherches, notamment Munir et al. attribuent l'effet du frittage à **la présence d'un champ électrique qui active la diffusion**^[27]. D'autres auteurs l'attribuent à un **phénomène d'électromigration au sein de la matière**^{[27], [62], [63]} ou **l'influence du champ électrique sur la microstructure du matériau fritté**^{[64], [65]}.

Les questionnements concernant les mécanismes en jeu en SPS sont tout aussi valides concernant le Cool-SPS, qui ajoute à la liste les mécanismes liés à l'application d'une pression significative (déformation plastique des grains...) voire à la nature des matériaux eux-mêmes (flux visqueux...). Les travaux présentés dans ce manuscrit, s'ils offriront l'opportunité de questionner les mécanismes en jeu dans le Cool-SPS, n'ont cependant pas vocation à répondre à cette question fondamentale.

Le SPS est reconnu comme une technologie très efficace pour fritter une large gamme de matériaux, qu'il s'agisse de conducteurs électriques/thermiques ou d'isolants^{[66]-[68]}. Il peut être utilisé aussi pour consolider des matériaux fonctionnels, nouveaux ou inhabituels, ainsi que des nano et des multi-matériaux^{[69]-[71]}. Le SPS permet de fritter les matériaux à une température plus basse^[27] et dans un temps plus court que les techniques de pressage conventionnelles ou à chaud et d'atteindre aussi des densifications élevées^[56]. Cela représente un avantage non négligeable pour les matériaux difficiles à fritter par les techniques conventionnelles, pour les matériaux nanostructurés ainsi que pour le contrôle des interfaces en multi-matériaux. La liste qui suit, présente quelques exemples de matériaux frittés par SPS:

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

- ✚ Les céramiques: comme les oxydes ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ^[72], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ^[73], Y_2O_3 ^[74], YAG ^[74], MgO ^[74], ZrO_2 ^[75], ZnO ^[76]), les non oxydes (frittage d'AlN translucide^[77], SiC ^[78], BN cubique^[79]), les céramiques transparentes^{[80], [81]}.
- ✚ Les métaux^{[82], [83]}: comme le fer nanocristallin^[84], l'aluminium^[52], l'alliage de fer et de molybdène^[85], l'assemblage métallique multicouche Mo-Si-Mo^[86].
- ✚ Les composites: tels que WC-Co^[87], alumine-TiC-Ni^[88], $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ ^[89], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ^[90], $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ^[91], l'alliage CuTiZrNiSnSi ^[92].
- ✚ D'autres matériaux comme les polymères: polyéthylène, polypropylène et polyimide^[59], les matériaux multicouches^[62] ou de formes complexes^[93].

Il est également largement reconnu que la technique SPS permet de **limiter le grossissement des grains lors du frittage**, et ainsi de **conserver une structure nanométrique**^{[83], [93]–[96]}, à l'instar de techniques comme le Hot Pressing à induction ou le Hot Isostatic Pressing.

Rappelons que dans la présente étude, l'objectif est d'obtenir les premières céramiques moléculaires à partir des matériaux à conversion de spin (thermodynamiquement fragiles), avec des niveaux de densification élevés tout en travaillant à basse température. Une diminution importante de la température de frittage a déjà été obtenue pour certains matériaux en SPS, par exemple sur des poudres nanométriques de ZnO, frittées à 400°C pendant 10 min, sous une pression 50 MPa et qui donnent des céramiques densifiées à 97%^[97], alors qu'une température supérieure à 800°C est nécessaire d'ordinaire^{[98], [99]}. Les auteurs discutent l'importance d'utiliser des rampes de chauffage élevées (> 100°/min), ce qui est l'un des avantages de la technique^[100]. Afin de mieux la contextualiser, nous allons aborder dans la suite la problématique du frittage basse température.

A.5 Vers des techniques de frittage à basse température

Toutes les techniques déjà mentionnées dans les paragraphes précédents se font par chauffage à très hautes températures, ce qui empêche l'élaboration des céramiques à partir de matériaux thermodynamiquement fragiles, comme les composés à conversion de spin (SCO) par exemple, d'où la nécessité des procédés de densification des matériaux à basse température.

Une définition objective du « frittage à basse température » peut difficilement être établie, car elle dépend fortement du contexte et de la période. Par exemple, en 2015, pour les matériaux diélectriques, la basse température était considérée comme inférieure à 900°C et l'ultra-basse température inférieure à 650°C^[101]. Un an plus tard, Guo & al. définissent l'ultra-basse température comme inférieure à 400°C^[102]. Récemment, la notion d'Ultra Low Energy Sintering (ULES)^[103] limite la température maximale de frittage à 300°C, et cette notion ajoute au chauffage l'application d'une haute pression (centaines de MPa), en présence d'une phase liquide transitoire, ce qui accélère le transport de masse, la plasticité et la diffusion joint de grain – surface. De fait, la majorité des méthodes de frittage basse température sont assistées par solvant.

Suivant une autre approche, en s'appuyant sur le transport de matière thermiquement activé, qui est mobilisé dans la plupart des techniques de frittage dont le frittage conventionnel, **les basses températures correspondent au domaine dans lequel le transport de matière par diffusion à l'état solide est inexistant ou inefficace**. Cette limite pouvant être variable selon les matériaux mais, typiquement, étant de l'ordre de 600°C pour de nombreux composés inorganiques. Dans des systèmes

organiques ou moléculaires, l'application même du concept de diffusion à l'état solide peut-être questionnable lorsqu'il s'agit de recourir à la mobilité de molécules, même si des espèces chargées (ions en particuliers) peuvent être mobilisées au sein d'édifices moléculaires. C'est donc cette zone de température ($T < 600^{\circ}\text{C}$) que nous allons considérer dans la suite de ce manuscrit, puisque l'on peut supposer que des frittages réalisés dans cette gamme de température devront mobiliser des mécanismes spécifiques et différents, au moins partiellement, des mécanismes conventionnels de frittage.

A.5.1 Différentes techniques de frittages à basse température

Chronologiquement, d'après S. Grasso et al [106], les techniques apparaissent dans l'ordre suivant : l'Hydrothermal Reaction Sintering (**HRS**) en 1976^[104]; le Cold Sintering (**CS**) en 1979^[105] ; l'Hydrothermal Hot Pressing (**HHP**) en 1986^[106]; le reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (**rHLPD**) en 2007^[107], le Room Temperature Densification (**RTD**, groupe d'Heli Jantunen) en 2014^{[108]-[110]}, le cold sintering process (**CSP**, groupe de Clive Randall) en 2016^[102] et le frittage Hydro-Solvothermal (**HSS**) développé à l'ICMCB depuis 2017^[111]. La figure III.7 illustre les principales différences expérimentales entre ces techniques. Dans les parties qui suivent, on va donner une brève définition et quelques exemples d'applications pour chacune de ces techniques qui, à l'exception du CS, rentrent toutes dans la catégorie des méthodes de frittage assisté par solvant. Le tableau ci-dessous regroupe les différentes techniques de frittage basses températures, dont le mécanisme est détaillé dans l'*annexe 6*.

	Type	Gamme T	Gamme P	Paramètres Additionnels	Conditions Thermodynamiques	Force motrice	Avantages	Inconvénients
Frittage sous contraintes	Cold Sintering Process	Amb-300°C	Jusqu'à 500 MPa	Solvant	Hors Equilibre	Déformation plastique, dissolution reprécipitation	Efficacité à basse température, simplicité de mise en œuvre, faible coût énergétique	Matériaux à dissolution non congruente, matériaux hydrosensible.
	Hot Hydrothermal Pressing	Amb-375°C	Jusqu'à 500MPa	Solvant	Equilibre	Déformation plastique, dissolution reprécipitation	Efficacité à basse température, faible coût énergétique	Matériaux non solubles
	Cool-SPS	Jusqu'à 600°C	Jusqu'à 900MPa	Courant pulsé, réactivité chimique	Equilibre / Hors Equilibre / Autre Equilibre ???	Réactivité chimique spécifique, déformation plastique	Efficacité à BT, compatible matériaux thermodynamiquement fragiles, variabilité rampes P, T...	Nombreux paramètres, conditions de frittage spécifique à chaque composition, complexité de la mise en œuvre

Tableau III-2 : Tableau regroupant les différentes techniques de frittage basses températures et les conditions expérimentales associées.

Le **tableau III.2** représente les différentes techniques de frittage basses températures. Compte tenu de l'objectif de cette thèse qui est le frittage des matériaux à conversion de spin thermodynamiquement fragiles, on va se focaliser uniquement sur le Cool-SPS, qui a permis l'obtention de céramiques moléculaires sans mobiliser de solvant.

A.5.2 Cool-SPS : combler les lacunes entre méthodes thermiquement activées et assistées par solvant^{[66], [176]–[180]}

Depuis 2012, le Cool-SPS est développé à l'ICMCB, initialement pour le frittage de matériaux thermodynamiquement fragiles. Le Cool-SPS s'appuie sur une gamme de pression étendue (jusqu'à 900MPa) et la réactivité spécifique induite par l'application de courants pulsés, propres au SPS, pour réaliser des frittages efficaces à des températures inférieures à 600°C. Ce faisant, le Cool-SPS requiert des stratégies de frittage spécifiques et ne s'appuie pas sur les mécanismes traditionnels de diffusion à l'état solide. Il s'inscrit donc parmi les méthodes de frittage basse température.

Au cours du développement du Cool-SPS, une preuve de concept a d'abord été acquise, par la densification de matériaux ferroïques thermodynamiquement fragiles^{[176], [179], [180]}. Il a été démontré à cette occasion que le Cool-SPS permet non seulement d'obtenir des céramiques cohésives et de **hautes densités relatives** de ces matériaux fragiles, mais également **d'augmenter la stabilité de certains matériaux**^{[180][178], [180]} (**figure III.7**). Cette figure montre que pour trois des échantillons étudiés, une stabilité thermique accrue est observée en conditions Cool-SPS. Les cupricarbonates $(\text{Na/K})_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ ont été frittés à 80°C au-delà de leurs températures de décomposition dans l'air, et jusqu'à 130°C pour le pyrophosphate $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$ (température de décomposition de 170°C dans l'air) qui a été fritté avec succès à 300°C. MnSO_4 a montré un comportement différent; le frittage ayant été efficace à 400°C, soit 380°C en dessous de sa décomposition normale sous air (environ 780°C)^[180]. D'autres matériaux ont été synthétisés par Cool-SPS^[176]. Au-delà de ces résultats, le Cool-SPS a permis l'élaboration de la première céramique moléculaire^[177], constituée d'acétate de cuivre diamine, qui ne présente pas de propriétés remarquables en dehors de sa couleur. Mais ce résultat inédit a permis d'envisager la mise en forme de matériaux moléculaires d'intérêt, tels que les matériaux à conversion de spin, qui font l'objet du présent travail.

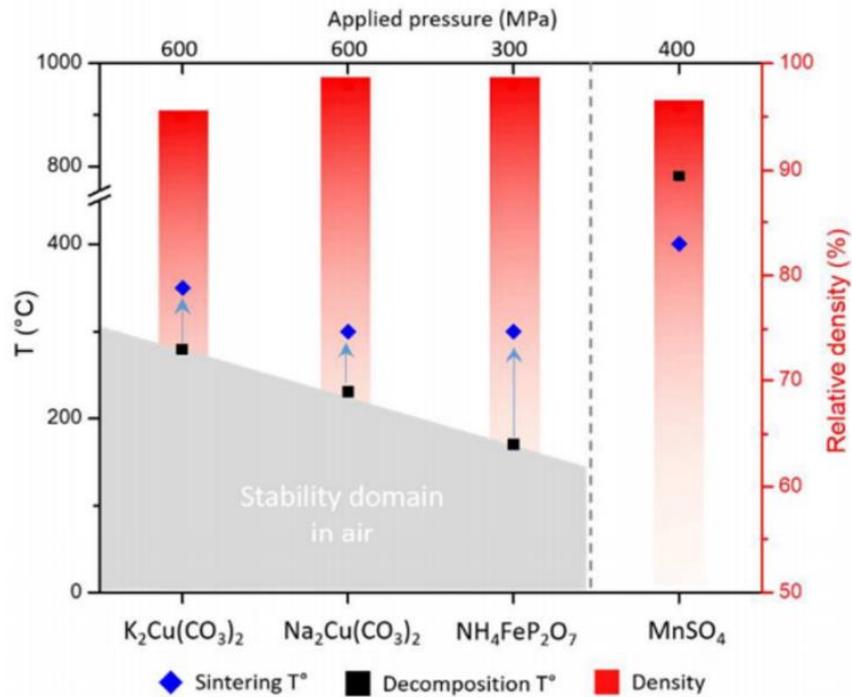


Figure III.7 : Les températures de décomposition, les conditions de frittage Cool-SPS (température et pressions) et les densités relatives des céramiques obtenues pour quatre matériaux fragiles. La zone grise représente le domaine de stabilité des précurseurs sous air et les flèches représentent le gain de stabilité dans les conditions Cool-SPS^[180].

A.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les différents types de frittage et nous avons pu voir aussi que la physico-chimie du frittage est très complexe et que les paramètres qui peuvent l'influencer sont très nombreux allant des caractéristiques des poudres de départ telles que la taille des grains, le niveau d'hydratation ou la chimie de surface, aux conditions du frittage lui-même comme la température, la pression, le temps du palier, l'atmosphère et la présence ou non du courant électrique.

Différentes techniques de frittage ont été présentées avec leurs avantages et leurs inconvénients afin de choisir celle qui est la plus adaptée à notre projet (élaboration des céramiques moléculaires à partir des matériaux à conversion de spin thermodynamiquement fragiles).

Dans ce contexte les **techniques de frittage à basses températures** telles que le rHLPD, le CSP et le frittage hydro/solvothermal semblent être des bons candidats. Toutes ces techniques permettent la densification d'un nombre important de matériaux, **en présence d'un solvant**. C'est d'ailleurs parce que le transport de matière se fait *via* une phase liquide, contrairement à la diffusion à l'état solide mobilisée par les méthodes conventionnelles, que le frittage assisté par solvant requiert moins d'énergie que le frittage conventionnel.

Cependant les matériaux à conversion de spin, surtout le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, contiennent des cations Fe^{2+} sensibles à l'eau et à d'autres solvants. C'est pourquoi le **Cool-SPS, mis en œuvre sans l'aide d'un solvant, est un excellent candidat pour le développement de céramiques moléculaires fonctionnelles**. Il permet d'envisager le frittage de **poudres sèches** de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, dans des conditions compatibles avec la stabilité thermique de ce matériau, en tirant parti de la réactivité

apportée par l'usage de **courants électriques pulsés**. Les travaux antérieurs ayant montré la possibilité de fritter des matériaux moléculaires^[177] fragiles^[180] par Cool-SPS, ils confirment le choix de cette technique. Nous allons donc dans la suite présenter les travaux menés afin d'obtenir des céramiques moléculaires denses et cohésives constituées du matériau à conversion de spin sélectionné, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

B. Frittage des poudres des polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ par Cool-SPS

B.1 Conditions expérimentales

B.1.1 Machine SPS, outillage et collecte de données

Le frittage SPS a été réalisé, à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), à l'aide d'une machine SPS SYNTEX Dr. Sinter lab. 515- S (**figure III.8**). Cet appareil peut délivrer un courant pulsé de 1500 A et une tension maximale de 20 V, pour une température maximale de 2500°C, avec une vitesse de chauffe pouvant atteindre 500°C/min. Cette machine offre la possibilité de surveiller la température à l'aide d'un thermocouple (25°C - 900°C) ou d'un pyromètre optique (700°C - 3000°C). La presse uniaxiale a une charge maximale de 50 kN, tandis que le dispositif impose l'application d'une force minimale de 3.1 KN (pression de contact) afin de garantir le contact électrique dans la colonne de frittage.

Dans le cadre de cette thèse, seul le thermocouple a été utilisé, sous atmosphère de vide primaire (6-10 Pa) avec un courant continu pulsé (12-2 On/Off). Un moule en carbure de tungstène de 10 mm de diamètre est aussi utilisé (**figure III.9. d**) dont les parois internes sont revêtues d'une feuille de Papyex de 0,2 mm d'épaisseur. La poudre est aussi placée directement entre deux disques de Papyex (**figure III.9.c**). Ces feuilles en papyex forment une couche protectrice qui sert à prévenir d'éventuelles réactions entre la matrice et le matériau, mais également à faciliter le démoulage. Deux pistons en carbure de tungstène viennent compléter ce dispositif, puis le moule est placé, dans la chambre du SPS, entre une série d'entretoises de carbure de tungstène et de graphite de diamètres croissants, servant à concentrer le courant délivré par les électrodes et à transmettre la pression appliquée sur l'échantillon (**figure III.8**). Les électrodes délivrent un courant continu pulsé, qui permet, par effet Joule, la montée en température du système. Au-dessus et en-dessous de ces électrodes se trouvent deux pièces en acier dans lesquelles circule l'eau assurant leur refroidissement. Il est à noter qu'aucune étape antérieure de pré-compactage de la poudre n'a été réalisée pour toutes nos expériences qui ont été réalisées à partir de poudres brutes de synthèse.

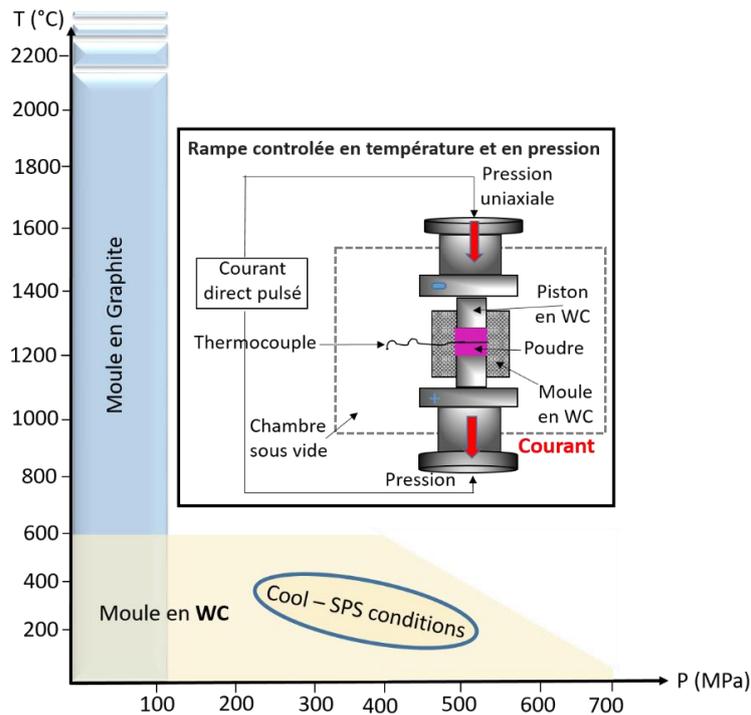


Figure III.8: Schéma du processus de frittage SPS, la zone jaune correspond aux conditions exploratoires avec les outils décrits précédemment (moule en carbure de tungstène de 10mm en particulier), soit de $T_{amb}/600MPa$ à $600^{\circ}C/300MPa$.

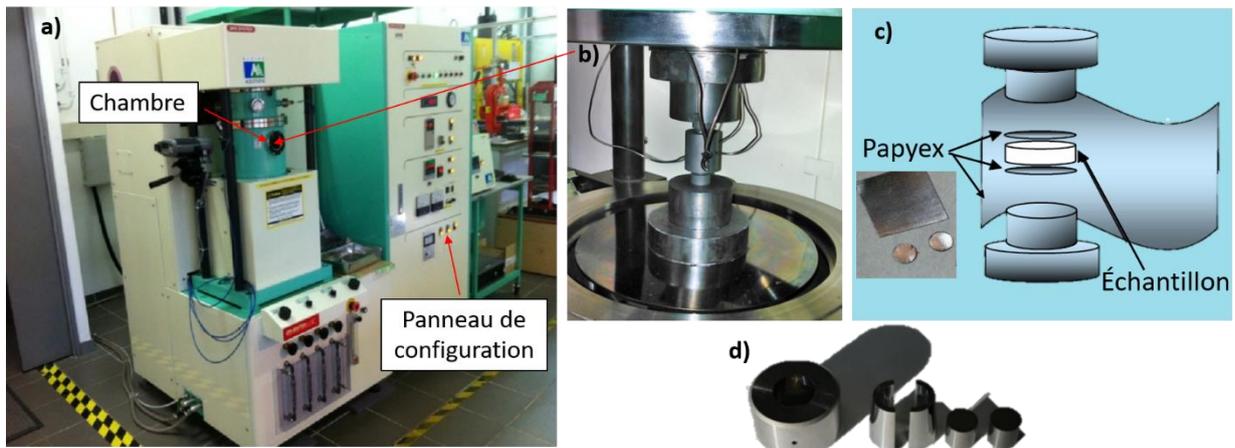


Figure III.9: (a): SPS Doctor Sinter lab. 515- S utilisé à l'ICMCB, (b): Figure du montage de la colonne de l'intérieur de la chambre SPS, (c): Schéma montrant le papyex tout autour de l'échantillon, (d): moule en carbure de tungstène (WC: Co).

L'appareillage SPS permet de collecter les données relatives à l'évolution, au cours des expériences, des valeurs de **tension** (vert) et d'**intensité** (bleu foncé) de **déplacement** (marron), à la pression de gaz au sein de la chambre (**Pirani**) (rose) et bien sûr aux profils de température (rouge) et de pression (orange) appliqués (**figure III.10**). Cet ensemble de données collecté lors de chaque expérience constitue un monitoring du frittage qui peut nous apporter de nombreux renseignements. Parmi-ceux-ci, le déplacement est le principal. Il représente la dilatation ou compression de la colonne de frittage, qui comprend les déformations élastiques et thermiques des éléments de la colonne, mais aussi la densification de l'échantillon. Ce type de présentation sera utilisé dans la suite de ce chapitre.

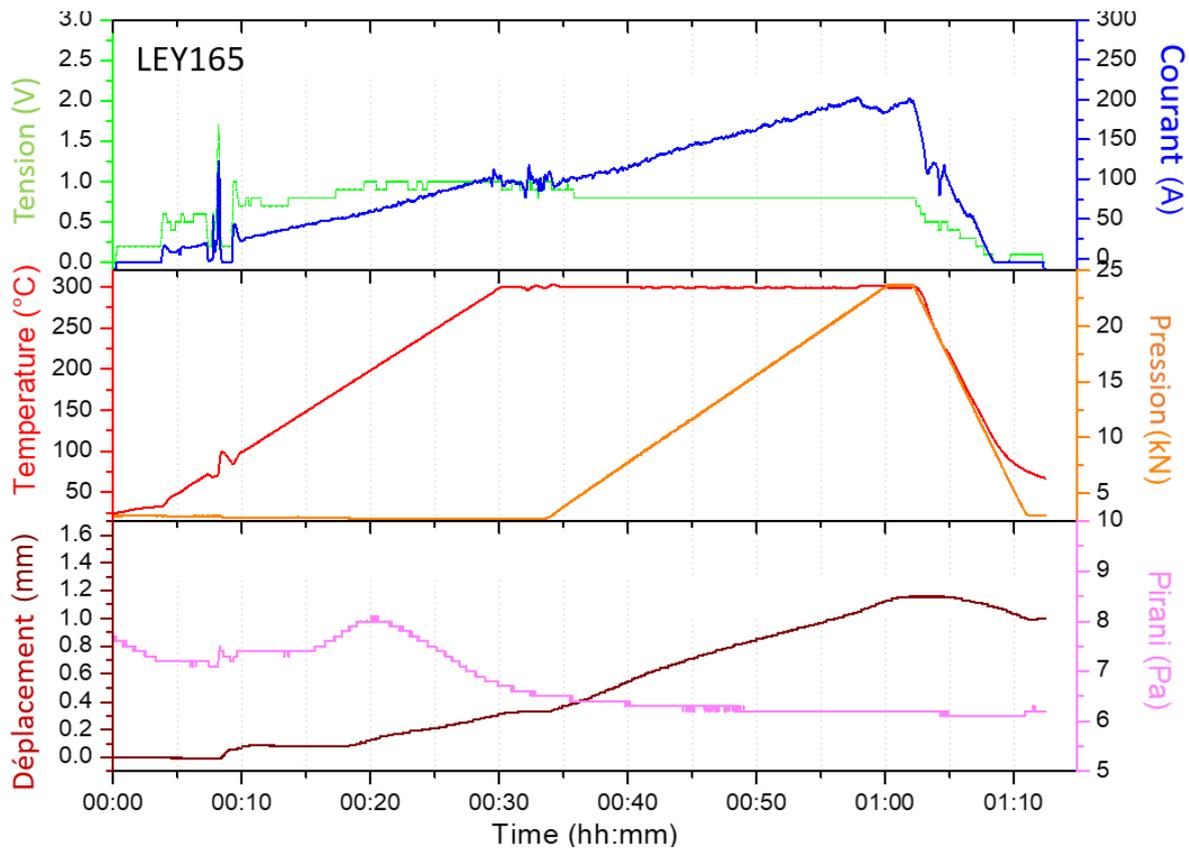


Figure III.10: Monitoring SPS de l'expérience LEY165 (polymorphe I).

La (figure III.10) donne un exemple de monitoring d'une poudre de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ frittée par Cool-SPS. Le monitoring montre que la pression de 300MPa est appliquée au palier de température. On peut noter la flèche bleue sur la figure, qui montre très certainement la signature de la transition induite par la température entre les états bas et haut spin, vers 100 °C (373K). Cette observation illustre comment le monitoring peut nous renseigner sur l'évolution de l'échantillon.

B.1.2 Mesure de la densité relative

En revenant vers la définition récemment proposées pour les céramiques moléculaires, qui indique qu'

*« une céramique moléculaire est un solide polycristallin **dense et cohésif** dans lequel les forces intermoléculaires contribuent, partiellement ou totalement, à la liaison aux niveaux atomique (structure cristalline) et microstructural (joints de grains)^[177] » !*

Et afin d'évaluer la qualité des céramiques obtenues par Cool-SPS, une attention particulière a été apportée, dans ce travail, à déterminer la **densité relative** et la **résistance à la rupture des céramiques moléculaires fonctionnelles élaborées**. Nous allons rappeler ici les modalités retenues pour déterminer la densité relative, tandis que les modalités des essais mécaniques seront présentées ultérieurement.

Les céramiques obtenues sont en forme de disque, dont les dimensions sont représentées sur la (figure III.11.a). Leur densité expérimentale $\rho_{\text{expérimentale}}$ est déterminée géométriquement. D'autres méthodes complémentaires permettent de déterminer à densité relative, telles que: la pycnométrie hélium (sous réserve d'un échantillon de volume suffisant et ne présentant pas de porosité ouverte),

la méthode d'Archimède (avec un non-solvant approprié), voire la porosimétrie au mercure. Dans ce travail, la méthode géométrique a été retenue pour l'évaluation de la densité relative de nos céramiques. A partir de l'évaluation de la masse m , de l'épaisseur e et du rayon r de l'échantillon (à l'aide d'un pied à coulisse pour les deux derniers, **figure III.11.b**). Un protocole précis a été suivi, chaque valeur du diamètre est la moyenne de 10 mesures prises par le pied à coulisse tout autour du céramique et chaque valeur de l'épaisseur est également la moyenne de 8 valeurs mesurées. À l'expression suivante est utilisée:

$$\rho_{\text{expérimental}} = \frac{m}{\pi r^2 e}$$

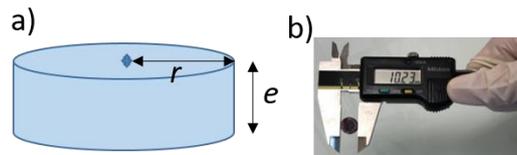


Figure III.11: (a): Dimensions de l'échantillon de céramique pour l'évaluation expérimentale de la densité, (b): pied à coulisse.

La densité relative (d_r) de chaque échantillon obtenu est déduite ultérieurement du rapport des deux masses volumiques expérimentale et théorique. La masse volumique théorique de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ calculée à partir de la structure cristalline est égale à $1,79 \text{ g/cm}^3$, à l'état bas spin, qui est l'état thermodynamiquement stable à température ambiante. L'incertitude estimée sur la valeur de la densité géométrique est évaluée à $\Delta\rho = 0,141 \text{ g.cm}^{-3}$, due aux erreurs de mesure suivantes: $\Delta e = \pm 0,15 \text{ mm}$, $\Delta r = \pm 0,13 \text{ mm}$, et $\Delta m = \pm 0,01 \text{ mg}$. Ainsi,

$$d_r = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100$$

L'optimisation des conditions expérimentales, présentée dans la partie suivante, vise à obtenir des céramiques de densités relatives élevées (>90%) à partir des deux poudres **A et B correspondant aux polymorphes I et II décrits au chapitre précédent**.

B.1.3 Optimisation des paramètres de frittage par Cool-SPS des polymorphes I et II

Il est indispensable de rappeler ici que le Cool-SPS offre la possibilité de partir de poudres de compositions significativement différentes de la phase cible^[179], ou conduire à la stabilisation d'une phase inaccessible par des voies « classiques »^[176]. De nombreuses observations expérimentales, au cours de ce travail et de travaux connexes, suggèrent que dans les conditions Cool-SPS le potentiel chimique est modifié, *i.e.* on évolue dans un diagramme de phase différent d'un classique diagramme (T, P). Si la stratégie adoptée dans les présents travaux repose sur le frittage d'une poudre de composition homologue à celle de la céramique finale, certains résultats nous amèneront à revenir sur ces considérations autour de l'obtention de phases différentes de celles attendues sur des bases thermodynamiques.

L'objectif de cette partie consiste à explorer l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux du Cool-SPS :

- Les valeurs de température et de pression
- L'ordre d'application de la température et de la pression ou séquence de frittage

- La durée de palier en pression-température
- La rampe de montée en température
- La puissance

Sur le frittage des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Il s'agira donc de déterminer les paramètres permettant d'atteindre une densification optimale.

Toutes les expériences ont **eu lieu sous vide dynamique**, à l'aide d'un moule en carbure de tungstène, la colonne de frittage étant constituée de 8 espaceurs en WC (4) et en graphite (4).

Afin d'estimer la stabilité des poudres de départ en condition Cool-SPS, des expériences exploratoires sont menées en faisant varier par palier la température et/ou la pression. (Rappelons ici que la limite de stabilité en température du polymorphe I est de 350 °C, alors que celle du polymorphe II est de 200 °C (mesures ATG/ chapitre II)). La **figure III.12** représente le monitoring d'une de ces expériences, réalisées préalablement au présent travail.

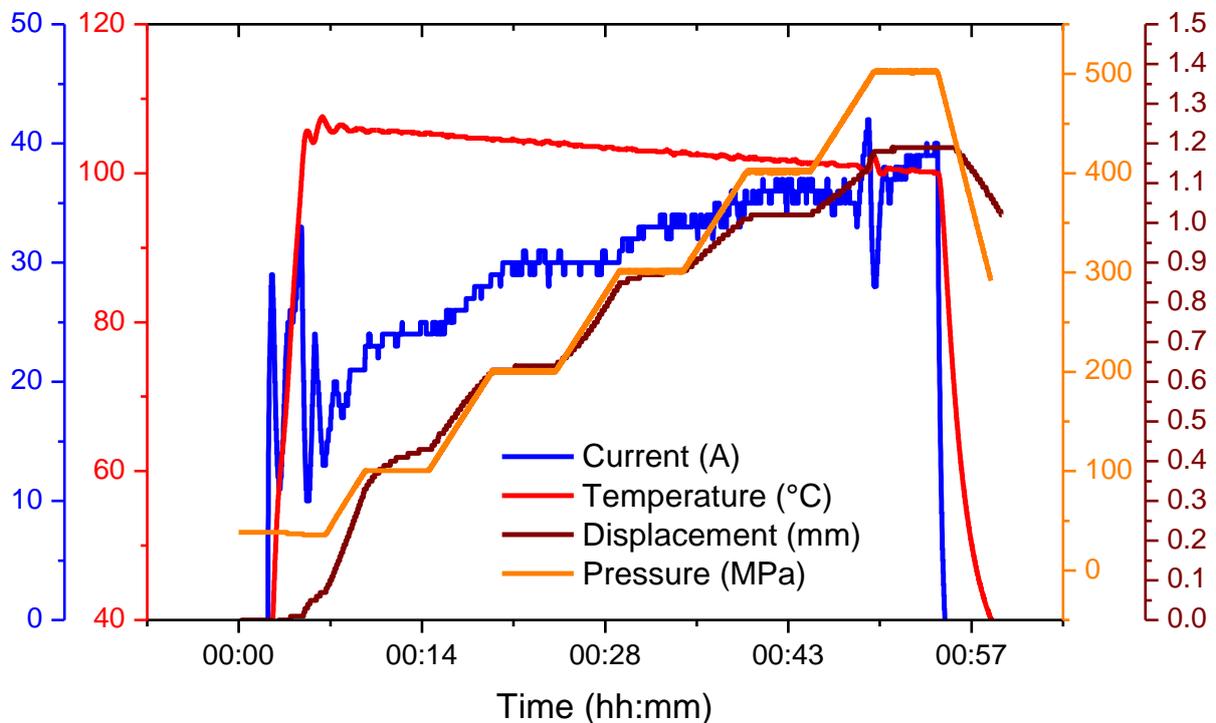


Figure III.12 : monitoring SPS d'un essai préliminaire réalisé à 100°C et en augmentant la pression par palier (bleu : courant, orangé : pression, rouge : température, marron : déplacement).

On peut observer des irrégularités de régulation du courant (courbe bleue) en début de cycle, qui sont à relier à la température de travail de 100°C, loin des conditions usuelles. La discontinuité en courant observée aux plus hautes pressions est très certainement la signature d'une transition de spin induite par la pression vers 500 MPa. Les courbes de pression (orangé) et de déplacement (marron) montrent la densification concomitante à l'augmentation de la pression. Enfin la courbe rouge montre que la température a été légèrement supérieure à la consigne en début de cycle (situation désignée par le terme d'« overshoot » et liée aux anomalies de régulation du courant en début de cycle), mais ensuite assez bien régulée jusqu'à la transition de spin induite par la pression. A ces données s'ajoutent également le monitoring de la tension et de la pression gazeuse dans la chambre, qui ne sont pas représentées sur la figure III.16. Dans la suite, les données issues des monitorings de différentes expériences seront exploitées (sous forme de tableau ou de figures) afin d'examiner l'influence des

différents paramètres expérimentaux mentionnés précédemment sur l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles par Cool-SPS.

Différentes températures ont été testées pour les deux polymorphes, en se basant sur leurs températures de décomposition obtenues par ATG (chapitre II) qui sont 300°C pour le polymorphe I et 200°C pour le polymorphe II. Ainsi les températures testées pour le polymorphe I sont: 100, 150, 200, 250, 300 et même 350°C car il a été démontré que les conditions Cool-SPS peuvent étendre le domaine de stabilité thermique de certains matériaux^[180]. Les températures testées pour le polymorphe II sont: 50, 100, 150, 200, 250 et 300°C.

Le deuxième paramètre clé est la pression maximale appliquée lors du frittage, sachant que la pression de contact est de 40 MPa dans nos conditions expérimentales. Par suite les pressions utilisées pour le polymorphe I sont: 60, 100, 200, 300, 400, 500 et 600 MPa et celles utilisées pour le polymorphe II sont: 60, 100, 200 et 300 MPa, on rappelle que des pressions bien supérieures avaient été appliquées lors des expériences synchrotron sans provoquer de décomposition des composés.

D'autres paramètres tels que la durée de palier, les rampes ou la puissance, ont été optimisés à la suite de la température et de la pression. Finalement, un autre facteur primordial à prendre en compte est la **séquence de frittage**, c'est-à-dire **le moment d'application de la température et de la pression**, par suite trois possibilités ont été étudiées. L'application de la pression avant la température ou de la température avant la pression ou bien une application simultanée. Dans la suite sont détaillées les observations concernant tous ces paramètres, avant de présenter des cartes de frittage qui permettent de mieux cerner les conditions expérimentales optimales pour l'obtention de céramiques moléculaires fonctionnelles. Il est indispensable de mentionner ici que toutes les expériences ont été répétées (généralement trois fois), afin de présenter des résultats consolidés et reproductibles.

B.1.3.a Influence de la température et de la pression Cool-SPS

La température et la pression sont généralement les deux paramètres clé du frittage. La densité relative est le paramètre retenu afin d'évaluer les meilleures conditions de température et de pression pour l'élaboration de céramiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ par Cool-SPS. Usuellement des expériences exploratoires où l'on fait varier la température et la pression par palier pour déterminer ce que peut supporter la poudre de départ sont réalisées.

Afin d'évaluer l'influence de la température, une pression fixe de 300 MPa pour le polymorphe I, et de 60 MPa pour le polymorphe II, ont été retenues à la suite des expériences exploratoires mentionnées précédemment. La séquence de frittage retenue a été l'application de la température avant la pression, qui est la stratégie « par défaut » en Cool-SPS.

a) Polymorphe I (Température puis pression de 300 Mpa)					
Température (°C)	25	100	200	250	300
Densité relative (%)	73	75	85	90	95

b) Polymorphe II (Pression de 60 Mpa puis température)						
Température (°C)	50	100	150	200	250	300
Densité relative (%)	55	60	81	96	84	70

Tableau III.3: Variation de la densité relative en fonction de la température à 300 MPa pour le polymorphe I (a) et à 60 MPa pour le polymorphe II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Les essais aux plus faibles températures (<150°C pour le polymorphe I et <100°C pour le polymorphe II) montrent une densification insuffisante avec des densités relatives inférieures à 75%. L'importante porosité résiduelle suggère que la densification est essentiellement due au réarrangement granulaire, tandis que la tenue mécanique des céramiques (telle que perçue, non mesurée) pourrait indiquer que l'étape de formation des cous de frittage a été initiée.

Les échantillons frittés à 300°C pour le polymorphe I et 200°C pour le polymorphe II atteignent des densités relatives de 95 à 96% respectivement. **Seule l'activation de mécanismes de transport de matière peut permettre de densifier aussi efficacement ces matériaux. Il sera intéressant dans la suite de s'interroger sur la nature de ces mécanismes ainsi que sur les stimuli qui les activent.**

Afin d'évaluer l'influence de la pression, une température fixe de 100°C pour le polymorphe I, et de 50°C pour le polymorphe II, a été retenue. En effet ces températures insuffisantes pour obtenir une bonne densification (à 300 et 50 Mpa pour les polymorphes I et II respectivement), permettront ultérieurement de questionner le rôle des mécanismes de densification assistés par la pression. Comme précédemment pour l'étude de la température, les expériences ont été réalisées en appliquant d'abord la température, puis la pression.

a) Polymorphe I (Température de 100 °C puis pression)							
Pression (MPa)	60	100	200	300	400	500	600
Densité relative (%)	40	75	75	75	75	83	85

b) Polymorphe II (Température de 50 °C puis pression)		
Pression (MPa)	60	100
Densité relative (%)	55	65

Tableau III.4 Variation de la densité relative en fonction de la pression à 100 °C pour le polymorphe I (a) et à 50 °C pour le polymorphe II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Concernant le polymorphe I, on constate que la densification s’améliore au plus hautes pression (500-600 MPa), pour atteindre 85% au maximum. Une telle densité relative ne saurait s’expliquer exclusivement par le réarrangement granulaire et suggère que d’autres mécanismes sont en jeu. Dans le cas du le polymorphe II, toute augmentation de pression au-delà de 60 MPa engendre au contraire une déstabilisation de l’échantillon qui compromet l’obtention d’une céramique.

On peut déjà remarquer que, bien que de composition identique, les polymorphe I et II présentent des comportements significativement différents quant aux conditions Cool-SPS, le polymorphe II étant particulièrement sensible à la pression, ce qui pourrait compliquer l’obtention de céramiques denses. Cependant d’autres paramètres peuvent influencer le taux de densification par Cool-SPS, tels que la vitesse de montée en température, le temps de palier et la puissance de la machine. Dans ce qui suit nous allons étudier ces paramètres.

B.1.3.b Influence de la rampe de montée en température

L’influence de la rampe de montée en température sur l’évolution de la densification par Cool-SPS est étudiée. Trois vitesses de chauffe différentes ont été utilisées pour le polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$: 10, 25 et 50°C/min, avec $T_{max} = 250^\circ C$, $P_{max} = 400$ MPa. La **figure III.17** représente le monitoring SPS (déjà décrit dans les parties précédentes) correspondant à ces expériences.

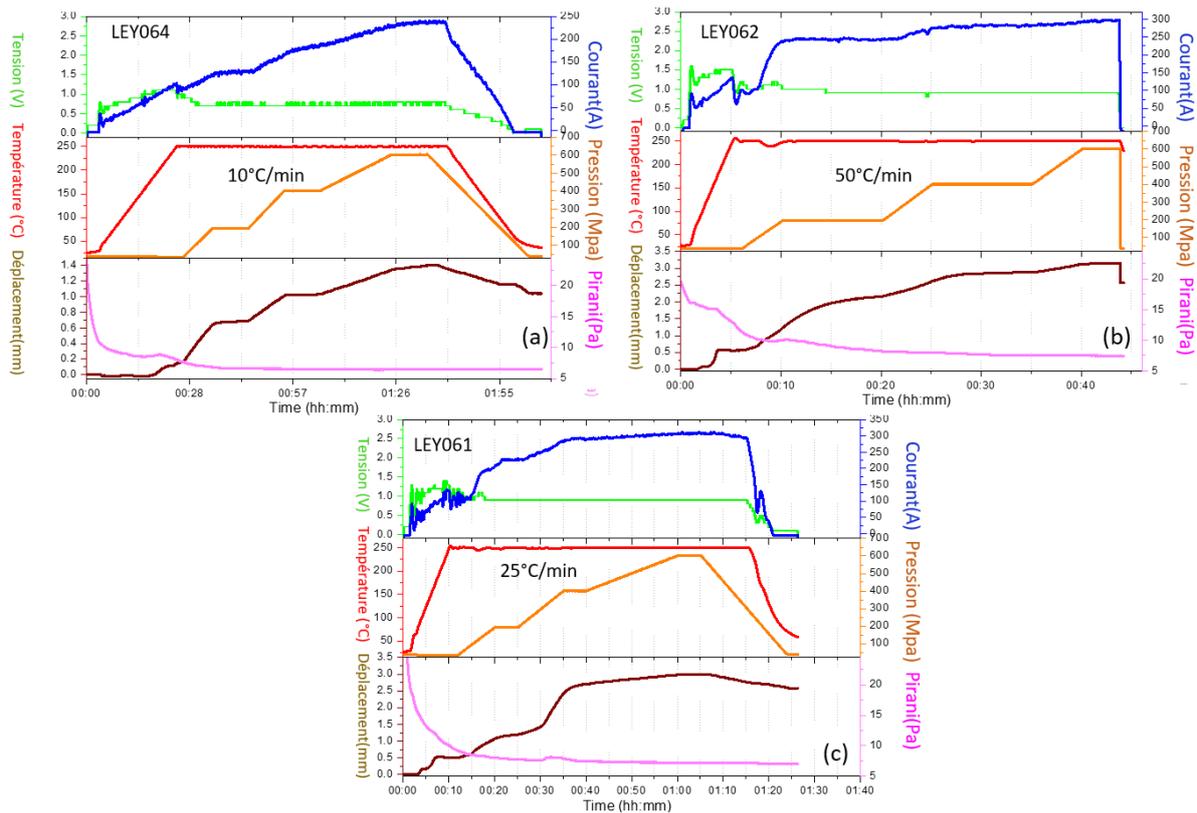


Figure III.13: Monitoring SPS des trois expériences de frittage du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 250°C et 600 MPa avec différentes rampes de montée en température, (a): 10°C. min⁻¹, (b): 50°C. min⁻¹ (interruption après 45 min. environ) et (c): 25°C. min⁻¹

Pour le le polymorphe I, la (**figure III.13**), montre les mêmes profils de température (250°C) et de pression (600MPa) pour les trois expériences LEY064, LEY062 et LEY061 faites à trois vitesses de chauffage différentes 10, 50 et 25°C. min⁻¹ respectivement.

Le monitoring montre quelques différences au niveau de la stabilisation du courant (bleu foncé), qui est satisfaisante à 10°C/min, mais plus fluctuante à 25°C/min, surtout au début de l'expérience. A 50°C/min, le courant semble régulé de manière correcte, mais la rampe importante engendre un « overshoot » au moment d'atteindre la température de palier. Le courant augmente comme attendu durant les montées en pression, et atteint dans les trois expériences des amplitudes comparables. A 50°C/min une brutale modification du monitoring est observée au bout de 45 min signe probable de l'extrusion de l'ensemble du produit à l'extérieur du moule. L'expérience a donc été interrompue prématurément.

La pression gazeuse dans la chambre expérimentale est globalement similaire dans les trois expériences, cependant quelques dégazages sont observés, à l'arrivée au palier de température (10°C/min), lors de la seconde montée en pression (25°C/min), voire dès la première rampe thermique (50°C/min). Ces dégazages sont toujours associés à des déplacements significatifs, et pourrait traduire une évolution de l'échantillon, ou encore une perte de matière (extrudée sous l'effet du flux gazeux), ces dégazages restent cependant d'amplitude limitée. En dehors de ces événements, les courbes de déplacement présentent des signatures globalement similaires.

En revanche, malgré des conditions expérimentales similaires, la vitesse de montée en température est un paramètre suffisant pour observer des différences significatives sur les densités relatives

obtenues. L'essai LEY064 ($10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) conduit à l'obtention d'une céramique de densité relative 92%, alors que l'essai LEY061 ($25^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) donne une pastille très fine, collée sur les parois du moule et fragile (casse lors du démoulage), de densité relative 90%. L'essai LEY062 ($50^{\circ}\text{C. min}^{-1}$) n'a pas permis d'obtenir une céramique, car tout le produit a été extrudé du moule lors de l'expérience, qui a dû être interrompue prématurément.

Suite à ces observations, nous avons choisis d'adopter une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ comme vitesse de chauffage, lors du frittage pour le polymorphe I, car elle permet de former des céramiques denses et aisées à démouler, tandis que des rampes thermiques plus élevées favorisent une extrusion partielle ou totale de l'échantillon.

Concernant le polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, trois vitesses de chauffe différentes ont été utilisées: 10 (LEY048), 20 (LEY049) et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (LEY050), avec $P_{\text{max}} = 60 \text{ MPa}$ et $T_{\text{max}} = 200^{\circ}\text{C}$. En effet il a été montré que pour obtenir des pastilles denses, il fallait appliquer au début une pression limitée de 60 MPa et une température de 200°C .

Le monitoring SPS des différentes expériences (**figure III.14**), montre des résultats très différents, malgré les mêmes valeurs maximales de température et de pression. En effet si à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, le programme thermique est assez bien respecté, pour des rampes plus rapides, la régulation laisse à désirer. Toutes les expériences laissent observer un dégazage significatif, que se produit à des températures de plus en plus élevées lorsque la rampe thermique est plus rapide. La seule expérience conduisant à une céramique moléculaire (densité relative 96%) a été réalisée à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, travailler à 20 et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ induisant une extrusion de presque tout l'échantillon hors du moule. Ainsi pour cet échantillon une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a également été retenue, et on peut noter dans ces conditions une densification significative au palier (T et P constantes, **figure III.14(a)**), ce qui suggère qu'un mécanisme spécifique de frittage a été mobilisé, sans permettre pour autant de l'identifier.

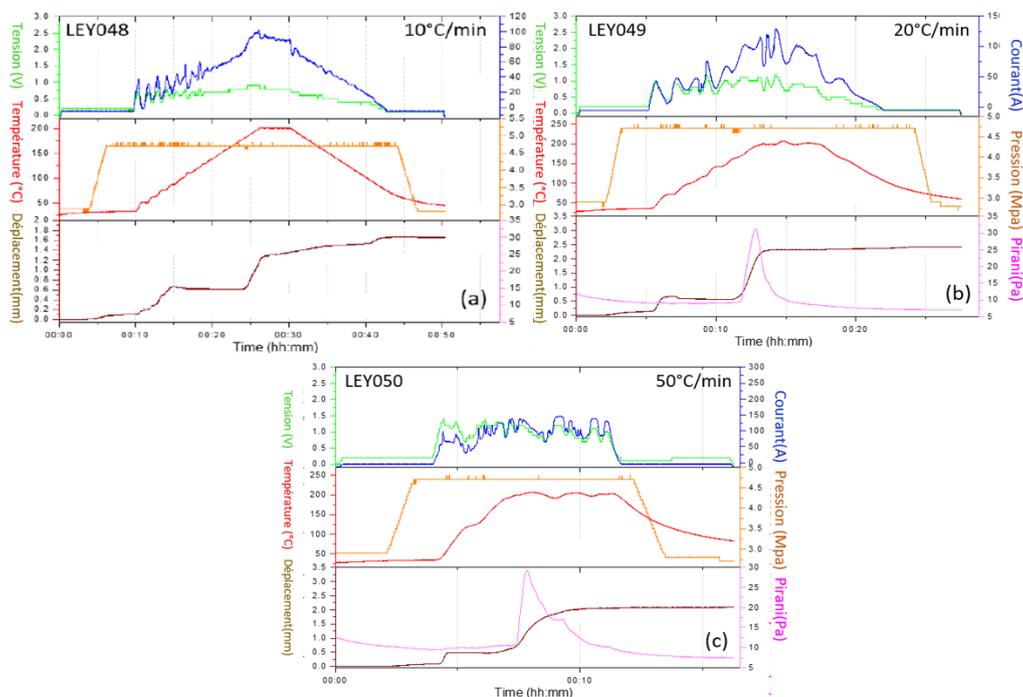


Figure III.14: Monitoring SPS des trois expériences de frittage du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, 60 MPa et 200°C avec différentes rampes de montée en température, (a): $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$, (b): $20^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ et (c): $50^{\circ}\text{C. min}^{-1}$.

Après avoir cerné les températures, pressions et rampes thermiques les plus appropriées, il convient d'étudier l'influence du temps de palier.

B.1.3.c Influence du temps du palier

Dans un frittage conventionnel, après que la température de palier a été atteinte, la densification se poursuit et un grossissement des grains apparaît généralement. Afin de vérifier dans quelle mesure le temps de palier influence la densité finale, trois essais ont été réalisés sur le polymorphe I avec des temps de palier de 2, 5 et 10 minutes. La température maximale est de 250°C, pour une pression de 600 MPa.

Les trois expériences LEY055, LEY136 et LEY064, donnent de très bonnes céramiques de densités relatives très proches (>92%), et les monitoring SPS présentent des profils très proches (**figure III.15**). En particulier, le temps de palier ne semble pas avoir d'influence significative sur la densité de la céramique finale, puisqu'aucun déplacement significatif n'est observé pendant le palier. Pour l'ensemble de nos expériences, nous avons donc choisi un temps de palier de 2 min.

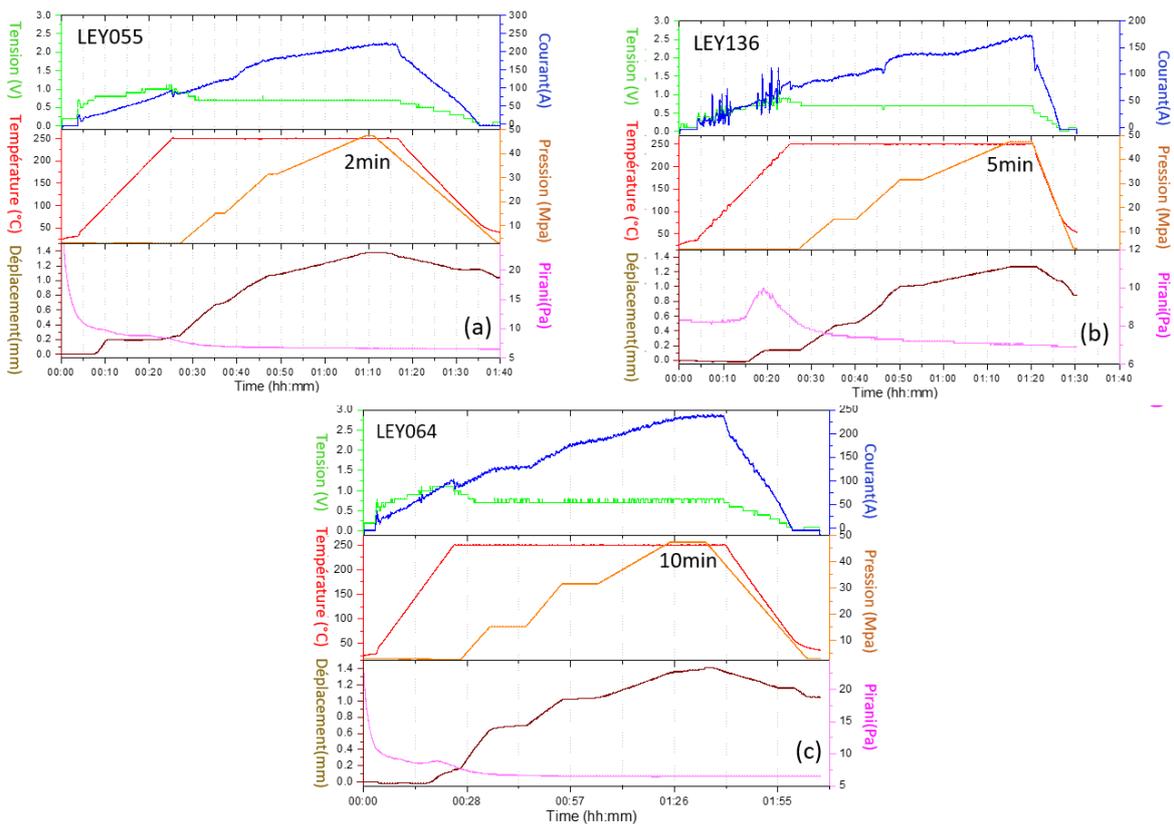


Figure III.15: Monitoring SPS des trois expériences de frittage du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 250°C et 600 MPa avec différents temps de paliers, (a): 2 min, (b): 5 min et (c): 10 min.

Comme observé dans certains des exemples précédents, la régulation du courant peut parfois être problématique, selon les conditions expérimentales retenues. Ainsi l'influence de la puissance disponible pour le système (qui peut être limitée manuellement) a été évaluée.

B.1.3.d Influence de la puissance

Contrairement aux méthodes de frittage conventionnelles, dont la densification est uniquement fonction des cycles de température et de pression (vitesse de chauffe/refroidissement, valeur maximale, durée de palier), la puissance électrique joue un rôle important dans le cas du Cool-SPS. Le dispositif utilisé dans ces travaux permet de limiter la puissance disponible pour le système, ce qui est le paramètre testé ici.

La **(figure III.16)** montre le monitoring SPS des trois expériences de frittage du polymorphe Id $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, toujours dans les mêmes conditions de température et de pression à 250°C et 600 MPa avec différentes limites de puissances, (a): 30%, (b): 20% et (c): 10%.

La LEY 161 montre par exemple, des fortes fluctuations du courant lors de la montée en température pour 10% de puissance injectée, on voit également quelque dégazage dans la chambre (pirani). Les mêmes observations, mais moins prononcées, sont détectées pour la LEY165 avec une puissance de 20%. Par contre pour une puissance de 30%, la LEY166 montre des évolutions plus monotone du courant, du voltage et même de la pression dans la chambre sont observées.

Les trois expériences conduisent à des céramiques présentant des densités relatives différentes (**tableau III.5**) qui sont respectivement 95% pour 30% de puissance, 85% pour 20% et 82% pour 10%. Ces différences sont d'autant plus remarquables que le courant et la tension, la température présentent des amplitudes très proches dans ces trois expériences. Néanmoins on observe, en début de cycle, des fluctuations de puissance lorsque la limitation est à 10 ou 20%. De plus, avant l'application de la pression, deux paliers dans la courbe de déplacement sont présents pour des puissances de 30% (vers 10 et 20 minutes) et 20% (vers 10 et 30 minutes), contre un seul pour une puissance de 10% (vers 25 minutes). Ces paliers sont probablement la signature de différentes étapes de densification, qu'une limitation trop importante de la puissance ne permet pas d'activer de manière aussi rapide (cf 20%) voire selon la même séquence (10%). Cela montre que les courants pulsés appliqués en Cool-SPS jouent un rôle dans la densification, et que leur régulation affecte ce rôle. Concernant la poudre du polymorphe I, on a donc choisi d'adopter une puissance de 30% pour toutes les expériences.

La dépendance observée de la densité relative à la puissance maximale disponible pour le système semble soutenir l'hypothèse de Munir et al., selon qui les pulses de courant permettent d'accroître les mécanismes de diffusion et donc d'améliorer la densification^[27]. Néanmoins, concernant un matériau moléculaire et à des températures aussi basses, la nature de ces mécanismes de diffusion reste une question ouverte.

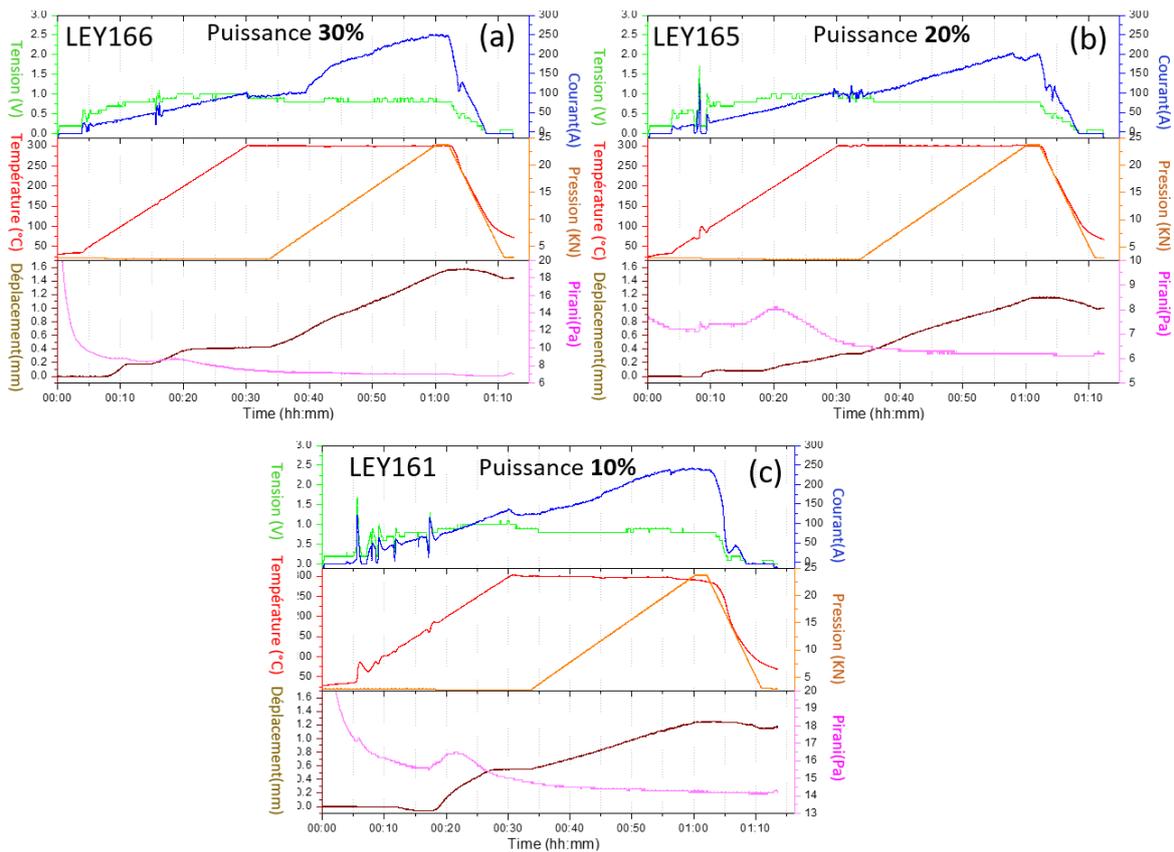


Figure III.16: Monitoring SPS des trois expériences de frittage du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 250°C et 600 MPa avec différentes puissances, (a): 30%, (b): 20% et (c): 10%.

$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ Polymorphe I	LEY166	LEY165	LEY161
Puissance (%)	30	20	10
Densité relative (%)	95	85	82

Tableau III.5: Tableau montrant la variation de la densité relative en fonction de la puissance injectée par la machine SPS, lors du frittage du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 250°C et 600 MPa.

Le même travail a été fait pour le polymorphe II, et les puissances choisies sont 5,10,15 et 30% respectivement pour les expériences LEY035, LEY034, LEY030 et LEY048. Les conditions expérimentales sont identiques pour tous les échantillons, on applique une pression de 60 MPa, puis une rampe de 10°C/min jusqu'à 200°C, le seul paramètre différent est la limitation de puissance imposée au système. Les résultats obtenus sont présentés dans la (figure III.17) et le (tableau III.6).

Contrairement au polymorphe I, pour une puissance de 30%, l'échantillon est extrudé en raison d'un fort dégazage, et on n'obtient pas de céramique. Pour 15, 10 et 5% de puissance, le monitoring SPS montre des problèmes significatifs de régulation du courant. Malgré les fluctuations observées, d'amplitude bien supérieure à celles associées à 30% de puissance, des céramiques denses ont été obtenues pour les trois expériences LEY035, LEY034 et LEY030. On a finalement choisi de travailler à 10% de puissance lors du frittage de toutes les poudres B de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, car cette puissance permet d'obtenir la densité relative la plus élevée (96%).

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

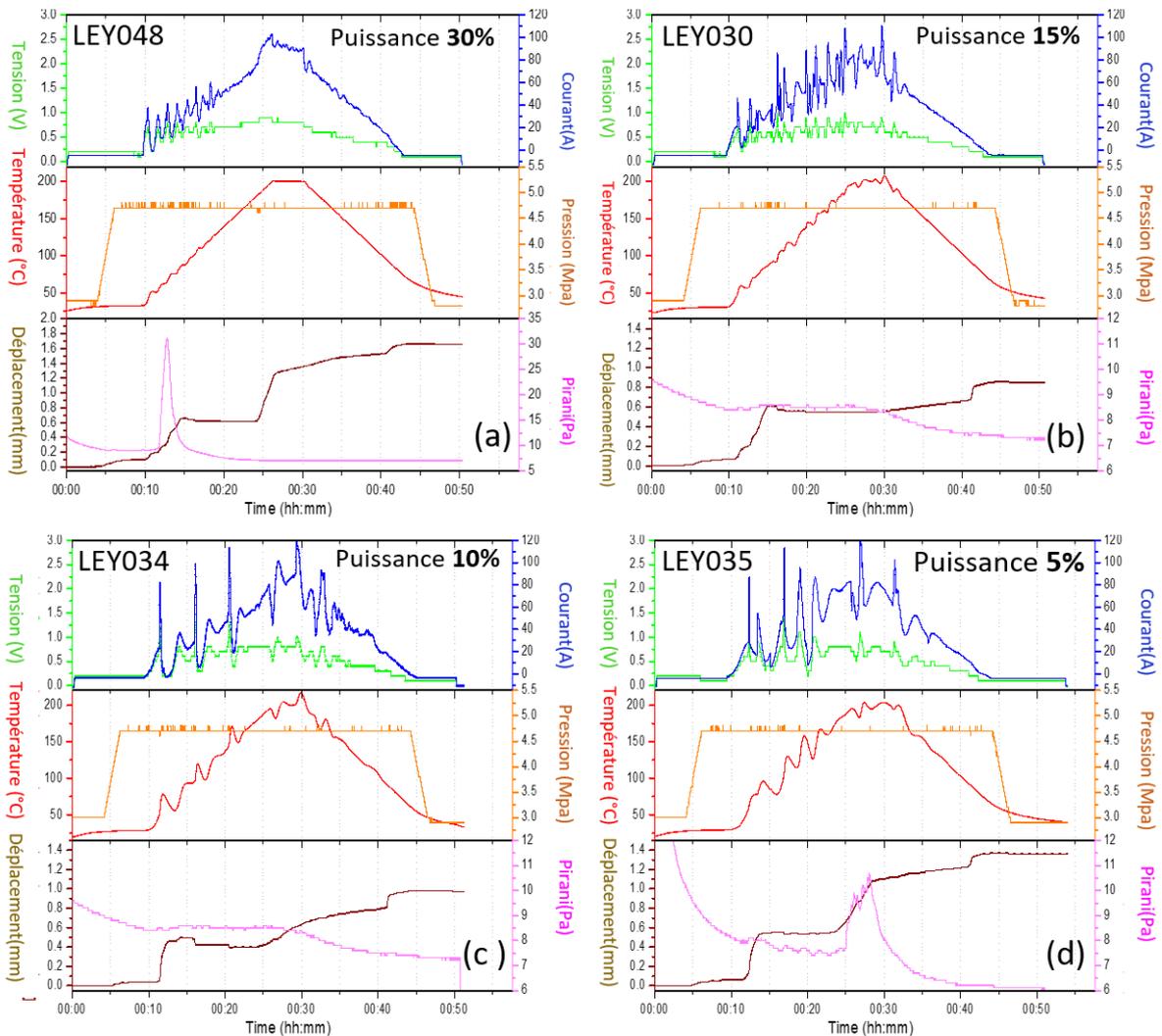


Figure III.17: Monitoring SPS des quatre expériences de frittage du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 60 MPa et 200°C avec différentes puissances, (a): 30%, (b): 15%, (c): 10% et (d): 5%.

$[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ Polymorphe II	LEY048	LEY030	LEY034	LEY035
Puissance (%)	30	15	10	5
Densité relative (%)	Partie du pdt sort du moule	86	96	84

Tableau III.6: Tableau montrant la variation de la densité relative en fonction de la puissance injectée par la machine SPS, lors du frittage du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, à 60 MPa et 200 °C.

Après l'examen de ces différents paramètres, il convient de synthétiser l'ensemble de essais en réalisant des cartes de frittages qui permettent d'avoir une vision globale de l'ensemble d'une série d'essais et ainsi d'extraire des tendances significatives. Par ailleurs ces cartes incluent également les travaux visant à sonder l'influence de la séquence de frittage.

B.1.3.e Cartes de frittage et influence de la séquence de frittage

Les (**figure III.18 et III.19**) proposent des cartes de frittage des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ respectivement. Elles montrent la variation des valeurs de densité géométrique relative (%) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) et de la pression (MPa) appliquées. Les sphères vertes correspondent aux frittages qui ont abouti à des céramiques satisfaisantes, leur diamètre est proportionnel à la densité relative des céramiques. Les points rouges correspondent aux expériences soldées par un échec, en raison d'une extrusion du matériau hors du moule, ou tout simplement de la dégradation du composé dans les conditions expérimentales testées. Comme mis au point précédemment, les essais Cool-SPS ont été réalisés avec des rampes fixes de montée en température et en pression de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et $10\text{MPa} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement, un palier de **2 min** et une puissance de **30% pour le polymorphe I** et **10% pour le polymorphe II**. Les rampes de descente en températures et pressions ne sont pas contrôlées. Quelques tests ont été faits sur d'autres paramètres comme le sens du moule dans la colonne de frittage et l'utilisation ou non du papyex, ces quelques essais n'ont pas montré des différences significatives. Et dans le cadre de cette thèse, les poudres sont utilisées telles qu'elles, sans broyage préalable, ni solvants, ni ajouts d'additifs.

Plusieurs cartes sont présentées pour chaque poudre de départ, car l'influence de **la séquence de frittage** a également été explorée via de nombreux essais en Cool-SPS. Comme indiqué précédemment, il est possible d'appliquer d'abord la température, puis la pression, ou d'appliquer en premier lieu la pression, ou encore de paramétrer des rampes de montée en température et en pression de manière à atteindre simultanément le palier de frittage pour ces deux paramètres. Les résultats obtenus lors de cette phase de travail ont révélé la grande influence de la séquence de frittage, rejoignant des observations précédentes^[179].

La **figure III.18** résume les résultats obtenus pour **le polymorphe I** et montre que pour obtenir des céramiques de hautes densités relatives il faut appliquer **la température avant la pression**. C'est-à-dire que pour réussir à obtenir des céramiques denses faut-il que la pression soit suffisamment importante pour provoquer la TS ?

La carte (**figure III.18.a**) est divisée en plusieurs zones dont la couleur correspond aux gammes de densité relative.

- ✚ La zone bleue, correspond à la zone de densité relative insuffisante (<80%), c'est la région qui combine les conditions de très faible température/ haute pression, ou inversement faible pression / haute température. Cela montre que pour le polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, l'application de hautes pressions prévient la transition vers l'état haut spin et la densification. D'autre part une faible pression n'est pas suffisante pour bien densifier ce polymorphe, même si celle-ci a déjà transité vers son état haut spin.
- ✚ La zone beige est la zone de densité relative moyenne entre (80 et 85%), par suite elle donne des céramiques présentant toujours des porosités ouvertes.
- ✚ La zone jaune est celle qui ne donne pas de céramiques, elle présente les conditions extrêmes de températures et de pression, au-delà des limites de stabilité de l'échantillon. Dans ces conditions, l'échantillon est susceptible de subir une extrusion, une fusion, voire une décomposition.
- ✚ La zone rouge correspond aux céramiques de meilleurs densités relatives (>85%). Ainsi les conditions optimales pour obtenir des céramiques moléculaires de densité relative qui peut

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

atteindre 95% à partir du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, consistent à chauffer entre 200 et 300°C puis appliquer une pression qui varie entre 200 et 400 MPa.

Si on applique la pression avant la température (*figure III.18.b*) ou les deux en même temps (*figure III.18.c*), la pression favorise l'état bas spin, ce qui empêche a priori le composé de transiter vers son état haut spin sous l'effet de chauffage. Or les résultats précédents indiquent que c'est à partir de l'état haut spin que les meilleures céramiques sont obtenues. Au final la plupart des expériences se sont soldées par un échec, et les céramiques obtenues sous conditions douces (faibles températures et pressions), ont de faibles densités relatives (entre 65 et 75%). D'après les résultats obtenus par diffraction sous pression (chapitre II), les pressions de transition HS->BS sont de l'ordre de grandeur des pressions appliquées en SPS (entre 100 et 500 MPa entre 100 et 160 °C respectivement) il n'est pas impossible en conséquence que la pression uni-axiale appliquée ici provoque la transition haut spin bas spin. Cette transition de phase sous pression serait clairement favorable à la densification, puisque le volume de la maille (ou encore le volume formulaire) diminue alors de 10% environ. Cependant si le rôle potentiel de la transition de spin dans le frittage est assez clair, son implication n'est pas formellement établie à ce jour.

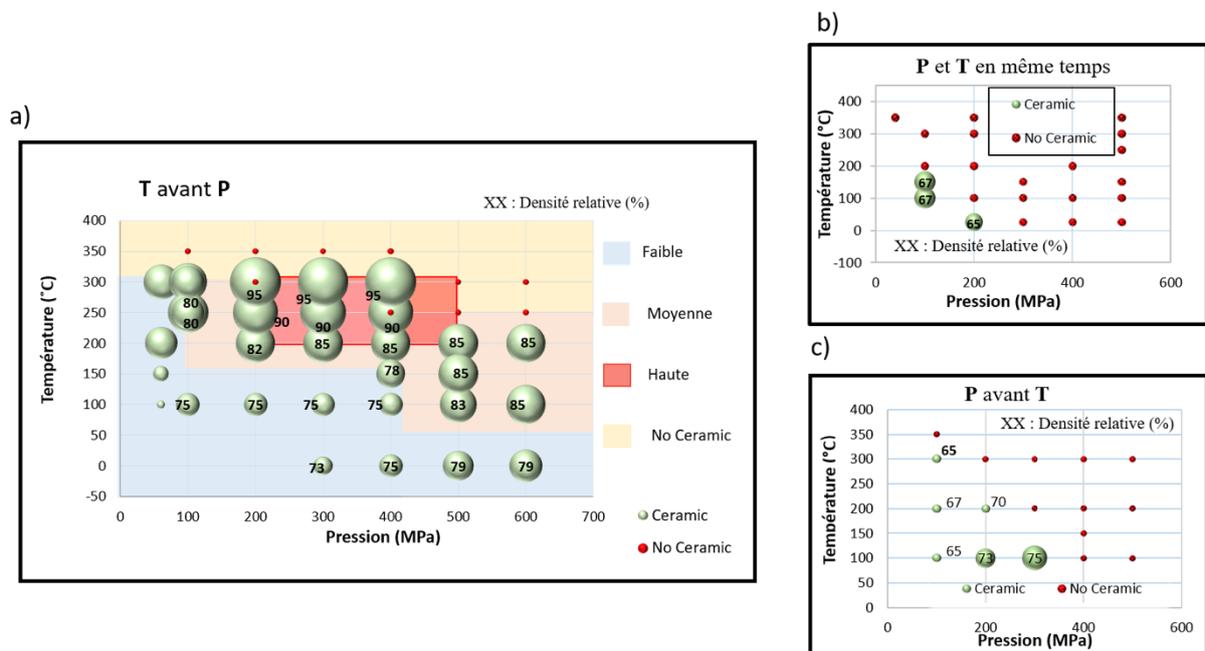


Figure III.18: Cartes de frittage du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ montrant la densité relative (%) en fonction de la température (°C) et de la pression (MPa). Les expériences SPS ont été réalisées avec des rampes fixes en montée de température et de pression de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10\text{ MPa}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement et un palier de 2 min. (a) La température a été appliquée avant la pression, (b) Les deux, température et pression, ont été appliquées en même temps et (c) La pression a été appliquée avant la température.

La *figure III.19* résume les résultats obtenus concernant le polymorphe II, pour lequel les rampes simultanées donnent à chaque fois des échantillons décomposés même dans des conditions douces de température et de pression. Les résultats montrent une instabilité significative de cette poudre en Cool-SPS, puisque des pressions supérieures à 100 MPa ne permettent jamais d'obtenir des céramiques, un échantillon extrudé, un échantillon brûlé/décomposé sauf en pressant à température ambiante (*III.19(a)*). A l'opposé des observations faites pour l'autre polymorphe, l'obtention de céramiques denses (jusqu'à 96% de densité relative) à partir de ce composé requiert l'application de

la pression dans un premier temps. Cette pression contribue probablement à une stabilisation de l'échantillon qui permet sa densification durant la suite de l'expérience.

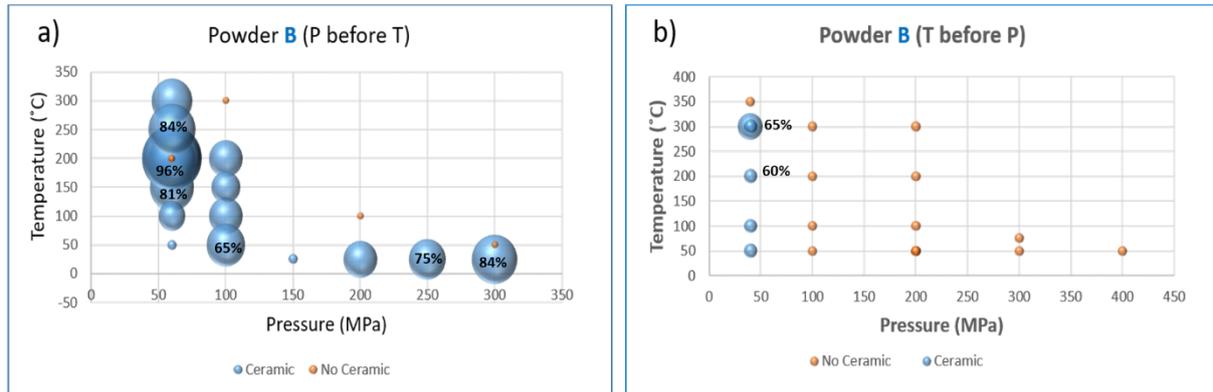


Figure III.19: Cartes de frittage du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ montrant la densité relative (%) en fonction de la température (°C) et de la pression (MPa). Les expériences SPS ont été réalisées avec des rampes fixes en montée de température et de pression de $10^\circ C \cdot min^{-1}$ et $10 MPa \cdot min^{-1}$ respectivement et un palier de 2 min. (a): La pression a été appliquée avant la température, (b) La température a été appliquée avant la pression.

Ces deux **figures (III.18 et III.19)** montrent que la méthode de synthèse et par suite la taille et la structure de la poudre de départ de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ont une grande influence sur les conditions optimales de frittage.

Ainsi, pour le polymorphe I, la température doit être appliquée avant la pression, et la fenêtre de frittage se situe entre 200 et 300°C et entre 300 et 400 MPa, des conditions typiques du Cool-SPS. Au contraire pour le polymorphe II l'obtention de céramiques de bonne densité relative nécessite d'appliquer tout d'abord la pression, puis la température (**figure III.19**). Les conditions optimales concernant ce dernier polymorphe forment une fenêtre de frittage restreinte consistant à appliquer une pression de 60 MPa puis chauffer entre 150 et 200°C.

Par ces travaux, l'efficacité du Cool-SPS pour la préparation de céramiques moléculaires fonctionnelles a donc été établie. Il apparaît cependant intéressant de faire quelques expériences de contrôle en réalisant des pressages à froid des poudres A et B. Cela pourrait permettre de mieux cerner l'influence du courant et de la pression dans le succès du Cool-SPS.

C. Pastilles obtenues par pressage à froid

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il était possible d'élaborer les premières céramiques moléculaires à conversion de spin à partir des deux polymorphes (I et II) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ par Cool-SPS (c.à.d. par combinaison de plusieurs paramètres expérimentaux: le courant, la température, la pression etc.). Les céramiques obtenues sont cohésives et de densités relatives supérieures à 95%.

Afin de confirmer l'efficacité et l'originalité du procédé Cool-SPS, des pastilles à partir de ces deux phases de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ont été réalisées par simple pressage uni-axial à froid.

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

Le pressage uni-axial consiste au compactage de la poudre dans une matrice rigide en appliquant une pression dans une seule direction axiale à travers un piston rigide. Les presses sont généralement mécaniques ou hydrauliques.

Dans le cadre de cette thèse, les pastilles sont mises en forme à l'aide d'une **presse hydraulique manuelle** (Specac press KBR) qui se trouve dans le groupe « Molécules et Matériaux Commutables » à l'ICMCB. Afin de comparer les pastilles obtenues par les deux méthodes (pressage uni-axial et Cool-SPS), nous avons essayé d'éliminer, au maximum, les différences expérimentales. Par suite, nous avons appliqué une charge de 8 tonnes sur le polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, et 0.8 tonne sur le polymorphe II, ces valeurs correspondant respectivement à une pression de 600 et 60 MPa (valeurs optimales de pression pour obtenir des céramiques denses et cohésives par Cool-SPS, à partir des deux poudres). Les charges sont appliquées manuellement et d'une façon progressive à une vitesse qui correspond à 10MPa/min (identique aux conditions Cool-SPS). La pastilleuse utilisée est en acier de 13 mm de diamètre (*fig III.20*).

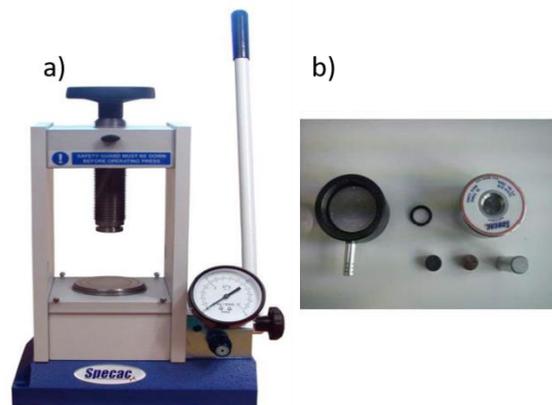


Figure III.20: a) Presse hydraulique manuelle « Specac » du groupe 6 de l'ICMCB, b) Pastilleuse en acier de 13 mm de diamètre.

La presse est reliée à une pompe, qui permet de favoriser le dégazage si besoin. Il est indispensable de noter que les conditions expérimentales ne sont pas exactement les mêmes entre les deux techniques de frittage. Les expériences Cool-SPS sont réalisées sous vide primaire de (6-10 Pa), les rampes de montée et de descente en pression sont contrôlées par un régulateur et non manuellement, enfin le diamètre du moule en WC utilisé en Cool-SPS est de 10 mm contre 13 mm ici. Afin de permettre une meilleure comparaison, des tests de pressage à froid ont également été réalisés dans la machine SPS, dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la presse hydraulique. Les résultats obtenus par les deux techniques (pressage à froid par Cool-SPS et pressage uni-axial hydraulique) sont exactement les mêmes (*tableau III.7*). Dans ce qui suit, nous allons présenter plus en détail les résultats obtenus par le pressage uni-axial à froid des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ et les comparer avec ceux obtenus par Cool-SPS.

	Polymorphe I						Polymorphe II					
	T(°C)	P(Mpa)	atm.	Rampe (MPa/min)	Diam/nature du moule (mm)	Densité relative	T(°C)	P(Mpa)	atm.	Rampe (MPa/min)	Diam/nature du moule (mm)	Densité relative
Pressage uniaxial hydraulique	25	500	Vide primaire	10	13/acier	80%	25	300	Vide primaire	10	13/acier	78%
Pressage à froid Cool SPS	25	500	Vide primaire	10	10/ WC	80%	25	300	Vide primaire	10	10/ WC	78%

Tableau III.7 Tableau montrant les résultats sur le pressage à froid, montrant la similitude des conditions expérimentales et des résultats obtenus entre presse manuelle et pressage à froid dans le SPS, pour les deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

c.1 Caractérisation des échantillons obtenus par Cool-SPS et par pressage à froid

Dans cette partie, une série de caractérisations (structurales, microstructurales, magnétiques, diélectriques...) des céramiques moléculaires obtenues va être présentée et discutée afin de vérifier si les caractéristiques et le comportement des céramiques obtenues correspondent à ceux des poudres dont elles sont issues. Il est indispensable de mentionner que tous les résultats présentés dans la suite correspondent aux céramiques frittées dans les conditions Cool-SPS optimales c.à.d. en chauffant à des températures entre 200 et 300°C puis en appliquant une pression entre 200 et 500 MPa pour le polymorphe I (à l'exception des essais mécaniques) ou en appliquant une pression de 60 MPa puis en chauffant à 200°C pour le polymorphe II. Par ailleurs il faut rappeler que les céramiques obtenues par pressage à froid sont généralement moins denses que celles obtenues par Cool-SPS, avec des densités relatives qui varient entre 60 et 80 %.

C.1.1 Caractérisation mécanique, structurale et microstructurale

Dans la partie précédente, nous avons montré que par Cool-SPS, nous avons réussi à obtenir les premières céramiques moléculaires à partir des deux phases du complexe à conversion de spin $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$. Nous avons optimisé les conditions expérimentales afin d'obtenir les densités relatives les plus élevées. Les objets obtenus remplissent donc bien une des deux conditions permettant de définir une céramique moléculaire (densité relative élevée et forte cohésion)^[177]. Il reste donc à évaluer si la cohésion de nos matériaux est suffisamment élevée pour satisfaire à la définition des céramiques moléculaires.

C.1.1.a Test de compression diamétrale

Les composés moléculaires à conversion de spin sont des matériaux thermodynamiquement fragiles, donc il n'est pas évident de les exposer aux tests mécaniques traditionnels comme les tests de flexion, de traction, de cisaillement, de compression.... D'autre part, les échantillons obtenus sont des comprimés cylindriques de faible épaisseur, qui peuvent être caractérisés par leur résistance à la traction (tensile strength, σ_T) à partir du test de rupture diamétrale.

Ce test appelé aussi **test de compression diamétrale** ou essai Brésilien **permet de mesurer, d'une manière indirecte, la résistance d'un matériau à la traction**. Ce test a d'abord été développé pour le béton ou les roches^[181], mais plus récemment son utilisation est étendue à une large gamme de matériaux comme certaines céramiques^[182] et composites^[183]. De plus, il est actuellement utilisé pour certains composés qui présentent une difficulté à effectuer des essais de traction comme la glace^[184] et les comprimés pharmaceutiques^{[185], [186]}.

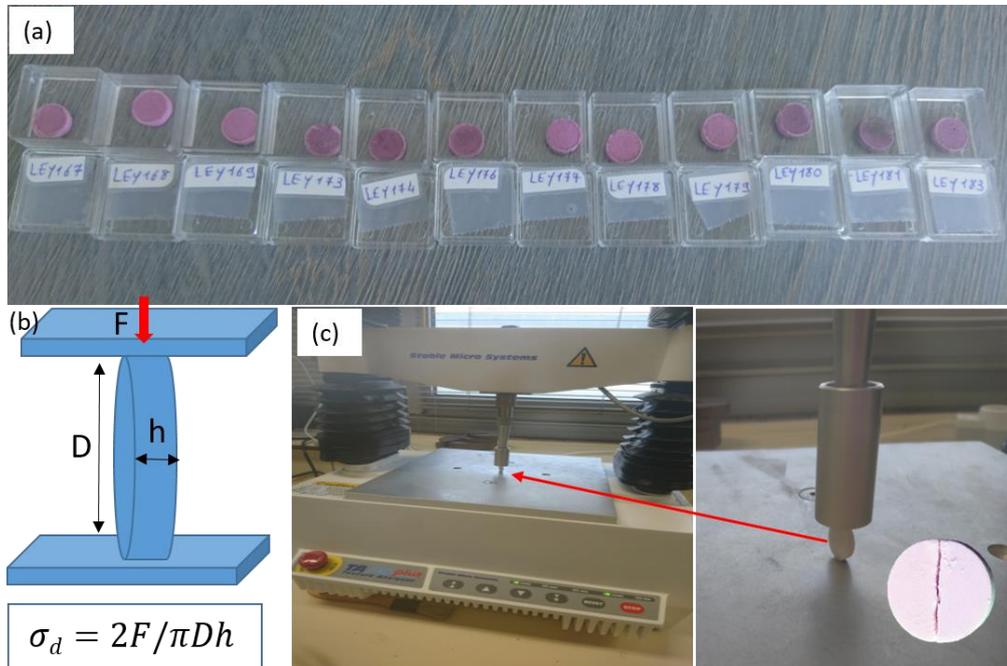


Figure III.21: (a): Ensemble des céramiques moléculaires obtenues à partir de la poudre A (polymorphe I) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui ont subi le test de rupture, (b): Schéma illustrant le principe du test de compression diamétrale (c): test de compression diamétrale réalisé sur les céramiques moléculaires de la poudre B (polymorphe II) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et photo de la céramique après le test.

La **(figure III.21)** montre le test de compression diamétrale réalisé sur les céramiques moléculaires à conversion de spin, obtenues à partir du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Ces tests ont été réalisés au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M), en collaboration avec le Dr. Vincent Mazel. Lors de ces tests, la céramique cylindrique d'à peu près 1,5 mm d'épaisseur est comprimé diamétralement par deux plateaux de chargement jusqu'à la rupture. **La compression induit des contraintes de traction normales à la direction de chargement**. La résistance à la traction est généralement calculée en se basant sur l'hypothèse que **l'amorçage de la fissure se produit au centre de l'échantillon**. La formule utilisée pour calculer la résistance à la rupture en traction σ_d (MPa) pour le test brésilien est^{[187], [188]}:

$$\sigma_d = \frac{2F}{\pi Dh}$$

Avec F: la force à la rupture et D et h sont respectivement le diamètre et l'épaisseur du cylindre.

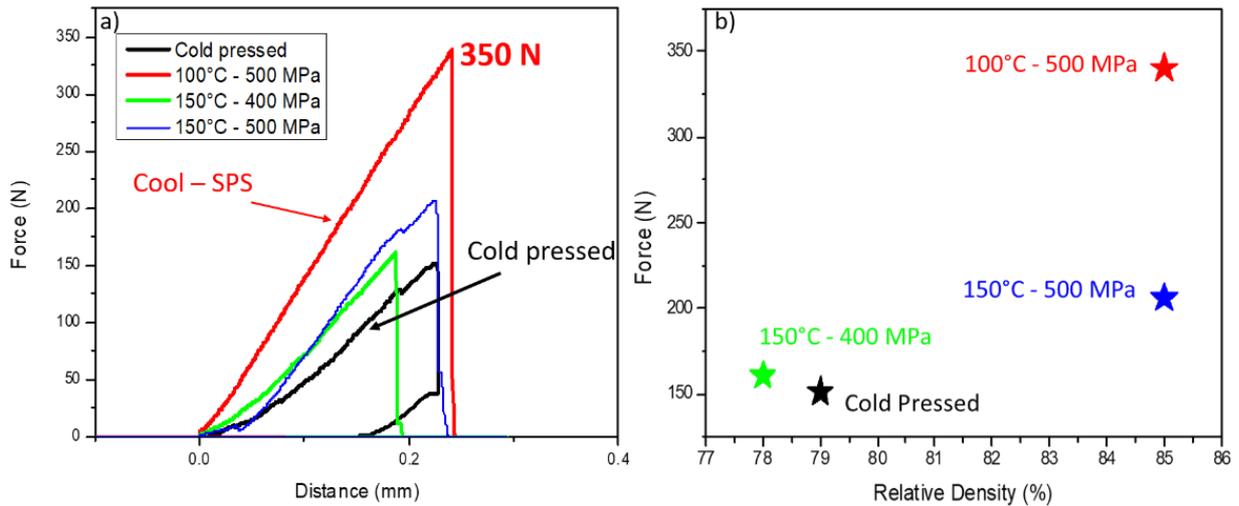


Figure III.22: (a): Test de résistance à la rupture des différentes céramiques obtenues à partir de la phase I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ frittées sous différentes conditions en Cool-SPS (b): Résistance à la rupture en fonction de la densité relative des différentes céramiques.

Afin de s'assurer de leur représentativité, les essais ont été réalisés sur 4 séries de 3 céramiques préparées dans les mêmes conditions. L'objectif de ces essais étant la comparaison avec des céramiques pressées à froid, peu denses, les céramiques ont été préparées dans des conditions sub-optimales (100-150°C et 400-500 MPa) qui conduisent à des céramiques de densité relative 75 à 85%, plus comparables à celles obtenues par pressage à froid. Au final, la résistance à la traction peut être considérée, en première approximation, comme une indication de la cohésion des céramiques moléculaires obtenues.

La (figure III.22.a) représente la résistance à la rupture des différentes céramiques moléculaires obtenues à partir du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. La céramique frittée à 100°C/500 MPa supporte une force de 350 N avant sa rupture. Cette valeur varie en fonction des conditions de frittage, elle est de 200 N pour les céramiques obtenues à 150°C/500 MPa, de 160 N pour celles obtenues à 150°C/400 MPa et cette valeur diminue à 150 N pour les pastilles obtenues par pressage à froid sous 500 MPa de charge uni-axiale et en condition Cool-SPS (Machine Syntex et moule WC). On rappelle que chaque point sur le graphe correspond à trois essais, c'est-à-dire que trois céramiques différentes obtenues dans les mêmes conditions de frittage, ont conduit aux mêmes résultats lors des tests de rupture.

Il faut mentionner qu'une valeur de résistance de 350 N avant la rupture est considérée comme excellente, car les valeurs généralement obtenues sur des comprimés moléculaires obtenus par pressage à froid varient entre 5 et 50 N, selon l'expérience acquise à l'I2M. A ce titre, il était important de disposer de données sur une série d'échantillons de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pressés à froid, qui avec une résistance avant rupture de 150N montrent qu'il existe, même après un simple pressage à froid, une certaine cohésion dans la pastille obtenue.

La (figure III.22.b) représente la résistance à la rupture de ces céramiques en fonction de leurs densités relatives. Ces résultats montrent que les céramiques ayant la résistance à la rupture la plus élevée (350 N) sont aussi les plus denses (85%). De plus, l'élaboration par Cool-SPS à différentes températures ou pressions conduit à des comportements mécaniques différents, ce qui montre l'influence des paramètres Cool-SPS sur la cohésion des céramiques moléculaires.

On peut donc conclure que **les conditions de frittages par Cool-SPS du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ influent de manière directe sur la densité relative et la cohésion des céramiques moléculaires**

obtenues. Ces deux paramètres sont relativement interdépendants, puisque plus une céramique est dense, plus sa porosité diminue, et plus des liaisons se forment entre ses grains, renforçant sa cohésion. Ces résultats confirment bien que **l'on a obtenu, par Cool-SPS, les premières céramiques moléculaires, denses et cohésives, d'un composé à conversion de spin.** La prochaine étape consiste logiquement à caractériser les propriétés structurales et microstructurales des céramiques obtenues à partir des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4), avant d'évaluer l'effet du Cool-SPS sur leurs propriétés fonctionnelles, en particulier de conversion de spin.

C.1.1.b Analyses structurales

Les surfaces des céramiques obtenues par Cool-SPS ou pressage à froid sont polies pour éliminer les traces de papyex, et après évaluation de leurs densités relatives, on procède à leur caractérisation structurale par diffraction des rayons X.

Le protocole expérimental est similaire à celui présenté dans le chapitre II, sauf qu'ici la pastille est directement mise en place sur le porte échantillon, dans un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, à géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ (Source de rayons X : Cu- $\text{K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, monochromateur avant au Ge (111), détecteur multicanaux : X'Celerator).

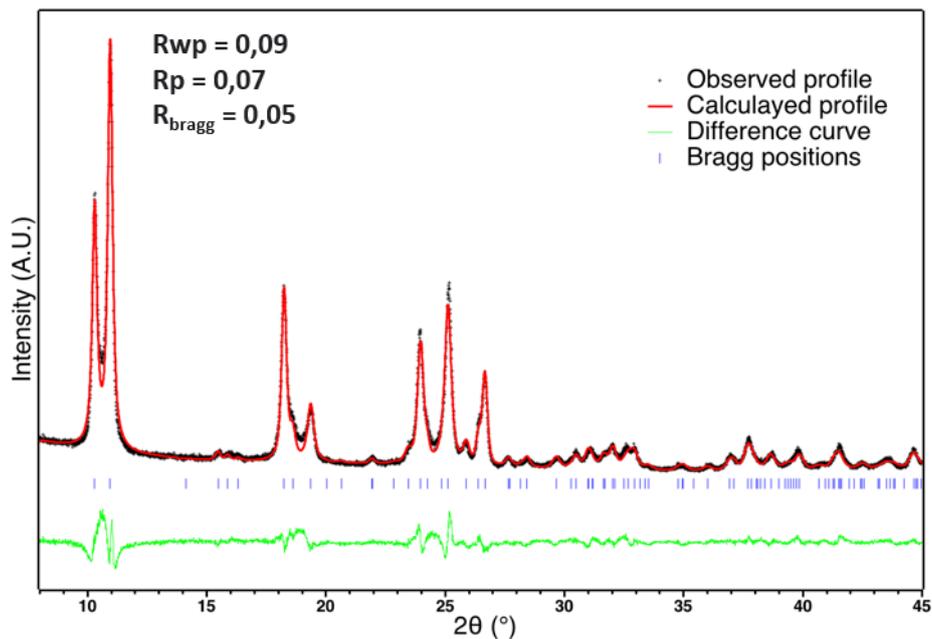


Figure III.23: Diffractogramme expérimental de la céramique moléculaire obtenue à partir du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) dans l'état BS enregistré à température ambiante 293K (cercles rouges), calculé (ligne noire) et différence (ligne verte) affiné avec le logiciel Jana2006, avec en traits bleus les positions des pics de Bragg.

La **(figure III.23)** représente l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X de la céramique moléculaire à conversion de spin obtenue à partir du polymorphe I dans les conditions suivantes : 300°C/200MPa. L'affinement a été fait à l'aide du logiciel Jana 2006 en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux^[189]. L'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt^[190].

Il est très clair que le diffractogramme des rayons X de la céramique moléculaire issue du polymorphe I est très similaire au diagramme de la poudre correspondante. L'affinement Rietveld confirme la

conservation de la phase cristalline (polymorphe I) après frittage ($R_{wp} = 0,09$, $R_p = 0,07$, $R_{bragg} = 0,05$). Néanmoins, il existe certaines petites différences structurales et / ou microstructurales.

Avant de parler de ces différences, il est indispensable de clarifier la notion de **domaines cohérents** ou **domaines cristallographiques qui correspondent à la taille des cristallites, c'est -à- dire des monocristaux qui constituent l'échantillon polycristallin**. Une particule peut donc être constituée d'un ou de plusieurs domaines cohérents, séparés par des parois de domaine ou des joints de grains. Les particules ont donc toujours une taille supérieure ou égale à la taille des domaines cristallins.

En revenant aux résultats de la diffraction cette céramique, le profil calculé révèle une forme différente des domaines cohérents et un paramètre (**a**) légèrement plus petit que celui de la poudre correspondante. La taille apparente des domaines cohérents est du même ordre de grandeur (mais légèrement inférieure: 35 nm contre 50 nm pour la poudre). Les formes anisotropes diffèrent plus significativement: alors que **la taille apparente dans les directions a et c reste similaire à la poudre** (30 nm vs 40 nm pour la poudre), **la taille apparente dans la direction b est nettement plus petite** (140 nm vs 260 pour la poudre). Un tel effet de réduction de la taille des domaines cohérents avait été précédemment observé sur la même poudre, après plus de 10 cycles thermiques, et il était attribué à une certaine fatigabilité micro-structurale^[180]. Il a été suggéré que cette fatigabilité microstructurale était accompagnée d'une subtile variation structurale qui correspond à une légère rotation de la chaîne, liée à la diminution du paramètre (a).

Il semble alors que le processus de **frittage par Cool-SPS** du polymorphe I de **[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)**, **conserve la structure cristalline de la poudre de départ** (polymorphe I), **avec quelques évolutions microstructurales**, semblables à celles obtenues par cyclage^[191] (même évolution du paramètre (a) et réduction de la taille du domaine cohérent dans la direction (**b**)).

Concernant le polymorphe II, dont on a proposé une structure cristalline dans le chapitre II, l'allure du diffractogramme de la céramique moléculaire à conversion de spin obtenue à 60 MPa/200°C est tout à fait inattendue (**figure III.24**).

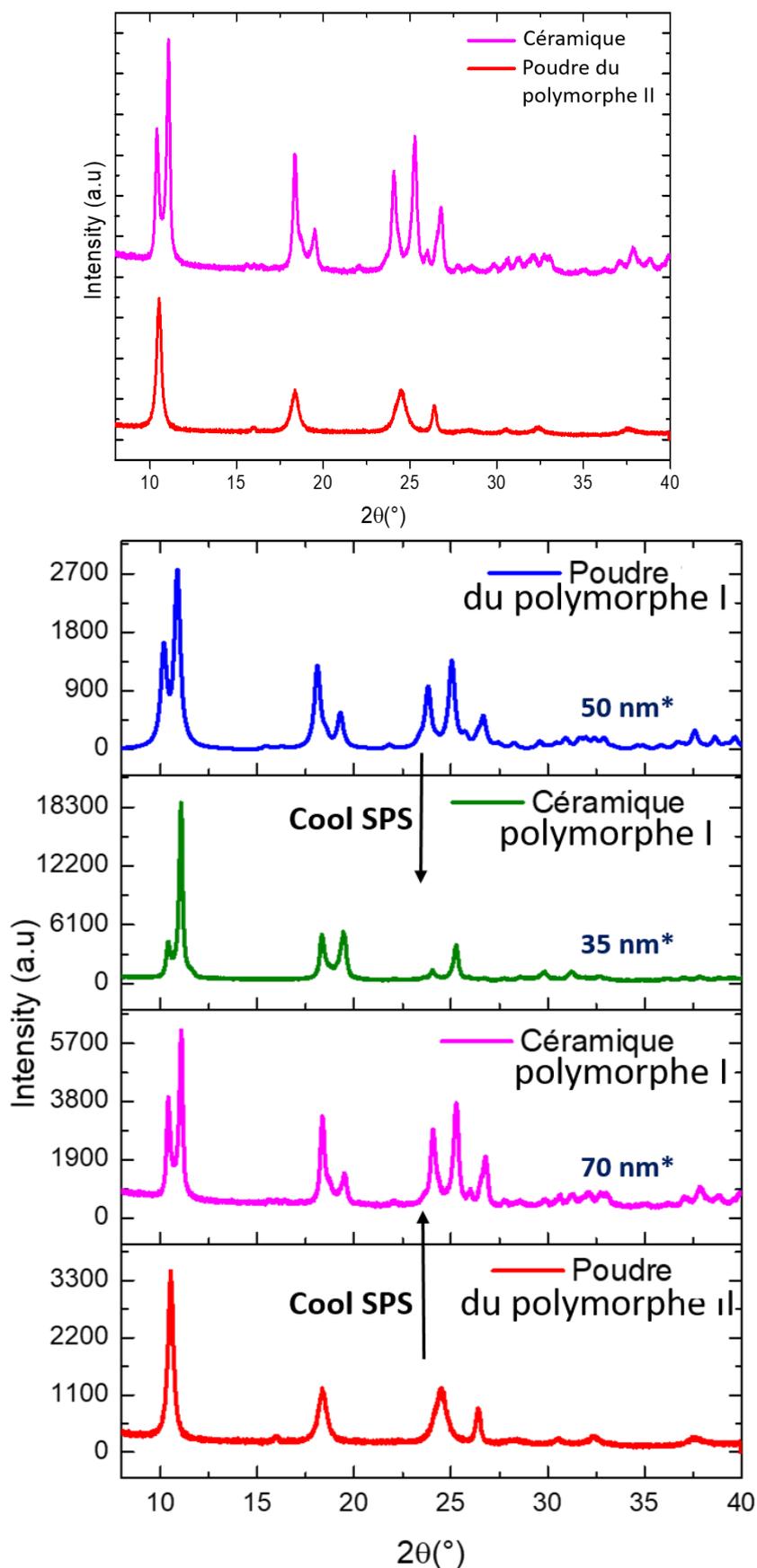


Figure III.24: Diffractogrammes expérimentaux de la poudre du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (rouge) et de la céramique moléculaire correspondante obtenue par Cool-SPS (rose) dans l'état BS.

En effet, il apparaît clairement que **le frittage par Cool-SPS induit une transition de phase du polymorphe II vers le polymorphe I**. Il est à noter que **c'est un effet exclusif spécifique au Cool-SPS, dû à la combinaison de différents paramètres (température, pression uni-axiale et courant)**. En effet, afin d'évaluer la possibilité d'une transition de phase induite par la température, une expérience de diffraction des rayons X sur la poudre du polymorphe II à différentes températures a été réalisée, et n'a pas montré de polymorphisme. De même, l'éventualité d'une transition induite par la pression a été testée par un pressage uni-axial à froid, qui sera présenté en détail au cours des paragraphes suivants, mais qui n'a révélé aucune transition de phase. L'application simultanée d'une élévation de pression et de température semble donc nécessaire à l'apparition de cette transition de phase. Ce résultat semble très bien s'accorder avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X sous pression (chapitre II) qui ont révélé que l'application simultanée de la pression et de la température dans un ordre précis (pression puis température) provoquait la même transition de phase. Ce résultat semble donc montrer que la séquence pression puis température, nécessaire à l'obtention de céramiques pour ce polymorphe, est une conséquence de cette transition de phase. De façon plus générale, ce résultat souligne l'intérêt d'explorer le diagramme de phase complet (P, T) pour bien appréhender les divers processus impliqués lors du frittage de ces composés.

Comme dans le cas de du polymorphe I, le Cool-SPS n'induit pas uniquement des modifications structurales mais aussi microstructurales. Ainsi la taille des domaines cohérents de la céramique obtenue à partir de ce polymorphe est supérieure à celle de la poudre (70 nm contre 50 nm). Le frittage s'accompagne donc dans ce cas d'une croissance cristalline probablement associée à la transition de phase.

La **(figure III.24)** résume l'effet du Cool-SPS sur les deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4). Pour le polymorphe I la céramique moléculaire obtenue après frittage par SPS correspond à la phase cristalline I de la poudre dont elle est issue, avec des légères modifications structurales et microstructurales, ainsi que parfois une texturation significative suivant le plan (001), et une faible diminution de la taille des domaines cohérents (50 nm pour la poudre contre 35 nm pour la céramique).

D'autre part pour le polymorphe II le frittage par Cool-SPS induit une transition de phase vers le polymorphe I. **Donc par Cool-SPS les deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) donnent des céramiques moléculaires à conversion de spin de structures cristallines identiques et correspondant au polymorphe I**. Cependant ces deux céramiques moléculaires présentent des microstructures légèrement différentes. **Cela peut être expliqué par une croissance granulaire plus prononcée pour ce polymorphe. Cette croissance pourrait être activée par la combinaison de différents paramètres (transformation polymorphique, température, pression et courant)**.

Ces résultats surprenants incitent à approfondir la caractérisation des échantillons obtenus par pressage à froid, dont les diffractogrammes ont été collectés dans les mêmes conditions que pour les céramiques obtenues par Cool-SPS.

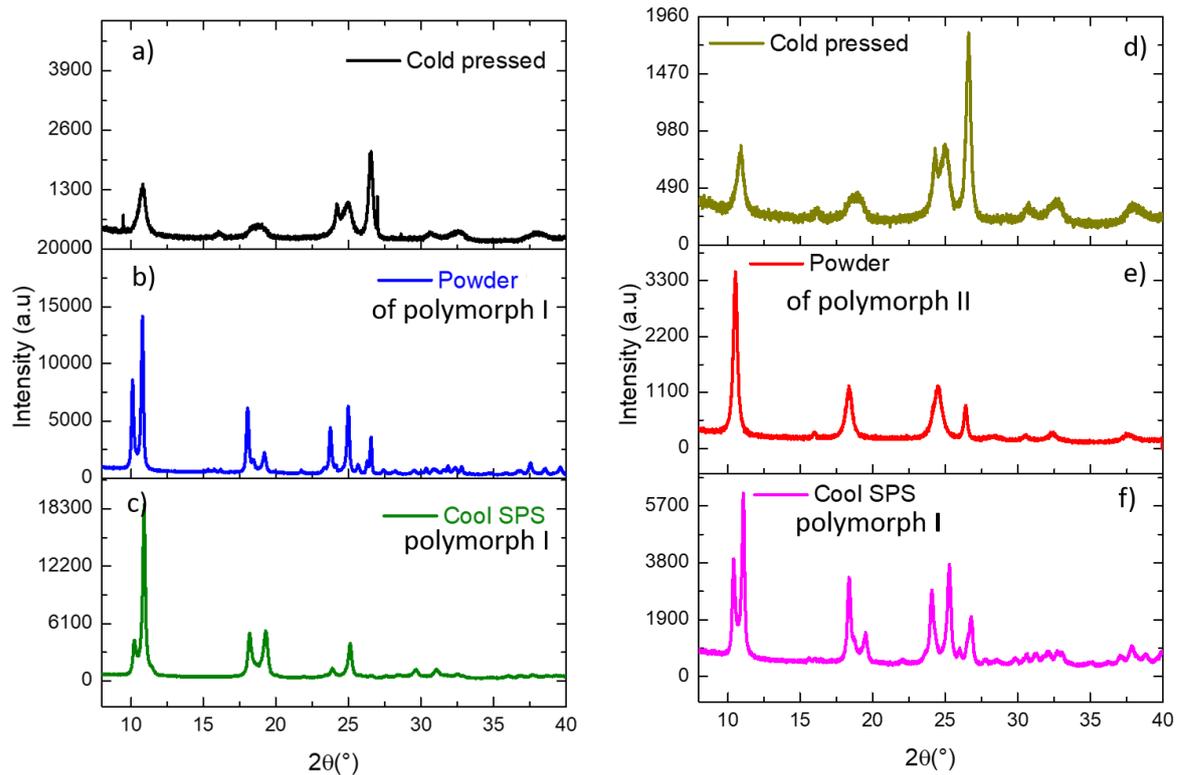


Figure III.25: Diffractogrammes expérimentaux des deux poudres des polymorphes I (b) et II (e) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de leurs céramiques moléculaires correspondantes obtenues respectivement par Cool-SPS (c), (f) et par pressage à froid (a), (d), dans l'état BS.

La **figure III.25** permet de comparer les diffractogrammes des poudres de départ (b, e) à ceux des échantillons obtenus après élaboration par pressage à froid (a, d) ou Cool-SPS (c, f). On retrouve les céramiques du polymorphe I obtenues par Cool-SPS quelle que soit la poudre de départ (b→c et e→f). Cependant lors du pressage à froid, l'échantillon subit une importante évolution et ce, à nouveau, quelle que soit la poudre de départ (b→a et e→d).

Cette évolution semble en premier lieu microstructurale : la cristallinité des échantillons diminue drastiquement, avec un élargissement significatif des pics, ainsi qu'une diminution et une redistribution de l'intensité diffractée. Ces modifications pourraient être exclusivement microstructurales : réduction de la taille des domaines cohérents, texturation éventuelle...

Cependant les diffractogrammes après pressage à froid présentent une allure quasi identique malgré des poudres de départ différentes, ce qui suggère aussi une modification structurale, car il serait surprenant que des modifications strictement microstructurales sur des poudres différentes conduisent à des diagrammes quasi-identiques. De fait les échantillons pressés à froid présentent, du point de vue de la DRX, des similitudes avec le polymorphe II (pic unique aux bas angles et vers 18°...) et avec le polymorphe I (doublet vers 25°...), sans être strictement analogue à la signature structurale ni de l'un ni de l'autre des deux polymorphes. On peut donc légitimement supposer que le pressage à froid conduit soit i) à un mélange des deux polymorphes, soit ii) à une nouvelle forme du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ peut être intermédiaire entre les polymorphes I et II. Malheureusement il n'a pas été possible de réaliser la détermination structurale qui aurait permis de connaître avec précision la nature de la phase obtenue à l'issue du pressage à froid.

Les études par diffraction des rayons X des céramiques obtenues par Cool-SPS et pressage à froid mettent clairement en évidence la spécificité du Cool-SPS, qui permet d'obtenir des céramiques

moléculaires d'un même polymorphe (I) à partir de poudres des polymorphes différents (I et II). L'étude des échantillons pressés à froid révèle la stabilisation d'une phase différente de la poudre de départ et des polymorphes connus. Ainsi seul le Cool-SPS permet d'obtenir des céramiques moléculaires à conversion de spin du polymorphe I, qui présente les propriétés physiques les plus attractives. Ce résultat peut être attribué aux conditions spécifiques du Cool-SPS, et en particulier à l'application d'un courant, puisqu'un pressage à froid conduit à une phase différente. Si la DRX permet de diagnostiquer des modifications à l'échelle atomique et légèrement au-delà, il est aussi intéressant d'évaluer d'éventuelles différences microstructurales à l'échelle supérieure, à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

C.1.1.c *Analyses microstructurales*

La caractérisation microstructurale a été réalisée par observation au MEB de fractures des différentes céramiques obtenues. L'objectif est d'étudier qualitativement quelques paramètres microstructuraux comme la morphologie et la taille des grains, d'éventuels signes de texturation, ainsi que la porosité apparente, en lien avec la densité relative des céramiques obtenues.

Les micrographies MEB des échantillons obtenus par Cool-SPS dans différentes conditions de frittage, à partir du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, sont présentés dans la **figure III.26**. Elles montrent une microstructure typique des céramiques, relativement homogène

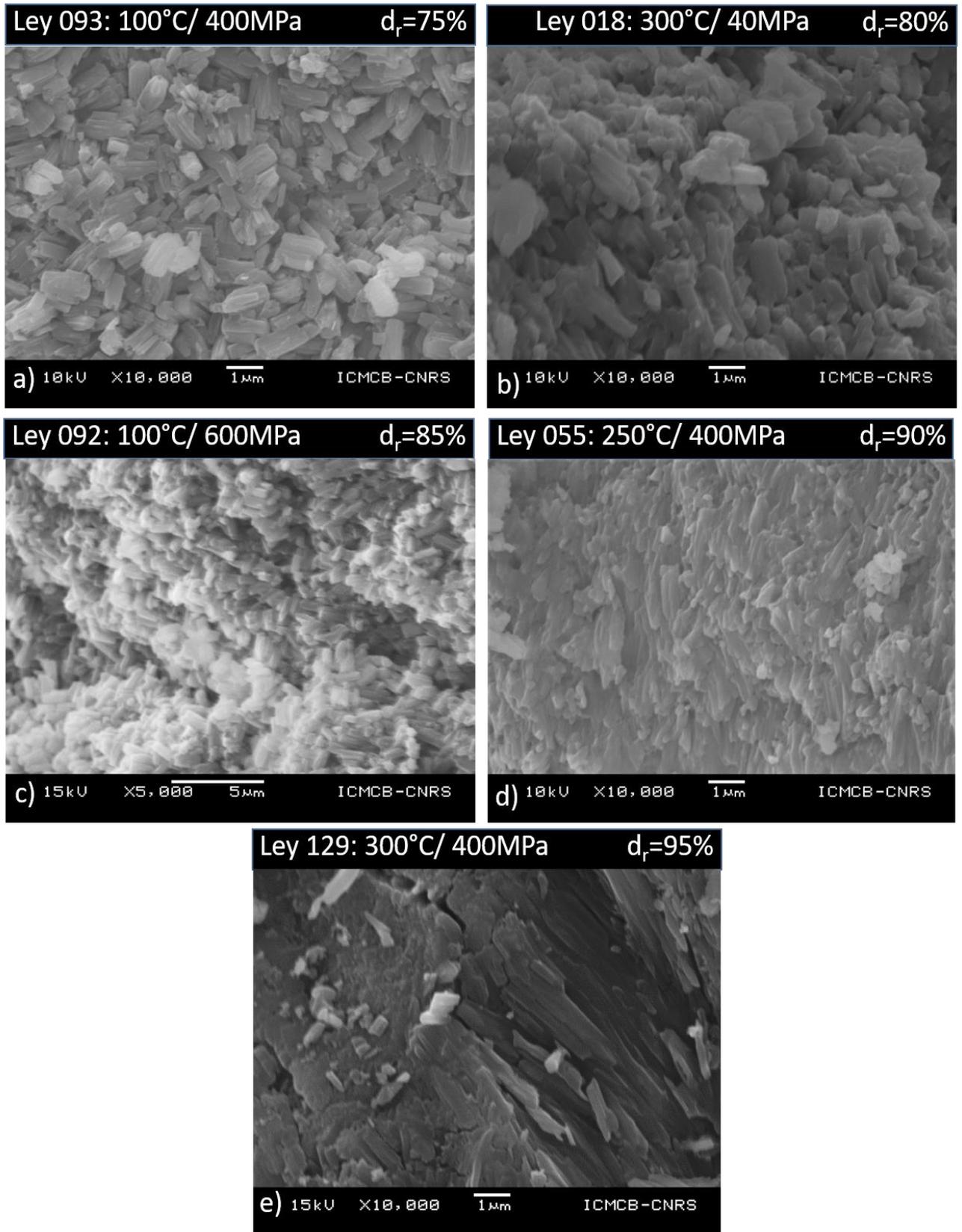


Figure III.26: Micrographies obtenues par MEB sur des faciès de rupture des différentes céramiques obtenues par Cool-SPS à partir de la poudre du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Il faut rappeler que pour ce polymorphe la séquence d'application de température et de pression est primordiale, dans toutes ces expériences, le chauffage à la température souhaitée, est suivi de l'application de la pression. Toutes les céramiques (a) à (e) conservent la phase cristalline de la poudre de départ (polymorphe I), avec certaines différences microstructurales. Toutes les micrographies semblent avoir des microstructures homogènes, la densification et la taille des particules augmentent en allant de (a) jusqu'à (e). Les microstructures sont en cohérence avec les densités relatives présentées sur la carte de frittage (*fig. III.18*).

De même, la microscopie électronique à balayage rappelle les **importantes différences entre les poudres des polymorphes I (a) et II (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$** (microstructure déjà décrite dans le chapitre II) **et entre les microstructures des céramiques moléculaires correspondantes (c) et (d), obtenues par Cool-SPS (*figure III.27*)**. On remarque une réduction de la taille des particules de la céramique obtenue à partir de la poudre du polymorphe I, ce qui est cohérent avec la diminution de la taille des domaines cohérents constatée lors de l'étude par DRX (50 nm pour la poudre contre 35 nm pour la céramique). Au contraire, la taille des particules semble avoir augmenté lors du frittage par Cool-SPS de la poudre II, à nouveau en cohérence avec les résultats de la DRX. **La taille des particules est dans tous les cas plus grande que celle des domaines cohérents telle que déterminée par DRX pour chaque céramique, ce qui permet de conclure que chaque particule au sein des céramiques issues des poudres des polymorphes I et II est formée de plusieurs domaines cohérents.**

L'observation des fractures sur ces céramiques montre une microstructure relativement dense et compatible avec les valeurs élevées de densité relative (~95%). Les microstructures sont visuellement proches. Cependant la morphologie des grains de la céramique I obtenue à partir de la poudre du polymorphe II semble plus spécifique, sous forme de bâtonnets sensiblement plus allongés que dans la céramique I obtenue à partir de la poudre du polymorphe I. Cette morphologie est déjà présente dans la poudre I, et son observation dans la céramique obtenue à partir du polymorphe II est cohérente avec la transformation vers le polymorphe I constatée à l'issue du frittage.

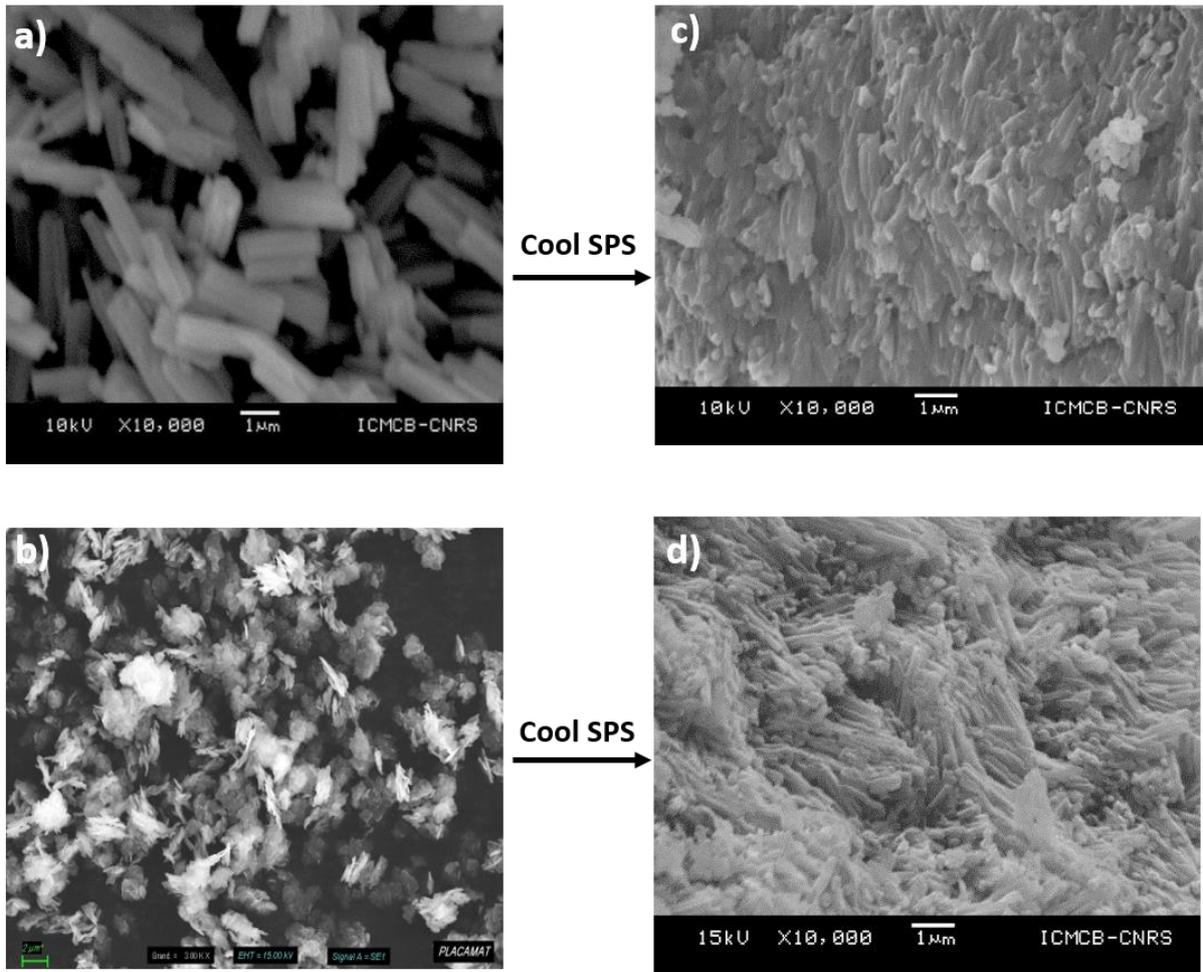


Figure III.27: Images de Microscopie Electronique à Balayage des deux poudres des polymorphes I (a) et II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et de leurs céramiques moléculaires correspondantes (c) et (d), obtenues par Cool-SPS.

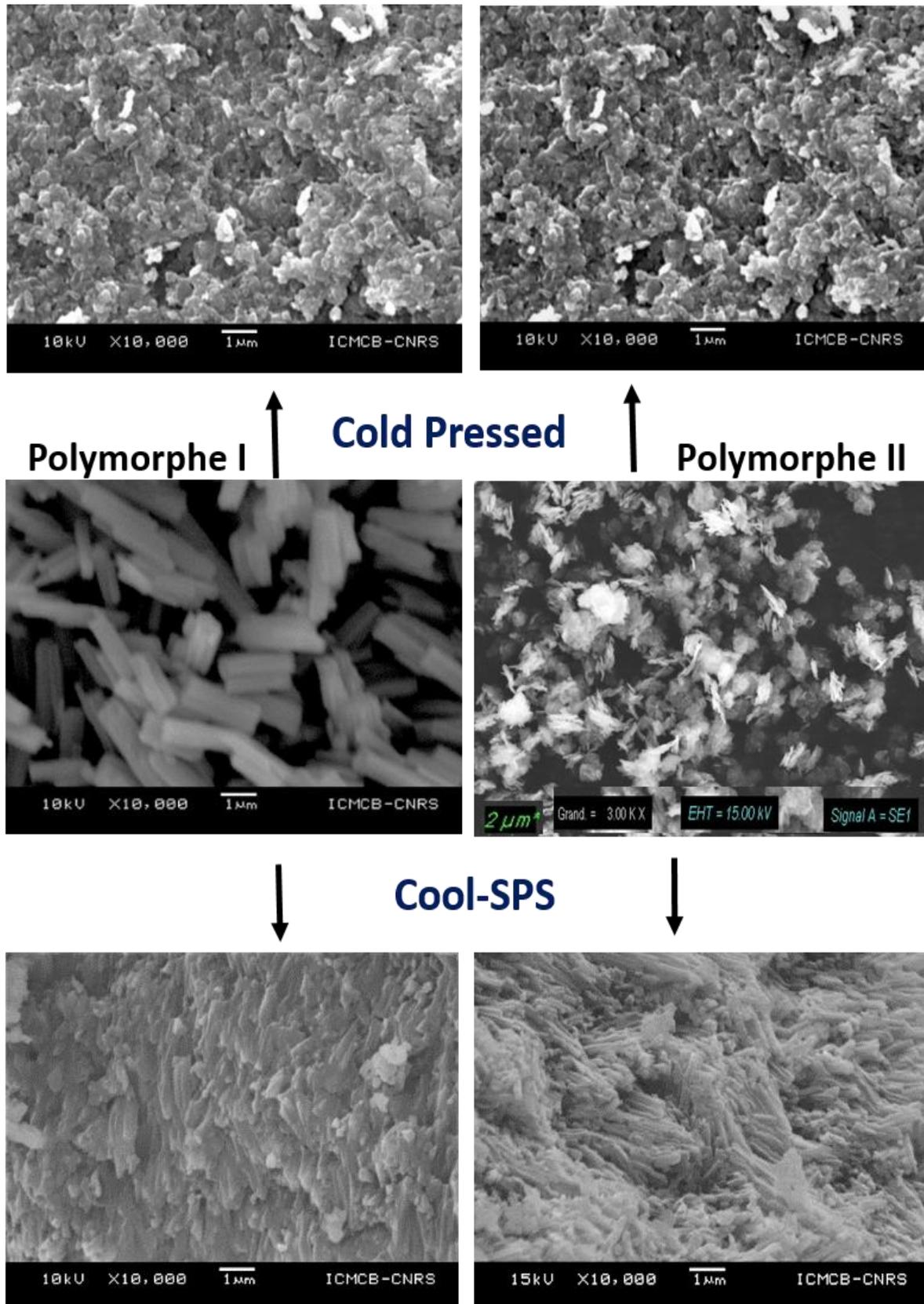


Figure III.28: Images de Microscopie Electronique à Balayage des poudres des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (au milieu), des céramiques moléculaires obtenues par Cool-SPS (en bas) et celles obtenues par pressage hydraulique à froid (en haut).

Concernant la poudre I, on constate que l'élaboration d'une céramique par Cool-SPS conduit à une modification de la morphologie des grains, et à une microstructure d'apparence dense et homogène. Lors du pressage à froid, la microstructure de la poudre I semble totalement changée, par contre elle est homogène, et ressemble plus au polymorphe II, mais elle est nettement plus dense. Pour la poudre II, on observe des différences très significatives entre une élaboration par Cool-SPS et un pressage à froid. Par le pressage à froid, on obtient une structure homogène, similaire à celle obtenue par pressage à froid à partir du polymorphe I, mais légèrement moins dense. Par contre, par Cool-SPS, on a un changement intégral de la microstructure et une modification de la morphologie des grains, on obtient une céramique bien dense avec une distribution hétérogène en taille. Les microstructures des céramiques obtenues par Cool-SPS à partir des deux polymorphes I et II, sont très similaires et cela est attendu, vu que le Cool-SPS induit une transition de phase du polymorphe II vers I.

B.1.1 Discussion : élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles par Cool-SPS

Dans cette étude, il a été mis en évidence le rôle des différents paramètres de frittage et l'influence des poudres de départ les caractéristiques des céramiques moléculaires fonctionnelles obtenues.

Ainsi, **les premières céramiques moléculaires à conversion de spin, denses à plus de 95 %**, ont été obtenues à partir des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, par Cool-SPS, quelques conclusions sont résumées dans la liste suivante :

- ✚ La température a une importante influence sur le frittage des matériaux fragiles par Cool-SPS. La densité relative maximale est observée lorsque la température est entre 250 et 300°C pour le polymorphe I et entre 150 et 200°C pour le polymorphe II.
- ✚ La pression est un levier très important pour améliorer la densification des matériaux thermodynamiquement fragiles. Ainsi, sous charge élevée, la densification commencerait par une étape de réarrangement des grains et pourrait mobiliser d'autres mécanismes induits par la pression (déformation plastique des grains...). Néanmoins l'étude du polymorphe II a montré la nécessité de travailler sous faible pression.
- ✚ L'étude de la vitesse de montée en température, a révélé que la rampe de 10°C/min est la plus adaptée pour les deux phases I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$.
- ✚ Le temps de palier (dans la gamme étudiée) n'a pas d'impact majeur sur la densification et la microstructure des matériaux.
- ✚ Il est également apparu que la densification finale de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ par Cool-SPS dépendait fortement de la puissance injectée. En effet, une puissance de 30% a été adoptée pour le polymorphe I contre une puissance de seulement 10% pour le polymorphe II.
- ✚ Un point important mis en évidence par cette étude, concerne la séquence d'application de la température et de la pression. Il a été montré que ces paramètres pourraient être liés à l'état de spin de la poudre de départ lors de l'application de la stimulation extérieure. En effet pour le polymorphe I, une pression de 400 MPa est appliquée sur la poudre à une température supérieure à 110°C, à laquelle a lieu la transition bas spin / haut spin. Ainsi l'optimisation du frittage de ce polymorphe par Cool-SPS suggère que les conditions sont favorables lorsqu'il se trouve dans son état haut-spin, il n'est pas impossible non plus que la transition de phase HS->BS, induite par la pression soit un aspect important pour obtenir de fortes densifications. Pour le polymorphe II, les meilleures densités relatives sont obtenues pour une faible pression de 60 MPa, suivie d'un

chauffage jusqu'à 200°C. Dans ces conditions, on peut raisonnablement supposer que les conditions de frittage de ce polymorphe sont favorables lorsqu'il se trouve dans son état haut spin. En effet l'étude du diagramme de phase complet (P, T) effectué par diffraction des rayons X sous pression (chapitre II) a montré qu'à cette température une pression supérieure à 300 MPa était nécessaire pour induire la transition HS->BS. Sachant que le Cool-SPS conduit à une transformation vers la forme I dans la céramique moléculaire, il semble donc, là encore, qu'une transition de phase sous pression aide à la densification du matériau (même si ici la nature de la transition de phase est différente de la précédente).

Les différentes observations réalisées au cours de l'optimisation des paramètres Cool-SPS pour le frittage de ces poudres montrent également qu'on ne saurait recourir à un mécanisme unique pour expliquer l'efficacité du Cool-SPS. Aux températures auxquelles les frittages sont réalisés ($T \leq 300^\circ\text{C}$), la diffusion à l'état solide semble difficile à considérer, bien qu'elle soit peu étudiée dans les solides moléculaires. D'autre part la composition chimique identique des poudres de départ et des céramiques moléculaires obtenues exclut un mécanisme de frittage réactif. De plus en l'absence d'ajout de solvant ou de fondant ou flux, les mécanismes de frittage assistés par l'état liquide sont également exclus. Finalement ces poudres requièrent des séquences de frittage différentes (T puis P contre P puis T, respectivement pour le polymorphe I et II), qui conduisent pourtant à des céramiques d'une même phase. De plus la densification du polymorphe II est effectuée sous faible charge, et s'accompagne d'un grossissement de grains, probablement lié à la transition de phase. Or les mécanismes de diffusion sont dépendants de la pression. Ainsi **pour les faibles pressions, les mécanismes de diffusion surfacique sont favorisés**, mécanismes qui sont généralement néfastes à la densification. Le grossissement des grains lors du frittage du polymorphe II peut avoir d'autres origines, telles que le **murissement d'Ostwald**, ainsi l'influence du rayon de courbure d'une particule sur le potentiel chimique favorise la croissance des grains les plus volumineux au dépens des grains les plus petits. L'application d'une forte pression durant le frittage, au contraire, est connue pour limiter la croissance granulaire. Malgré tout, lors du frittage du polymorphe II, des densités relatives de 96% sont obtenues avec une pression relativement faible de 60 MPa, qui aurait pourtant pu laisser des mécanismes nuisibles au frittage prendre place. Si les mécanismes précis mis en jeu en conditions Cool-SPS sont encore peu connus, les résultats obtenus permettent néanmoins d'établir sans ambiguïté la spécificité du frittage Cool-SPS, puisque le traitement des deux polymorphes par un simple pressage à froid conduit à stabiliser une phase différente de celles observées dans tous les autres échantillons. Il semble légitime d'attribuer cette spécificité à l'utilisation des courants pulsés, qui sont susceptibles d'affecter le potentiel chimique, même si des travaux dédiés aux mécanismes du Cool-SPS sont nécessaires pour établir plus formellement cette spécificité.

C.2 Caractérisations physiques des céramiques moléculaires à conversion de spin

C.2.1 Analyses magnétiques

La propriété fonctionnelle essentielle recherchée pour nos céramiques moléculaires est la propriété de conversion de spin. Afin d'évaluer l'effet du frittage par Cool-SPS sur les propriétés magnétiques des deux céramiques obtenues à partir des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, leurs propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre VSM (déjà présenté au chapitre II), puis les

résultats obtenus sont comparés aux propriétés magnétiques des poudres de départ dont elles sont issues. A ces échantillons s'ajoutent ceux obtenus par pressage à froid, pour lesquels les caractérisations magnétiques devraient permettre de confirmer les observations issues de la DRX.

20 cycles de chauffage et de refroidissement, entre 300 K et 420 K, sous un champ magnétique de 15000 Oe, ont été effectués sur les deux échantillons obtenus par Cool-SPS (200°C/600MPa, LEY217) et pressage à froid (500 MPa, LEY155) à partir du polymorphe I. Les échantillons obtenus par Cool-SPS (60MPa/200°C, LEY048) et pressage à froid (300 MPa, LEY164) à partir du polymorphe II on fait l'objet de 3 cycles de mesure. La **figure III.29** rassemble les résultats de ces caractérisations. Les mesures ont été faites en mode balayage en température avec une vitesse de 5 k.min⁻¹, maintenue constante en montée et en descente sur tous les cycles. Les morceaux de céramiques mesurés sont placés dans des capsules en aluminium. Après la soustraction des contributions diamagnétiques provenant de la capsule d'aluminium et de la tige sur laquelle l'échantillon est fixé, le produit de la susceptibilité magnétique avec la température, $\chi_M T$, a été tracé en fonction de la température (**figure III.29**).

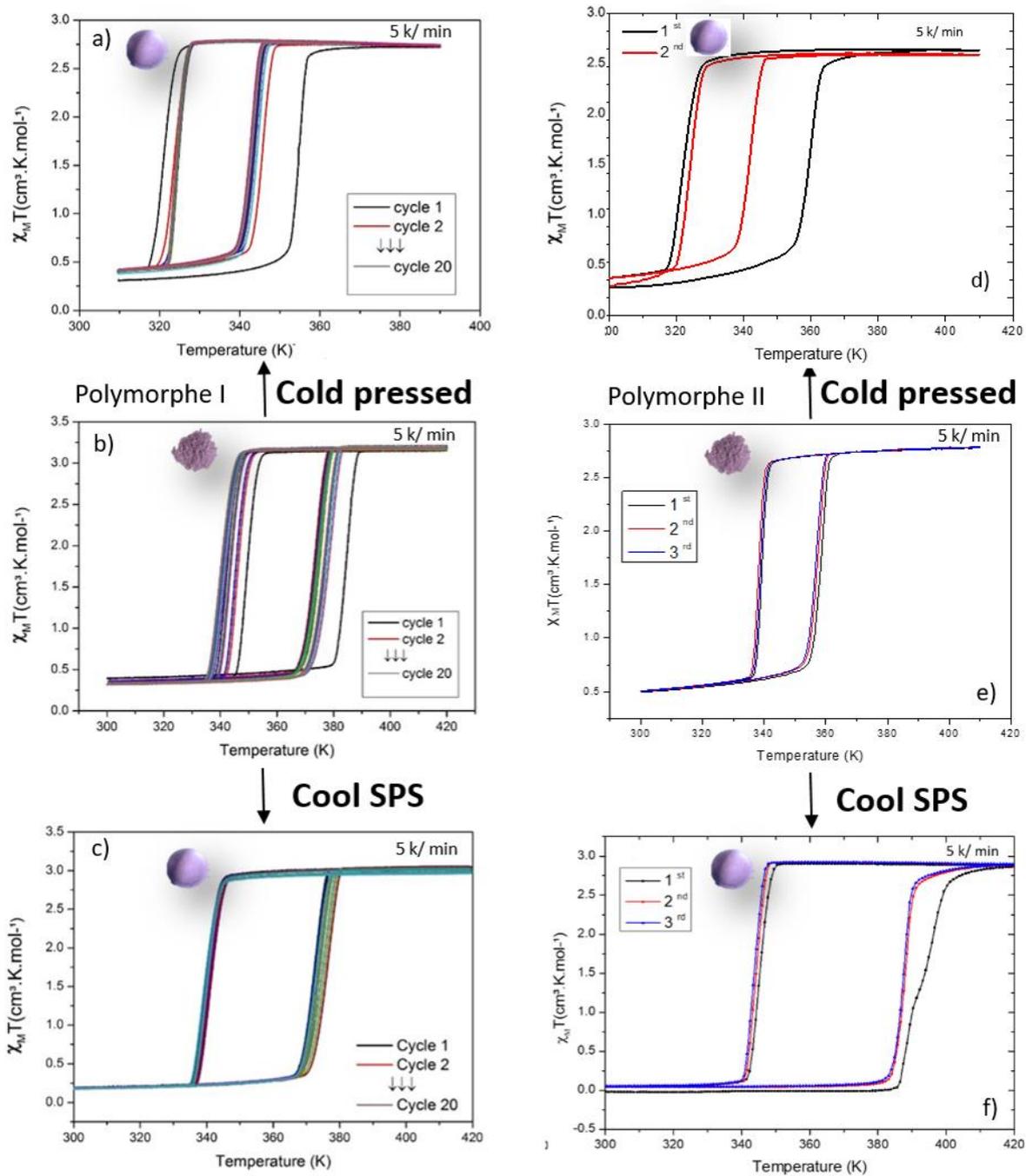


Figure III.29: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température des deux céramiques moléculaires obtenues par Cool-SPS (c), (f) et par pressage à froid (a), (d) à partir des deux poudres de polymorphe I (b) et II (e) du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).

Pour les céramiques moléculaires obtenues par Cool-SPS à partir des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4), on peut remarquer plusieurs choses :

- ✚ Conservation des hystérèses thermiques après frittage (conservation de la propriété de conversion de spin).
- ✚ Les deux céramiques présentent des réponses magnétiques similaires à celle du polymorphe I (avec quelques différences, d'origine microstructurales, qui seront détaillées plus tard), ce qui

confirme la transition de phase du polymorphe II vers le polymorphe I sous les conditions du Cool-SPS.

✚ On constate des différences dans la largeur des cycles ($T_{1/2up}$, $\Delta T...$)

Bien que correspondant au même polymorphe, nous proposons d'appeler la céramique issue du polymorphe I céramique A, et celle issue du polymorphe II, céramique B. Pour la céramique A (figure III.33c) même si une évolution au cyclage est visible, ce phénomène est beaucoup moins prononcé que pour la poudre correspondante (figure III.33b) (voir chapitre II pour l'étude détaillée). Pour le premier cycle, à 300 K et lors du réchauffement, le produit $\chi_M T$ reste autour de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ jusqu'à env. 370K et augmente brusquement pour atteindre $3,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à partir de 380K, ce qui est la signature d'une transition presque complète entre les états bas et haut spin. Lors du refroidissement, le produit $\chi_M T$ reste stable jusqu'à env. 345 K puis diminue rapidement pour retrouver la valeur de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, correspondant à la transition haut spin / bas spin avec une petite quantité de complexes haut spin résiduelle en dessous de la température de transition. Ces caractéristiques prouvent qu'après frittage par Cool-SPS, la céramique moléculaire **a conservé sa fonctionnalité de conversion de spin**, correspondant à une transition de spin coopérative avec une largeur d'hystérésis de 31K ($T_{1/2\uparrow} = 374 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 343 \text{ K}$) équivalente au comportement de la poudre après cyclage (chapitre II). Les boucles d'hystérèses stabilisées de la poudre et de la céramique sont donc très similaires même si la céramique semble présenter une transition un peu plus abrupte.

Pour la céramique B (figure III.33f), on observe une nette différence de comportement magnétique entre la céramique et la poudre dont elle est issue (chapitre II). La première différence est l'élargissement spectaculaire du cycle d'hystérèse de 14 à 43 K après frittage par Cool-SPS avec un décalage des températures de transition vers les hautes températures. Pour le premier cycle, à 300 K et lors du réchauffement, le produit $\chi_M T$ reste à $0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ jusqu'à env. 387 K et augmente brusquement pour atteindre $2.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à partir de 410K, ce qui est la signature d'une transition presque complète entre les états bas et haut spin. Lors du refroidissement, le produit $\chi_M T$ reste stable jusqu'à env. 345 K puis diminue rapidement pour atteindre de nouveau la valeur de $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, correspondant à la transition haut spin bas spin avec une petite quantité de complexes haut spin résiduelle en dessous de la température de transition. On remarque aussi une nette différence entre le premier cycle et les autres stabilisés, pour les autres cycles à 300 K et lors du réchauffement, le produit $\chi_M T$ reste à $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ jusqu'à env. 383 K et augmente brusquement pour atteindre $2.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à partir de 410K, ce qui est la signature d'une transition presque complète entre les états bas et haut spin. Lors du refroidissement, le produit $\chi_M T$ reste stable jusqu'à env. 345 K puis diminue rapidement pour atteindre de nouveau la valeur de $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, correspondant à la transition haut spin bas spin avec une petite quantité de complexes haut spin résiduelle en dessous de la température de transition. Ces caractéristiques prouvent qu'après frittage par Cool-SPS, la céramique moléculaire obtenue à partir du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ a conservé sa fonctionnalité conversion de spin, correspondant à une transition de spin coopérative. Cependant cette transition se manifeste désormais avec une largeur d'hystérésis de 43K ($T_{1/2\uparrow} = 387 \text{ K}$ et $T_{1/2\downarrow} = 344 \text{ K}$). D'après les résultats de diffraction des rayons X, cet élargissement spectaculaire est clairement dû à une transition vers le polymorphe I. Les boucles d'hystérèses stabilisées de la poudre du polymorphe I, de la céramique moléculaire correspondante (céramique A) et de la céramique B (**fig III.29.b, c, f**) sont donc très similaires même si la céramique B semble présenter une hystérèse plus large et une transition un peu plus abrupte que les deux autres.

L'étude magnétique des céramiques pressées à froid montre à la fois la préservation des propriétés de conversion de spin, et de fortes différences dans l'expression de ces propriétés qui viennent confirmer les observations faites précédemment par DRX. Ces éléments supplémentaires plaident en faveur

d'une modification structurale des échantillons obtenus après pressage à froid, car il semble peu probable que de simples modifications microstructurales puissent expliquer les fortes différences des températures de transition, ainsi que la largeur de cycle plus restreinte. On retrouve par contre des similitudes évidentes entre les échantillons obtenus par pressage à froid, avec une transition moins abrupte de l'état bas spin à l'état haut-spin, qui se stabilise aux environs de 340K, puis une transition haut spin/bas spin qui prend place vers 320K, tandis que la largeur de l'hystérèse se limite à environ 20K. Toutes ces similitudes suggèrent que le pressage à froid des polymorphes I et II induit la stabilisation d'une même phase.

Les caractérisations magnétiques démontrent donc que le Cool-SPS permet l'élaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin, dont les caractéristiques sont indépendantes du polymorphe de départ, puisque que le procédé stabilise le polymorphe I dans les deux cas. Les contre-expériences montrent qu'un simple pressage à froid déstabilise le polymorphe I, suggérant de plus que l'obtention de céramiques de ce polymorphe requiert spécifiquement l'usage du Cool-SPS.

C.2.1.a **Caractérisations diélectriques :**

Les propriétés de transport électrique des composés à conversion de spin ont été récemment étudiés aux niveaux microscopique^{[195], [196]}, nanoscopique^{[197], [201]} et même au niveau des molécules uniques^{[202]–[207]}. Tous ces résultats intéressants en conjonction avec la possibilité de synthétiser des composés à conversion de spin sous forme de couches minces, de nanoparticules et d'autres nano-objets^{[208]–[211]} nous ont motivés à explorer les propriétés diélectriques des céramiques moléculaires obtenues à partir des deux phases I et II du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).

Les protocoles expérimentaux adoptés, ainsi que la littérature sur les propriétés diélectriques des poudres pressées à froid de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) sont présentés en **annexe 7**.

C.2.1.b Mesures diélectriques du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$

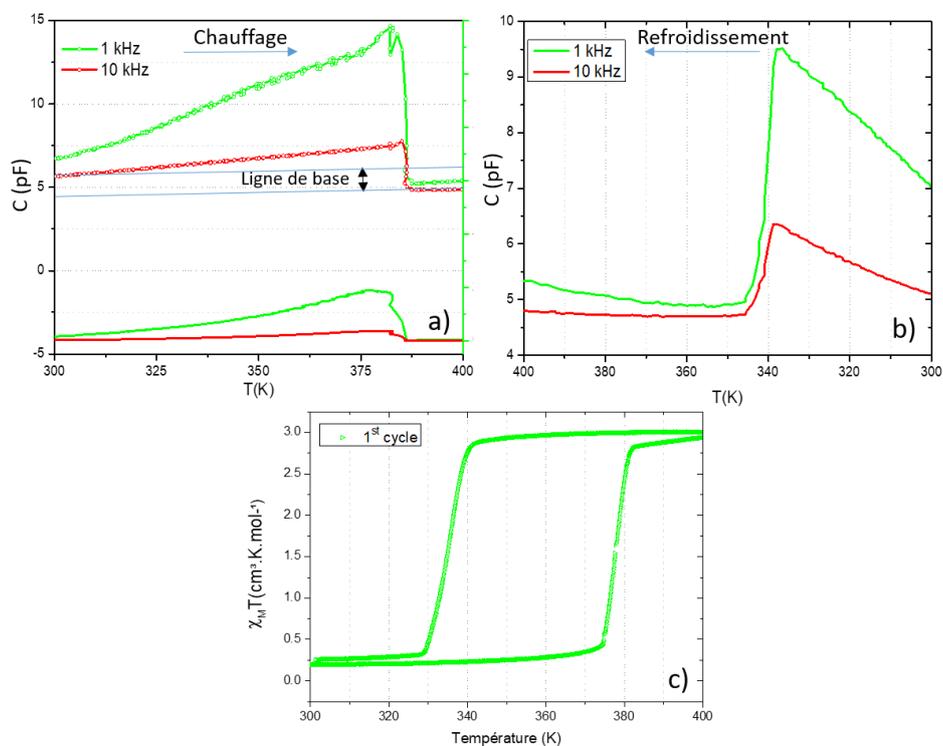


Figure III.30: Dépendance en températures et en fréquences de la capacité C et des pertes diélectriques D en mode de chauffage (a) et de refroidissement (b), pour la céramique obtenue à partir de la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$ et le suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du premier cycle de ce même composé (c).

La **figure III.30.a** présente les données diélectriques (capacité/pertes) de la céramique obtenue à partir du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$ en mode chauffage entre 300 et 400K. Les résultats montrent la transition BS/HS à 380K, suivie d'une chute de la ligne de base (altération de la céramique). On constate que le SCO s'accompagne d'une forte augmentation des pertes diélectriques qui est cohérente avec les effets piézo-resistifs mentionnés dans la littérature. Par ailleurs on ne constate aucune dépendance en fréquence du maximum en température associé au SCO.

D'autre part la **figure III.30.b** montre la transition HS/BS au refroidissement à 338K. Ces données sont en accord avec le résultat du magnétisme (**figure III.30.c**) qui montre une large hystérèse thermique avec $T_{1/2up} = 379$ K et $T_{1/2down} = 338$ K. Par contre on remarque que les pertes évoluent sur un domaine de températures bien plus large que la gamme de température caractérisant l'hystérèse du SCO.

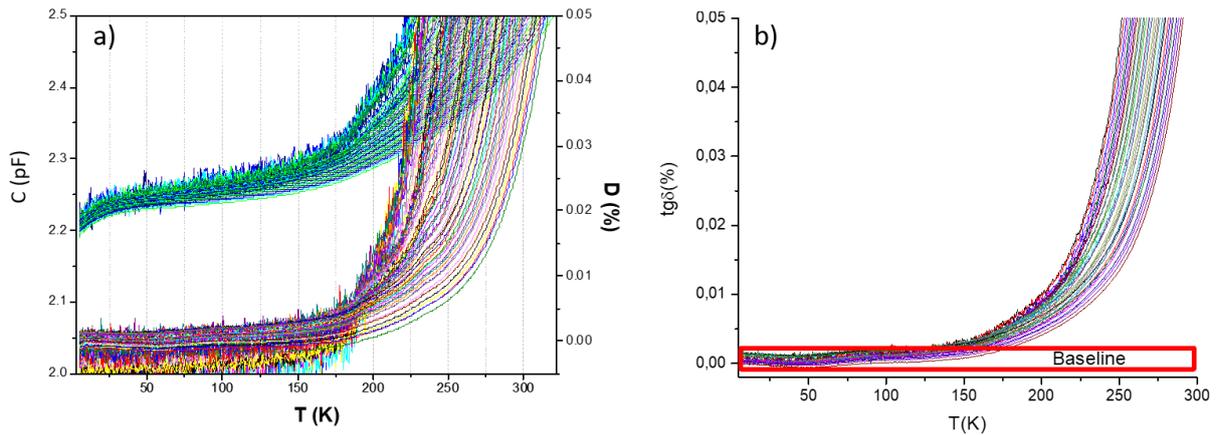


Figure III.31: Dépendance en températures de la capacité C et des pertes diélectriques D à basses températures entre 5 et 300 K pour la céramique obtenue à partir de la poudre du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) (a) et présentation de la ligne de base sur cette même marge de températures (b).

Si on se focalise maintenant sur les basses températures (**figure III.31 a et b**), on remarque tout d'abord qu'en dessous de 200K, le niveau des pertes diélectriques est extrêmement faible et ceci démontre **l'excellente qualité diélectrique de l'échantillon**, tant du point de vue du matériau lui-même, que de la céramique. On voit ainsi que les pertes diélectriques augmentent continûment depuis 200K jusqu'à $T_{1/2\text{up}}$, avant de s'effondrer brutalement à la transition BS/HS (**figure III.30**), ce qui signifie que **l'on peut les relier à l'état de spin de l'échantillon**. Il est alors remarquable que l'évolution des pertes diélectriques démarre dès 200K environ, alors que du point de vue des mesures magnétiques par exemple, on ne s'écarte d'un comportement diamagnétique qu'à partir de 360 K environ.

L'existence d'une signature diélectrique en l'absence de signature magnétique, peut questionner la force motrice du SCO dans ce composé, car les mesures diélectriques sont extrêmement sensibles aux modifications structurales, même mineures. Une des hypothèses qui peut répondre à cette problématique est l'existence des débuts de réarrangements structuraux des 200K (rotation des chaînes ?), qui vont progressivement mettre la structure cristalline sous « pression », pression que la transition de spin va permettre de relaxer. Passons maintenant à la céramique obtenue à partir de la poudre du polymorphe II, pour voir si les réponses diélectriques sont similaires ou non.

C.2.1.c Mesures diélectriques du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

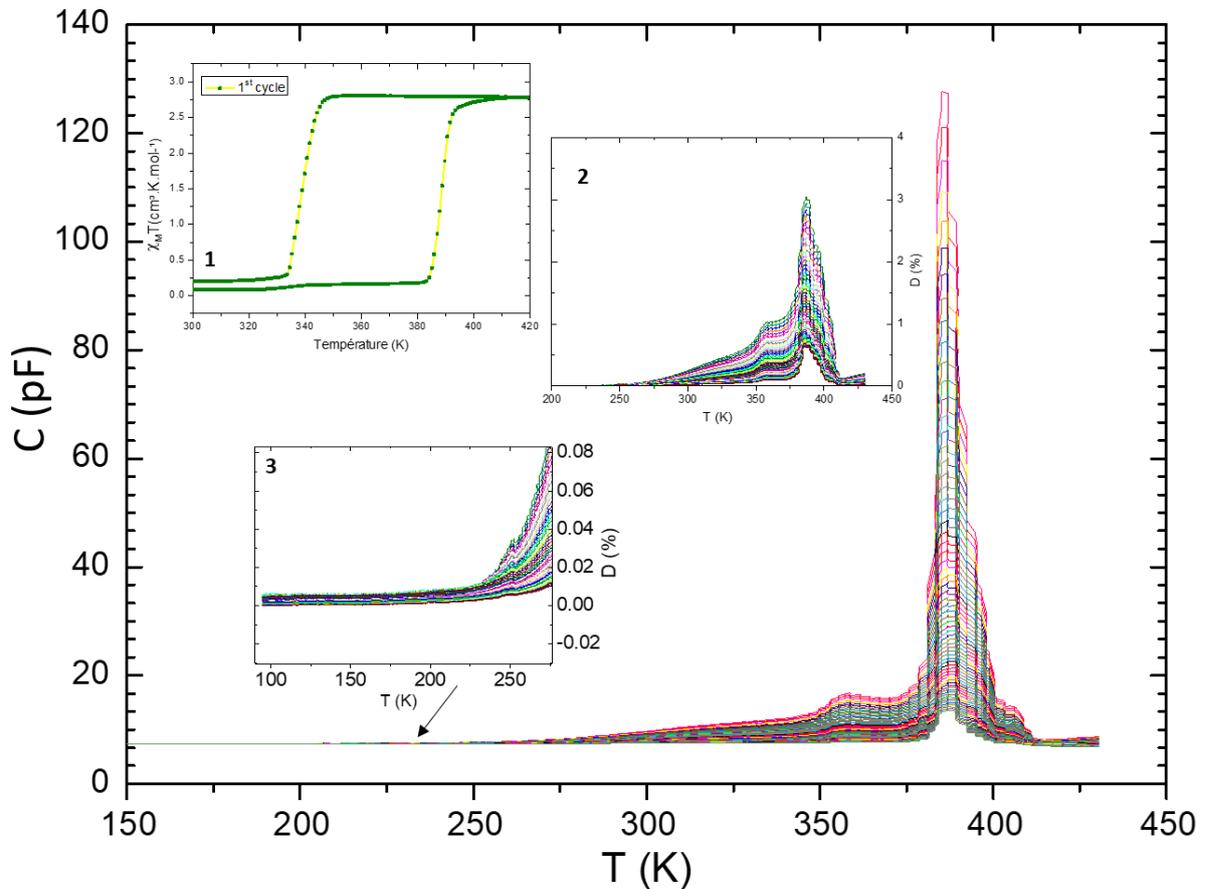


Figure III.32: Dépendance en températures et en fréquences de la capacité C pour la céramique obtenue à partir de la poudre du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$, le suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du premier cycle de ce même composé (1), la dépendance en températures des pertes diélectriques à hautes et basses températures respectivement (2, 3)

La **figure III.32** présente les données diélectriques (capacité/pertes) de la céramique obtenue à partir du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en mode chauffage uniquement, car l'échantillon a subi une sévère altération après la transition.

Les résultats montrent la transition BS/HS à 386 K, et cette transition est beaucoup moins étalée que dans les céramiques issues de la poudre du polymorphe I, malgré des coopérativités similaires dans ces céramiques. Cette température est en accord avec les données magnétiques (**figure III.32** (1)), donnant un $T_{1/2up}$ de 386 K. On voit également une évolution bien avant la gamme de températures de l'hystérèse thermique, à partir de 200K (**inset 3**). Enfin il semble qu'une partie de l'échantillon transite aux environs de 350K, ce qui pourrait correspondre à la signature de la phase II caractéristique de la poudre de départ, qui serait alors présente sous forme résiduelle dans la céramique, ou à un phénomène plus complexe lié à la transition de spin (transition graduelle...).

D. Conclusion

Les travaux présentés dans ce chapitre ont permis d'établir un certain nombre d'éléments relatifs à l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles par Cool-SPS.

Tout d'abord, s'il a déjà été établi qu'une modification minime de la composition chimique peut engendrer des changements drastiques,^[176] l'étude des céramiques moléculaires a montré des paramètres de frittage très différents pour les polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4). Ces différences pourraient être liées à la conversion du polymorphe II en céramique du polymorphe I au cours du frittage et au rôle de l'état de spin au moment de la densification.

L'utilisation de poudres de caractéristiques différentes s'est aussi révélée offrir l'opportunité de moduler significativement la microstructure des céramiques obtenues, depuis la taille des domaines cohérents jusqu'à la taille des grains tels qu'observés par microscopie électronique à balayage.

L'obtention d'une phase différente des polymorphes I et II après pressage à froid a montré que l'élaboration des céramiques moléculaires du polymorphe I requiert le Cool-SPS.

Les caractérisations physiques soutiennent d'ailleurs l'hypothèse d'une phase différente stabilisée par pressage à froid et confirment que les céramiques moléculaires obtenues par Cool-SPS ont conservé leur propriété de transition de spin.

Au final, l'efficacité et la spécificité du Cool-SPS pour l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles ont été démontrées et pourront ouvrir à l'avenir de nouvelles opportunités pour la densification de matériaux moléculaires. Pour avoir une compréhension plus fine des caractéristiques de la transition de spin dans les poudres et céramiques et afin de mieux comprendre les différences de comportements observés entre les différents échantillons, poudres des polymorphes I et II, céramiques moléculaires et poudres pressées à froid, une étude comparative détaillée et complète basée sur une analyse calorimétrique et sur des modèles thermodynamiques sera présentée au chapitre IV.

E. Références bibliographiques

- [1] S. a. I. ENSCI, "Définition du frittage," in *Conférence sur les céramiques à Sèvres. Institut de Céramique Française*, 1968.
- [2] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonnefont, and J.-F. Baumard, *Les céramiques industrielles propriétés, mise en forme et applications*. Dunod, 2013.
- [3] E.A. Olevsky, "Sintering theory: a Brief Introduction," in *Present. Tech. Univ. Darmstadt.*, 2011.
- [4] D. Bernache-Assollant and J. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*. 2005.
- [5] J. P. B. D. Bernache-Assollant, "Frittage : aspect physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide," in *Techniques de l'ingénieur, AF6620*, 2005.
- [6] R. German, "M. Sintering Theory and Practice. New York: John Willey & Sons," 1996.
- [7] S. F. Wang *et al.*, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 20–54, May 2013, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002.
- [8] D. Tadic, F. Beckmann, K. Schwarz, and M. Epple, "A novel method to produce hydroxyapatite objects with interconnecting porosity that avoids sintering," *Biomaterials*, vol. 25, no. 16, pp. 3335–3340, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.10.007.
- [9] P. Ienny, "Fluage de ceramiques obtenues par frittage-reaction : relations avec la microstructure," <http://www.theses.fr>, Jan. 1992.
- [10] D. Bernache-Assollant and J. Bonnet, "Frittage: aspects physico-chimiques Partie 2: frittage en phase liquide," 2005.
- [11] L. F. V. Cannon H.S., "Some Observations on the Mechanism of Liquid Phase Sintering.," in *Plansee Proceedings*, 1952, pp. 106–111.
- [12] M. H. Chisholm, E. M. Kober, D. J. Ironmonger, and P. Thornton, "Bis(2,2'-bipyridyl)diisopropoxomolybdenum(II): A spin-state equilibrium for a complex of a second-row transition element," *Polyhedron*, vol. 4, no. 11, pp. 1869–1874, Jan. 1985, doi: 10.1016/S0277-5387(00)86703-0.
- [13] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, Jan. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [14] W. D. Kingery and M. Berg, "Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion," *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 10, pp. 1205–1212, Oct. 1955, doi: 10.1063/1.1721874.
- [15] V.-G. L.R., "Microstructural optimization of solid-state sintered silicon carbide.," Georgia Institute of Technology, 2009.
- [16] R. G.-S. from Empirical and undefined 2014, "Chapter Seven—Thermodynamic, and kinetic treatments," *Butterworth-Heinemann Bost.*
- [17] S. Kang, *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. 2004.
- [18] A. W. Searcy, "Driving Force for Sintering of Particles with Anisotropic Surface Energies," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68, no. 10, pp. C-267-C-268, Oct. 1985, doi: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb11526.x.
- [19] R. Castro and K. Van Benthem, *Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes*. 2012.
- [20] M. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering, Missouri," 2003.
- [21] R. M. German, "Powder metallurgy science," *Mater. Des.*, vol. 5, no. 6, p. 294, Dec. 1984, doi: 10.1016/0261-3069(85)90117-7.

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

- [22] R. German, *Liquid phase sintering*. 2013.
- [23] K. Klabunde and R. Richards, *Nanoscale materials in chemistry*. 2009.
- [24] H. M. Lu, Z. Wen, and Q. Jiang, "Size dependent adsorption on nanocrystal surfaces," *Chem. Phys.*, vol. 309, no. 2–3, pp. 303–307, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.chemphys.2004.09.028.
- [25] Q. Jiang and H. M. Lu, "Size dependent interface energy and its applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 10, pp. 427–464, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.surfrep.2008.07.001.
- [26] R. M. German, "Chapter One -Introduction," in *Winter. from Empire. Obs. to Sci. Prin*, 2014, pp. 1–12.
- [27] Z. A. Z. Munir *et al.*, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *Springer*, vol. 4, no. 6, pp. 3–7, Feb. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [28] M. Mondet, "Élaboration de composites base magnésium pour des applications d'allègement de structures et de protection balistique dans le secteur des transports," Université de Lorraine, Apr. 2017.
- [29] D. Bernache-Assollant and J. Bonnet, "Sintering: physico-chemical aspects: part 1: solid phase sintering; Frittage: aspects physico-chimiques. Partie 1: frittage en phase solide," 2005.
- [30] F. Paul, W. Meneskloou, G. Link, X. Zhou, J. Haußelt, and J. R. Binder, "Impact of microwave sintering on dielectric properties of screen printed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 3, pp. 687–694, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.009.
- [31] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. R.-M. S. and, and undefined 2003, "Microwave sintering of Ni–Zn ferrites: comparison with conventional sintering," *Elsevier*.
- [32] M. Oghbaei, O. M.-J. of A. and Compounds, and undefined 2010, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *Elsevier*.
- [33] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
- [34] S. Ramesh *et al.*, "Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 8922–8927, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.086.
- [35] R. Chaim, R. Reshef, G. Liu, Z. S.-M. S. and E. A, and undefined 2011, "Low-temperature spark plasma sintering of NiO nanoparticles," *Elsevier*.
- [36] J. Reis, R. C.-M. S. and E. A, and undefined 2008, "Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects," *Elsevier*.
- [37] T. VASILOS and R. M. SPRIGGS, "Pressure Sintering: Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 10, pp. 493–496, Oct. 1963, doi: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb13781.x.
- [38] M. N. R. and L. C. De Jonghe, "Sintering of Ceramics," *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.*, pp. 187–264, 2003.
- [39] A. G. Bloxam, "GB Patent," 27002, 1906.
- [40] G. Weintraub, H. Rush, "US Patent," No. 1,071,488, 1913.
- [41] K. Inoue, "US Patent 3241956," 3241956, 1966.
- [42] K. Inoue, "US Patent," 3250892, 1966.
- [43] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, no. 4–6, pp. 127–287, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.003.

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

- [44] K. KUMEDA, Y. NAKAMURA, A. TAKATA, and K. ISHIZAKI, "Surface Observation of Pulsed Electric Current Sintered Alumina Balls," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 107, no. 1242, pp. 187–189, 1999, doi: 10.2109/jcersj.107.187.
- [45] M. Lahmani, C. Bréchnignac, and P. Houdy, "Les nanosciences Tome 2 Nanomatériaux et nanochimie," 2006.
- [46] S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza, "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 5, p. 053001, Oct. 2009, doi: 10.1088/1468-6996/10/5/053001.
- [47] M. Tokita, K. N.- JP2002206102, and U. 2002, "Rotary Table Type Electric Heating Pressure Sintering Apparatus, JP Patent No."
- [48] 383,446 M Tokita - US Patent 6 and undefined 2002, "Method and system for automatic electrical sintering."
- [49] C. Estournes, *Mise en forme de matériaux par frittage flash*. Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur, 2006.
- [50] S. Grasso, B.-N. Kim, C. Hu, G. Maizza, and Y. Sakka, "Highly Transparent Pure Alumina Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 9, pp. 2460–2462, Apr. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03811.x.
- [51] U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, and Z. A. Munir, "Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 5, pp. 823–828, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.11.015.
- [52] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, no. 1–2, pp. 139–148, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.11.019.
- [53] C. Estournès, C. Manière, and L. Durand, "USE OF A DEFORMABLE INTERFACE FOR THE PRODUCTION OF COMPLEX PARTS," 2017.
- [54] J. Langer, D. V. Quach, J. R. Groza, and O. Guillon, "A Comparison Between FAST and SPS Apparatuses Based on the Sintering of Oxide Ceramics," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 1459–1467, Nov. 2011, doi: 10.1111/j.1744-7402.2010.02604.x.
- [55] T. V. A. Couret, J.P. Monchoux, L. Durand, H. Jabbar, "Procédé de fabrication par frittage flash d'une pièce de forme complexe et dispositif pour la mise en forme d'un tel procédé," 2011.
- [56] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, and M. Nygren, "Spark Plasma Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 1921–1927, Aug. 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.
- [57] Y. Aman, V. Garnier, and E. Djurado, "Pressure-less spark plasma sintering effect on non-conventional necking process during the initial stage of sintering of copper and alumina," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 15, pp. 5766–5773, Aug. 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6469-0.
- [58] M. Tokita, "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology," *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, vol. 30, no. 11. pp. 790–804, 1993.
- [59] M. O.-M. S. and E. A and undefined 2000, "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)," *Elsevier*.
- [60] M. Eriksson, Z. Shen, and M. Nygren, "Fast densification and deformation of titanium powder," *Powder Metall.*, vol. 48, no. 3, pp. 231–236, Sep. 2005, doi: 10.1179/174329005X71939.
- [61] D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, and A. K. Mukherjee, "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 10, pp. 835–838, May 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.12.059.
- [62] T. Kondo, T. Kuramoto, Y. Kodera, M. Ohyanagi, and Z. A. Munir, "Influence of pulsed DC current and

- electric field on growth of carbide ceramics during spark plasma sintering,” 2008.
- [63] J. Santanach, C. Estournès, ... A. W.-J. of the E., and undefined 2011, “Influence of pulse current during Spark Plasma Sintering evidenced on reactive alumina–hematite powders,” *Elsevier*.
- [64] T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, and H. Fujita, “Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 6, pp. 1641–1651, Mar. 2009, doi: 10.1007/s10853-008-2906-5.
- [65] G. Bernard-Granger, A. Addad, G. Fantozzi, G. Bonnefont, C. Guizard, and D. Vernat, “Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: Comparison with hot-pressing,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 9, pp. 3390–3399, May 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.02.013.
- [66] C. Elissalde *et al.*, “Single-step sintering of zirconia ceramics using hydroxide precursors and Spark Plasma Sintering below 400 °C,” *Scr. Mater.*, vol. 168, pp. 134–138, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.037.
- [67] G. Motsi, S. Guillemet-Fritsch, G. C.-P. Technology, and undefined 2019, “Microstructural evolution and mechanical properties of pure titanium powders processed by spark plasma sintering,” *Elsevier*.
- [68] A. Fregeac, F. Ansart, S. Selezneff, and C. Estournès, “Relationship between mechanical properties and microstructure of yttria stabilized zirconia ceramics densified by spark plasma sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 17, pp. 23740–23749, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.090.
- [69] C. Guiderdoni *et al.*, “The preparation of carbon nanotube (CNT)/copper composites and the effect of the number of CNT walls on their hardness, friction and wear properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 58, pp. 185–197, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.049.
- [70] R. Chaim, R. Marder, C. Estournés, and Z. Shen, “Densification and preservation of ceramic nanocrystalline character by spark plasma sintering,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 111, no. 5–6, pp. 280–285, Aug. 2012, doi: 10.1179/1743676111Y.0000000074.
- [71] A. Kasperski, A. Weibel, C. Estournès, C. L.-S. Materialia, and undefined 2014, “Multi-walled carbon nanotube–Al₂O₃ composites: Covalent or non-covalent functionalization for mechanical reinforcement,” *Elsevier*.
- [72] R. S. Mishra, J. A. Schneider, J. F. Shackelford, and A. K. Mukherjee, “Plasma activated sintering of nanocrystalline γ -Al₂O₃,” *Nanostructured Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 525–544, Jun. 1995, doi: 10.1016/0965-9773(95)00263-E.
- [73] G. Bernard-Granger, C. G.-J. of M. Research, and undefined 2009, “Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped α -alumina material: Part I. Formal sintering analysis,” *cambridge.org*.
- [74] R. Chaim, A. Shlayer, C. E.-J. of the E. Ceramic, and undefined 2009, “Densification of nanocrystalline Y₂O₃ ceramic powder by spark plasma sintering,” *Elsevier*.
- [75] G. Bernard-Granger and C. Guizard, “Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 10, pp. 3493–3504, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.048.
- [76] B. Dargatz *et al.*, “FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 5, pp. 1207–1220, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.009.
- [77] Y. Xiong, Z. Fu, H. W.-M. S. and E. B, and undefined 2006, “Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramics by SPS,” *Elsevier*.
- [78] F. Guillard, A. Allemand, J. Lulewicz, J. G.-J. of the European, and undefined 2007, “Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure,” *Elsevier*.
- [79] Y. Zhao, M. W.-J. of materials processing technology, and undefined 2009, “Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS,”

Elsevier.

- [80] B.-N. Kim *et al.*, "High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina," 1100.
- [81] L. An, A. Ito, T. G.-J. of the E. C. Society, and undefined 2012, "Effect of sintering temperature on the transparency and mechanical properties of lutetium aluminum garnet fabricated by spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [82] Z. Zhang, F. Wang, S. Lee, Y. Liu, ... J. C.-M. S. and, and undefined 2009, "Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process," *Elsevier*.
- [83] H. Kwon, D. H. Park, Y. Park, J. F. Silvain, A. Kawasaki, and Y. Park, "Spark plasma sintering behavior of pure aluminum depending on various sintering temperatures," *Met. Mater. Int.*, vol. 16, no. 1, pp. 71–75, Feb. 2010, doi: 10.1007/s12540-010-0071-2.
- [84] B. Srinivasarao, K. Oh-Ishi, T. Ohkubo, T. Mukai, K. H.-S. Materialia, and undefined 2008, "Synthesis of high-strength bimodally grained iron by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [85] S. Libardi, M. Zadra, F. Casari, A. M.-M. S. and, and undefined 2008, "Mechanical properties of nanostructured and ultrafine-grained iron alloys produced by spark plasma sintering of ball milled powders," *Elsevier*.
- [86] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J. E. Garay, J. R. Groza, and Z. A. Munir, "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, no. 1–2, pp. 132–138, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.11.020.
- [87] B. Yaman and H. Mandal, "Spark plasma sintering of Co–WC cubic boron nitride composites," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 12, pp. 1041–1043, May 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.01.086.
- [88] T. Rodriguez-Suarez, J. Bartolomé, ... A. S.-C., and undefined 2011, "Electroconductive alumina–TiC–Ni nanocomposites obtained by spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [89] M. Singlard *et al.*, "Spark plasma sintering and mechanical properties of compounds in TiB₂-SiC pseudo-diagram," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 18, pp. 22357–22364, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.362.
- [90] D. Perera, M. Tokita, S. M.-J. of the E. C. Society, and undefined 1998, "Comparative study of fabrication of Si₃N₄/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing," *Elsevier*.
- [91] Y. Li, R. Li, J. Z.-M. S. and E. A, and undefined 2008, "Enhanced mechanical properties of machinable Si₃N₄/BN composites by spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [92] C. Kim, S. Lee, S. Shin, D. K.-M. S. and E. A, and undefined 2007, "Microstructure and mechanical properties of Cu-base amorphous alloy matrix composites consolidated by spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [93] D. Jiang, D. Hulbert, ... J. K.-M. S. and, and undefined 2007, "Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics," *Elsevier*.
- [94] H. Borodianska, D. Demirskyi, Y. Sakka, P. B.-... International, and undefined 2012, "Grain boundary diffusion driven spark plasma sintering of nanocrystalline zirconia," *Elsevier*.
- [95] J. R. Groza and A. Zavaliangos, "NANOSTRUCTURED BULK SOLIDS BY FIELD ACTIVATED SINTERING," 2003.
- [96] Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada, and K. Akamatsu, "Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method," *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.*, vol. 54, no. 4, pp. 219–225, Apr. 2007, doi: 10.2497/jjspm.54.219.
- [97] S. Schwarz, A. M. Thron, J. Rufner, K. Benthem, and O. Guillon, "Low Temperature Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide: Effect of Heating Rate Achieved by Field Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 8, pp. 2451–2457, Aug. 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2012.05205.x.

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

- [98] Y. Beynet, A. Izoulet, ... S. G.-F.-J. of the E., and undefined 2015, "ZnO-based varistors prepared by spark plasma sintering," *Elsevier*.
- [99] A. Aimable, H. Goure Doubi, M. Stuer, Z. Zhao, and P. Bowen, "Synthesis and Sintering of ZnO Nanopowders," *Technologies*, vol. 5, no. 2, p. 28, May 2017, doi: 10.3390/technologies5020028.
- [100] E. A. Olevsky, S. Kandukuri, and L. Froyen, "Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 11, p. 114913, Dec. 2007, doi: 10.1063/1.2822189.
- [101] H. Yu, J. Liu, W. Zhang, and S. Zhang, "Ultra-low sintering temperature ceramics for LTCC applications: a review," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 12, pp. 9414–9423, Dec. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3282-y.
- [102] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 38, pp. 11457–11461, Sep. 2016, doi: 10.1002/anie.201605443.
- [103] S. Grasso *et al.*, "A review of cold sintering processes," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 119, no. 3, pp. 115–143, Apr. 2020, doi: 10.1080/17436753.2019.1706825.
- [104] S.-I. HIRANO and S. SOMIYA, "Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 11–12, pp. 534–534, Nov. 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09432.x.
- [105] E. Y. Gutmanas, A. Rabinkin, and M. Roitberg, "Cold sintering under high pressure," *Scr. Metall.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–15, Jan. 1979, doi: 10.1016/0036-9748(79)90380-6.
- [106] N. Yamasaki, ... K. Y.-J. of materials, and U. 1986, "A hydrothermal hot-pressing method: apparatus and application," *pascal-francis.inist.fr*, 1986.
- [107] R. E. Riman and V. Atakan, "Method of hydrothermal liquid phase sintering of ceramic materials and products derived therefrom," 2012.
- [108] H. Kähäri, M. Teirikangas, J. Juuti, and H. Jantunen, "Dielectric Properties of Lithium Molybdate Ceramic Fabricated at Room Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 11, pp. 3378–3379, Nov. 2014, doi: 10.1111/jace.13277.
- [109] W. Bin Hong, L. Li, H. Yan, S. Y. Wu, H. S. Yang, and X. M. Chen, "Room-temperature-densified H₃BO₃ microwave dielectric ceramics with ultra-low permittivity and ultra-high Q_f value," *J. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 233–239, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jmat.2020.02.006.
- [110] H. Kähäri, M. Teirikangas, J. Juuti, and H. Jantunen, "Improvements and Modifications to Room-Temperature Fabrication Method for Dielectric Li₂MoO₄ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 3, pp. 687–689, Mar. 2015, doi: 10.1111/jace.13471.
- [111] N. Arnaud, "Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique," Université de Bordeaux, Dec. 2017.
- [112] H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Hydrothermal Reaction-Sintering of Monoclinic HfO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 9, pp. c159–c160, Sep. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10527.x.
- [113] G. EY, "Design of alloys and materials using cold sintering. 1985 - Google Scholar," 1985. [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Design+of+alloys+and+materials+using+cold+sintering.+1985&btnG=. [Accessed: 20-Dec-2020].
- [114] D. M. Roy, G. R. Gouda, and A. Bobrowsky, "Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques," *Cem. Concr. Res.*, vol. 2, no. 3, pp. 349–366, May 1972, doi: 10.1016/0008-8846(72)90075-0.
- [115] H. NISHIZAWA, N. YAMASAKI, K. MATSUOKA, and H. MITSUSHIO, "Crystallization and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 7, pp. 343–346, Jul. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10467.x.
- [116] K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Crystallization of Amorphous Hydrated Titania under

Hydrothermal Hot-Pressing Conditions.”

- [117] K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, “Formation of Anatase Porous Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing of Amorphous Titania Spheres,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 5, pp. 1303–1306, Jan. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x.
- [118] N. Yamasaki, W. Tang, and J. Ke, “Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing technique,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, no. 13, pp. 934–936, Jan. 1992, doi: 10.1007/BF00729099.
- [119] N. Yamasaki, T. Kai, M. Nishioka, K. Yanagisawa, and K. Ioku, “Porous hydroxyapatite ceramics prepared by hydrothermal hot-pressing,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 1150–1151, Oct. 1990, doi: 10.1007/BF00721872.
- [120] A. Ndayishimiye, A. Largeteau, ... S. M.-J. of the E., and undefined 2018, “Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the role of water,” *Elsevier*.
- [121] A. Ndayishimiye, A. Largeteau, M. Prakasam, S. P.-S. Materialia, and undefined 2018, “Low temperature hydrothermal sintering process for the quasi-complete densification of nanometric α -quartz,” *Elsevier*.
- [122] C. Vakifahmetoglu *et al.*, “Reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (rHLPD) of Ceramics – A Study of the BaTiO₃[TiO₂] Composite System,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 12, pp. 3893–3901, Dec. 2016, doi: 10.1111/jace.14468.
- [123] Q. Li, S. Gupta, L. Tang, S. Quinn, V. Atakan, and R. E. Riman, “A Novel Strategy for Carbon Capture and Sequestration by rHLPD Processing,” *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. JAN, p. 53, Jan. 2016, doi: 10.3389/fenrg.2015.00053.
- [124] R. Riman, 313,802 V Atakan - US Patent 8, and undefined 2012, “PHASE SINTERING OF CERAMIC EE 7386 E,” 2012.
- [125] H. Guo, T. Bayer, J. Guo, ... A. B.-J. of the E., and undefined 2017, “Cold sintering process for 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics,” *Elsevier*.
- [126] J. Guo *et al.*, “Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 7115–7121, Oct. 2016, doi: 10.1002/adfm.201602489.
- [127] H. Guo, J. Guo, A. Baker, and C. A. Randall, “Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 32, pp. 20909–20915, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07481.
- [128] J. Guo, H. Guo, D. Heidary, ... S. F.-J. of the E., and undefined 2017, “Semiconducting properties of cold sintered V₂O₅ ceramics and Co-sintered V₂O₅-PEDOT: PSS composites,” *Elsevier*.
- [129] A. Baker, H. Guo, J. Guo, and C. Randall, “Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible-Printable Electroceramic Device Fabrication,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 10, pp. 3202–3204, Oct. 2016, doi: 10.1111/jace.14467.
- [130] J. Guo, A. L. Baker, H. Guo, M. Lanagan, and C. A. Randall, “Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 2, pp. 669–677, Feb. 2017, doi: 10.1111/jace.14603.
- [131] S. Funahashi *et al.*, “Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 2, pp. 546–553, Feb. 2017, doi: 10.1111/jace.14617.
- [132] H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C. A. Randall, “Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 11, pp. 3489–3507, Nov. 2016, doi: 10.1111/jace.14554.
- [133] H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C. A. Randall, “Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 10606–

- 10614, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b03800.
- [134] T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, and C. A. Randall, "High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 409–417, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070.
- [135] X. Zhao *et al.*, "Cold sintering ZnO based varistor ceramics with controlled grain growth to realize superior breakdown electric field," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 430–435, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.023.
- [136] T. Sada *et al.*, "In situ doping of BaTiO₃ and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 96–104, Jan. 2021, doi: 10.1111/jace.17461.
- [137] K. Tsuji, T. Herisson de Beauvoir, A. Ndayishimiye, K. Wang, and C. A. Randall, "Cold sintering of yttria-stabilized cubic bismuth oxide: Conductivity and microstructural evolution of metastable grain boundaries with annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 21, p. 215104, Dec. 2020, doi: 10.1063/5.0014287.
- [138] J.-H. Seo *et al.*, "Broad temperature dependence, high conductivity, and structure-property relations of cold sintering of LLZO-based composite electrolytes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 15, pp. 6241–6248, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.050.
- [139] D. Wang, K. Tsuji, C. A. Randall, and S. Trolier-McKinstry, "Model for the cold sintering of lead zirconate titanate ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 9, pp. 4894–4902, Sep. 2020, doi: 10.1111/jace.17269.
- [140] T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, and C. A. Randall, "Enhanced high permittivity BaTiO₃-polymer nanocomposites from the cold sintering process," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 8, p. 084103, Aug. 2020, doi: 10.1063/5.0021040.
- [141] D. Wang, S. Dursun, L. Gao, C. S. Morandi, C. A. Randall, and S. Trolier-McKinstry, "Fabrication of bimorph lead zirconate titanate thick films on metal substrates via the cold sintering-assisted process," *Acta Mater.*, vol. 195, pp. 482–490, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.05.053.
- [142] S. Dursun, K. Tsuji, S. H. Bang, A. Ndayishimiye, and C. A. Randall, "A Route towards Fabrication of Functional Ceramic/Polymer Nanocomposite Devices Using the Cold Sintering Process," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 1917–1924, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00225.
- [143] Z. M. Grady, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, J. Hwan-Seo, and C. A. Randall, "Densification of a Solid-State NASICON Sodium-Ion Electrolyte Below 400 °C by Cold Sintering With a Fused Hydroxide Solvent," *ACS Publ.*, vol. 3, no. 5, pp. 4356–4366, May 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00047.
- [144] S. H. Bang, A. Ndayishimiye, and C. A. Randall, "Anisothermal densification kinetics of the cold sintering process below 150 °C," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 17, pp. 5668–5672, 2020, doi: 10.1039/D0TC00395F.
- [145] T. H. Zaengle *et al.*, "Single-step densification of nanocrystalline CeO₂ by the cold sintering process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 5, pp. 2979–2985, May 2020, doi: 10.1111/jace.17003.
- [146] S. H. Bang *et al.*, "Toward a size scale-up cold sintering process at reduced uniaxial pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 2322–2327, Apr. 2020, doi: 10.1111/jace.16976.
- [147] K. Tsuji *et al.*, "Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1280–1284, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022.
- [148] A. Ndayishimiye *et al.*, "Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1312–1324, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049.
- [149] T. Hérisson de Beauvoir, K. Tsuji, X. Zhao, J. Guo, and C. Randall, "Cold sintering of ZnO-PTFE: Utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth," *Acta Mater.*, vol. 186, pp. 511–516, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.002.

Chapitre III: Elaboration de céramiques moléculaires à conversion de spin par Cool-SPS

- [150] A. Ndayishimiye, K. Tsuji, K. Wang, S. H. Bang, and C. A. Randall, "Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x) SiO₂ - x PTFE composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 15, pp. 4743–4751, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.048.
- [151] T. Ibn-Mohammed *et al.*, "Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 16, pp. 5213–5235, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011.
- [152] J.-H. Seo, K. Verlinde, R. Rajagopalan, E. D. Gomez, T. E. Mallouk, and C. A. Randall, "Cold sintering process for fabrication of a high volumetric capacity Li₄Ti₅O₁₂ anode," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 250, p. 114435, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.114435.
- [153] M. Y. Sengul, J. Guo, C. A. Randall, and A. C. T. van Duin, "Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study," *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 36, pp. 12550–12554, Sep. 2019, doi: 10.1002/ange.201904738.
- [154] D. Wang, D. Zhou, K. Song, A. Feteira, C. A. Randall, and I. M. Reaney, "Cold-Sintered COG Multilayer Ceramic Capacitors," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 7, p. 1900025, Jul. 2019, doi: 10.1002/aelm.201900025.
- [155] W. Lee *et al.*, "Ceramic–Salt Composite Electrolytes from Cold Sintering," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 20, p. 1807872, May 2019, doi: 10.1002/adfm.201807872.
- [156] S. H. Bang, T. Herisson De Beauvoir, and C. A. Randall, "Densification of thermodynamically unstable tin monoxide using cold sintering process," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1230–1236, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.026.
- [157] H. Nakaya, M. Iwasaki, T. H. de Beauvoir, and C. A. Randall, "Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH₂PO₄," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 396–401, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.001.
- [158] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 275–295, Jul. 2019, doi: 10.1146/annurev-matsci-070218-010041.
- [159] S. Nayir, D. R. Waryoba, R. Rajagopalan, C. Arslan, and C. A. Randall, "Cold Sintering of a Covalently Bonded MoS₂/Graphite Composite as a High Capacity Li-Ion Electrode," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 10, pp. 1088–1094, Oct. 2018, doi: 10.1002/cnma.201800342.
- [160] S. FUNAHASHI, E. KOBAYASHI, M. KIMURA, K. SHIRATSUYU, and C. A. RANDALL, "Chelate complex assisted cold sintering for spinel ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 127, no. 12, pp. 899–904, Dec. 2019, doi: 10.2109/jcersj2.19140.
- [161] J. Guo *et al.*, "Recent Progress in Applications of the Cold Sintering Process for Ceramic-Polymer Composites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 39, p. 1801724, Sep. 2018, doi: 10.1002/adfm.201801724.
- [162] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering Na₂Mo₂O₇ Ceramic with Poly(ether imide) (PEI) Polymer to Realize High-Performance Composites and Integrated Multilayer Circuits," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3837–3844, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00609.
- [163] J. Guo *et al.*, "Cold Sintered Ceramic Nanocomposites of 2D MXene and Zinc Oxide," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 32, p. 1801846, Aug. 2018, doi: 10.1002/adma.201801846.
- [164] X. Zhao, J. Guo, K. Wang, T. Herisson De Beauvoir, B. Li, and C. A. Randall, "Introducing a ZnO-PTFE (Polymer) Nanocomposite Varistor via the Cold Sintering Process," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 7, p. 1700902, Jul. 2018, doi: 10.1002/adem.201700902.
- [165] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, and C. A. Randall, "Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 1018–1029, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015.
- [166] J.-H. Seo *et al.*, "Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO₄ cathode with high volumetric capacity," *Scr. Mater.*, vol. 146, pp. 267–271, Mar. 2018, doi:

- 10.1016/j.scriptamat.2017.12.005.
- [167] D. Wang, H. Guo, C. S. Morandi, C. A. Randall, and S. Trolier-McKinstry, "Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics," *APL Mater.*, vol. 6, no. 1, p. 016101, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5004420.
- [168] R. Boston, J. Guo, S. Funahashi, A. L. Baker, I. M. Reaney, and C. A. Randall, "Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 36, pp. 20372–20378, Jun. 2018, doi: 10.1039/C8RA03072C.
- [169] W.-T. Chen, A. E. Gurdal, S. Tuncdemir, J. Guo, H. Guo, and C. A. Randall, "Considering the possibility of bonding utilizing cold sintering for ceramic adhesives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 12, pp. 5421–5432, Dec. 2017, doi: 10.1111/jace.15098.
- [170] J. H. Seo *et al.*, "Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO₄-composite with high volumetric capacity," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15370–15374, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.077.
- [171] J.-P. P. Maria *et al.*, *Cold sintering: Current status and prospects*, vol. 32, no. 17. Cambridge University Press, 2017, pp. 3205–3218.
- [172] S. Funahashi *et al.*, "Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 8, pp. 3488–3496, Aug. 2017, doi: 10.1111/jace.14852.
- [173] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, and C. A. Randall, "Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 136, pp. 141–148, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.004.
- [174] S. S. Berbano, J. Guo, H. Guo, M. T. Lanagan, and C. A. Randall, "Cold sintering process of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 solid electrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 5, pp. 2123–2135, May 2017, doi: 10.1111/jace.14727.
- [175] J.-H. Seo *et al.*, "Cold sintering, enabling a route to co-sinter an all-solid-state lithium-ion battery," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 3, p. 037001, Mar. 2021, doi: 10.35848/1347-4065/abdd4c.
- [176] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, and M. Josse, "Synthesis, sintering by Cool-SPS and characterization of A₂Cu(CO₃)₂ (A = K, Na): evidence for multiferroic and magnetoelectric cupricarbonates," *Dalt. Trans.*, vol. 49, no. 23, pp. 7820–7828, Jun. 2020, doi: 10.1039/D0DT00814A.
- [177] T. Herisson de Beauvoir, V. Villemot, and M. Josse, "Cool-Spark plasma sintering: An opportunity for the development of molecular ceramics," *Solid State Sci.*, vol. 102, p. 106171, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106171.
- [178] T. Herisson de Beauvoir *et al.*, "Cool-SPS stabilization and sintering of thermally fragile, potentially magnetoelectric, NH₄FeP₂O₇," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9674–9678, May 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.103.
- [179] T. Hérisson de Beauvoir, F. Molinari, U. C. Chung-Seu, D. Michau, D. Denux, and M. Josse, "Densification of MnSO₄ ceramics by Cool-SPS: Evidences for a complex sintering mechanism and magnetoelectric coupling," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 3867–3874, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.005.
- [180] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, and M. Josse, "Cool-SPS: An opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 9, pp. 2229–2233, Mar. 2018, doi: 10.1039/c7tc05640k.
- [181] E. Fairbairn, F. U.-M. and Structures, and undefined 2002, "A tribute to Fernando LLB Carneiro (1913-2001) engineer and scientist who invented the Brazilian test," *rilem.net*.
- [182] A. Brückner-Foitt, T. Fett, D. Munz, K. S.-J. of the European, and undefined 1997, "Discrimination of multiaxiality criteria with the Brazilian disc test," *Elsevier*.
- [183] C. Liu, Y. Huang, M. L. Lovato, and M. G. Stout, "Measurement of the fracture toughness of a fiber-reinforced composite using the Brazilian disk geometry," *Int. J. Fract.*, vol. 87, no. 3, pp. 241–263, 1997,

doi: 10.1023/A:1007419406590.

- [184] M. Fischer, R. Alley, T. E.-J. of glaciology, and undefined 1995, "Fracture toughness of ice and firn determined from the modified ring test," *cambridge.org*.
- [185] J. T. Fell and J. M. Newton, "Determination of Tablet Strength by the Diametral-Compression Test," *J. Pharm. Sci.*, vol. 59, no. 5, pp. 688–691, May 1970, doi: 10.1002/jps.2600590523.
- [186] J. T. Fell and J. M. Newton, "The tensile strength of lactose tablets," *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 20, no. 8, pp. 657–659, Apr. 2011, doi: 10.1111/j.2042-7158.1968.tb09832.x.
- [187] M. Ban, E. Mascha, J. Weber, A. Rohatsch, and J. Delgado Rodrigues, "Efficiency and Compatibility of Selected Alkoxysilanes on Porous Carbonate and Silicate Stones," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 1, p. 156, Jan. 2019, doi: 10.3390/ma12010156.
- [188] Z. T. Bieniawski and M. J. Bernede, "Suggested methods for determining the uniaxial compressive strength and deformability of rock materials," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.*, vol. 16, no. 2, pp. 138–140, Apr. 1979, doi: 10.1016/0148-9062(79)91451-7.
- [189] R. W. Cheary and A. Coelho, "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 25, no. 2, pp. 109–121, Apr. 1992, doi: 10.1107/S0021889891010804.
- [190] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, Apr. 1987, doi: 10.1107/S0021889887087090.
- [191] A. Grosjean *et al.*, "Crystal structures and spin crossover in the polymeric material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) including coherent-domain size reduction effects Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) Including Coherent-Domain Size," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 6, 2013, doi: 10.1002/ejic.201201121i.
- [192] L. Meddar *et al.*, "Effect of Nonmagnetic Substituents Mg and Zn on the Phase Competition in the Multiferroic Antiferromagnet MnWO₄," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 5203–5214, Nov. 2009, doi: 10.1021/cm9021358.
- [193] L. Meddar *et al.*, "Increasing the Phase-Transition Temperatures in Spin-Frustrated Multiferroic MnWO₄ by Mo Doping," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 353–360, Jan. 2012, doi: 10.1021/cm2031653.
- [194] M. Josse *et al.*, "Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic Mn_{1-x}(Mg,Zn)_xWO₄ ceramics Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic Mn_{1-x}(Mg,Zn)_xWO₄ ceramics," *Public Heal. Titles*, vol. 428, no. 1, pp. 94–100, 2012, doi: 10.1080/00150193.2012.675822i.
- [195] A. Rotaru *et al.*, "Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 1745–1749, Mar. 2013, doi: 10.1002/adma.201203020.
- [196] A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, and A. Bousseksou, "Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 35, pp. 4163–4165, Apr. 2012, doi: 10.1039/C2CC30528C.
- [197] F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, and H. S. J. van der Zant, "Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1545–1549, Apr. 2011, doi: 10.1002/adma.201003821.
- [198] J. Kroeber *et al.*, "Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂·nH₂O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato)," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 1404–1412, Aug. 1994, doi: 10.1021/cm00044a044.
- [199] C. Lefter *et al.*, "Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)," *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 191–193, Feb. 2014, doi: 10.1002/pssr.201308256.
- [200] A. Bousseksou, G. Molnár, P. D.-... of M. Chemistry, and undefined 2003, "Observation of a thermal

hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices," *pubs.rsc.org*.

- [201] C. Etrillard *et al.*, "(BF₄)·H₂O nanocrystals," *pubs.rsc.org*.
- [202] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, and R. Berndt, "Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 25, pp. 6262–6266, Jun. 2012, doi: 10.1002/anie.201201203.
- [203] M. S. Alam *et al.*, "Spin-State Patterns in Surface-Grafted Beads of Iron(II) Complexes," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, no. 6, pp. 1159–1163, Feb. 2010, doi: 10.1002/anie.200905062.
- [204] V. Meded *et al.*, "Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule: Theory and experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 24, p. 245415, Jun. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.245415.
- [205] T. Miyamachi *et al.*, "Robust spin crossover and memristance across a single molecule," *Nat. Commun.*, vol. 3, no. 1, p. 938, Jan. 2012, doi: 10.1038/ncomms1940.
- [206] A. Pronschinske *et al.*, "Modification of Molecular Spin Crossover in Ultrathin Films," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 1429–1434, Apr. 2013, doi: 10.1021/nl304304e.
- [207] E. A. Osorio *et al.*, "Electrical Manipulation of Spin States in a Single Electrostatically Gated Transition-Metal Complex," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 105–110, Jan. 2010, doi: 10.1021/nl9029785.
- [208] A. Bousseksou, G. Molnár, ... L. S.-C. S., and undefined 2011, "Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects," *pubs.rsc.org*.
- [209] M. C.-P. C. C. Physics and undefined 2012, "Status and perspectives in thin films and patterning of spin crossover compounds," *pubs.rsc.org*.
- [210] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, and P. Pardo-Ibáñez, "Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1359–1361, May 2007, doi: 10.1002/adma.200700559.
- [211] H. Shepherd, A. Il'ya, C. Quintero, ... S. T.-N., and undefined 2013, "Molecular actuators driven by cooperative spin-state switching," *nature.com*.

***Partie IV: Etude
thermodynamique de
la transition de spin,
comparaison entre
poudres et
céramiques de
[Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄)***

Table des matières

A	Introduction.....	195
A.1.	ORIGINE DE LA COOPERATIVITE	195
A.2.	MODELES THEORIQUES	196
A.2.1.	<i>Le modèle de Slichter et Drickamer.....</i>	<i>197</i>
A.2.2.	<i>Le modèle de Sorai et Seki.....</i>	<i>199</i>
A.3.	CONCLUSION	199
B	Effets de la nature (poudre, pastille pressée à froid, céramique moléculaire) et de la taille de l'échantillon sur les propriétés	200
B.1.	SUIVI DE LA TRANSITION DE SPIN PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).	200
B.2.	SIMULATION AVEC LES MODELES THERMODYNAMIQUES DE SLITCHER & DRICKAMER ET DE SORAI & SEKI	205
B.2.1.	<i>Etude thermodynamique de la poudre du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.....</i>	<i>210</i>
B.2.2.	<i>Etude thermodynamique des pastilles pressées à froid à partir des deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.....</i>	<i>215</i>
B.2.3.	<i>Simulation avec le modèle thermodynamique de Sorai & Seki^[33]</i>	<i>218</i>
C	Conclusion :	223
D	Références bibliographiques.....	225

A Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté une **nouvelle mise en forme des matériaux moléculaires à conversion de spin**, nous avons réussi à élaborer **les premières céramiques moléculaires** à partir des deux poudres différentes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, par Cool SPS. Cependant les deux poudres de départ 1a et 1b de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, ainsi que les céramiques obtenues présentent des propriétés magnétiques plus ou moins différentes. Le premier objectif de ce chapitre est donc de **comprendre l'origine de ces différences dans les températures de transition, la largeur d'hystérèse et le caractère plus ou moins abrupt de la transition**. La question est donc de savoir d'où viennent ces disparités? **Sont-elles liées à la nature des échantillons, leur niveau de densification, à des effets de taille? Si tel est le cas, quelles sont les caractéristiques structurales et microstructurales à l'origine de ces observations et à quelle(s) échelle(s) physique(s) se situent-elles ?**

Pour répondre à ces questions, un suivi de la transition de spin des différents échantillons, par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) a été réalisé et les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite ajustés par les modèles thermodynamiques de Slichter Drickamer et de Sorai et Seki.

A.1. Origine de la coopérativité

À l'état solide, les molécules dans les composés à transition de spin interagissent fortement entre elles et **la nature de la conversion de spin est directement liée à la manière de transmettre l'informations entre les sites métalliques et aux modifications structurales induites par cette transition**. Cet échange se fait par des voies de communication que sont les **interactions intermoléculaires**. Et ce sont ces interactions-là qui sont à l'origine de l'apparition de **la notion de coopérativité**.

Par suite des **effets électroniques et élastiques** ont notamment été proposés afin de décrire ces interactions intermoléculaires. Dans le cas des effets électroniques^{[1]-[3]}, un couplage électrons-phonons est à l'origine de la transmission de l'interaction entre les différentes molécules. Au cours de ce couplage, des modes de vibration intra et inter molécules sont impliqués et **des domaines de même état de spin se forment**^[4]. La taille de ces domaines, gouvernée par un mécanisme de type nucléation croissance, définit le caractère abrupt de la transition: **plus la taille de ces domaines est importante, plus la transition est abrupte et plus l'hystérèse thermique est large**.

Des interactions électrostatiques entre les molécules, schématisées par des ressorts, de type liaison d'hydrogène, π stacking ou van der Waals par exemple, peuvent également influencer la coopérativité^[5]. Les différents centres métalliques de fer(II), non isolés, sont assimilés à des sphères rigides dont le volume dépend de l'état de spin. Par suite le changement de volume de la sphère de coordination, lors de la transition de spin, induit des pressions internes au système qui se propagent à l'ensemble du réseau via les ressorts (**Figure IV.1**): **Plus la densité de ces interactions intermoléculaires est forte, plus la transition est abrupte et plus le système est coopératif**.

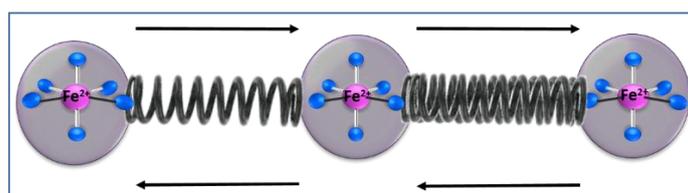


Figure IV.1 : Représentation schématique des effets stériques

Pour notre composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$ par exemple, la commutation entre l'état bas spin et l'état haut spin est accompagnée d'une augmentation d'environ 25% du volume de l'octaèdre de coordination. En parallèle, les fréquences de l'énergie vibrationnelle sont plus fréquentes à l'état bas

spin, cela signifie que cet état (bas spin) a une énergie de liaison plus élevée et également une rigidité plus élevée. Dans le réseau cristallin, le changement des propriétés structurales d'une molécule lors d'un changement d'état de spin a un impact important non seulement sur son environnement immédiat, mais affecte également l'ensemble du réseau (interactions à longue distance). La transition réversible de la molécule entre les deux états haut et bas spin implique d'importantes contraintes locales en raison de l'expansion (respectivement la contraction) du volume moléculaire. La molécule haut spin (respectivement bas spin) est soumise à une contrainte de compression (respectivement de traction) exercée par les molécules voisines, qui ont tendance à ramener la molécule à son état initial. Ces mécanismes élastiques induisent des effets collectifs qui conduisent, s'ils sont suffisamment forts, à une transition de premier ordre, c'est-à-dire à des discontinuités des dérivées premières de l'énergie de Gibbs (entropie, volume et aussi de la fraction haut spin).

Le changement d'état de spin induit des modifications du volume de l'ensemble du matériau ($V_{HS}-V_{LS}/V_{LS} \approx 13\%$)^[6] et du module d'élasticité isostatique K (bulk modulus) ($K_{LS}-K_{HS}/K_{HS} \approx 30\%$)^[7]. D'un point de vue basique, ces deux paramètres jouent un rôle important dans la gamme et l'ampleur des interactions. Il est donc important de comprendre que la réponse du réseau à la commutation d'une molécule n'est pas locale. Par suite, **le changement d'état de spin d'une ou de plusieurs molécules génère des distorsions élastiques, qui se propagent dans l'ensemble du cristal et donnent lieu à une réponse globale du réseau, parfois appelée pression d'image**. Cette pression d'image est une combinaison compliquée et inséparable d'interactions à courte et à longue portée.

La coopérativité dépend donc de nombreux facteurs tels que **le nombre et la nature des molécules mises en jeu et les interactions qui existent entre elles**. Il est également important de souligner que l'un des facteurs importants qui va gérer le phénomène de coopérativité est **l'arrangement cristallin**. **Ainsi les interactions intermoléculaires et leur dimensionnalité (0D, 1D, 2D, 3D..)** vont déterminer la rigidité du réseau et sa facilité à se réorganiser ou non à la transition. Cette réorganisation structurale et microstructurale va alors impacter les effets électroniques ou électrostatiques. L'étude de la structure cristalline et des paramètres microstructuraux constitue donc un outil important dans la compréhension des matériaux à CS et seront systématiquement contrôlés au cours de ce travail de thèse. Et de nombreux modèles ont ainsi été développés^{[4], [8]-[10]} dans le but de décrire cette coopérativité.

A.2. Modèles théoriques

Au cours des années de nombreux modèles, basés sur des effets électroniques et élastiques, ont été proposés afin d'expliquer la coopérativité et de décrire les transitions à caractère abrupt et hystérétique. Le degré de complexité de la modélisation des aspects coopératifs des matériaux à conversion de spin est évidemment dépendant des données expérimentales à simuler (courbes de transition de spin, processus hors équilibre, processus de nucléation et de croissance des domaines, propriétés mécaniques, etc.). Dans le cadre de cette thèse, seuls les modèles phénoménologiques seront développés, visant à reproduire les signatures expérimentales généralement observées, par opposition aux modèles permettant d'effectuer par exemple des calculs ab initio pour décrire un composé bien précis. Les modèles considérés ici ont pour but de mettre en évidence les phénomènes physiques d'intérêts (effet de la coopérativité, du champ de ligand...) qui en sont à l'origine. Les liens avec les résultats expérimentaux peuvent être réalisés en ajustant les paramètres du modèle à partir des données expérimentales considérées.

Dans ce qui suit, on veut présenter quelques modèles introduits pour étudier les composés à transition de spin.

A.2.1. Le modèle de Slichter et Drickamer

Le principal modèle, servant de base pour bon nombre de modèles macroscopiques visant à spécifier l'origine de l'interaction (couplage électron phonon, énergie élastique), est développé en 1972 par Slichter et Drickamer^[9]. Il est basé sur la théorie des solutions régulières en supposant une répartition aléatoire des molécules dans le matériau. C'est un modèle thermodynamique développé à partir du modèle de Gibbs-Boltzmann auquel **ils ajoutent un terme de coopérativité, $\Gamma(T, P)$, dépendant de la température et de la pression**. Les différentes valeurs de Γ **traduisant les interactions entre molécules** et permettent ainsi de caractériser les transitions à caractère graduel, abrupt et hystérétique^[9].

L'enthalpie libre du système constitué d'ions Fer(II) en interaction s'exprime alors sous la forme suivante :

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

$$\text{Avec } S_{mix} = -R[\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad (2)$$

A l'équilibre thermodynamique du système, la condition $(\partial G / \partial \gamma_{HS})_{T,P} = 0$ permet d'exprimer la température à laquelle le système est à l'équilibre en fonction de la fraction molaire γ associée à l'état HS:

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S} \quad (3)$$

Cette équation permet par ailleurs, de rendre compte de l'évolution de la fraction γ_{HS} en fonction de la température T. A $T_{1/2}$ (dans cette équation, l'enthalpie libre ΔG du système est toujours nulle), la moitié des sites qui peuvent le faire ont commuté : dans un système dans lequel tous les sites peuvent commuter, $T_{1/2}$ est donc la température pour laquelle 50 % des sites sont dans un état haut spin et 50 % dans un état BS. Plusieurs types de transitions peuvent être envisagés suivant la valeur du coefficient d'interaction intermoléculaire Γ , et donc suivant la nature des interactions au sein du système (**Figure IV.2**).

- Pour des valeurs de $\Gamma < 2RT_{1/2}$, des **conversions graduelles** sont observées, correspondant à des interactions faibles (courbe rouge).
- Pour $\Gamma = 2RT_{1/2}$, des **transitions abruptes** sont observées, signes d'interactions intermoléculaires fortes. On parle alors ici de transition de spin **du premier ordre** (courbe bleue).
- Pour $\Gamma > 2RT_{1/2}$, des **transitions abruptes du premier ordre avec hystérèse** sont observées, caractéristiques d'interactions moléculaires très fortes (courbe verte).

La (**Figure IV.2.a**) rend compte de ces trois types de transitions de spin suivant la valeur de Γ qui quantifie les interactions au sein du réseau.

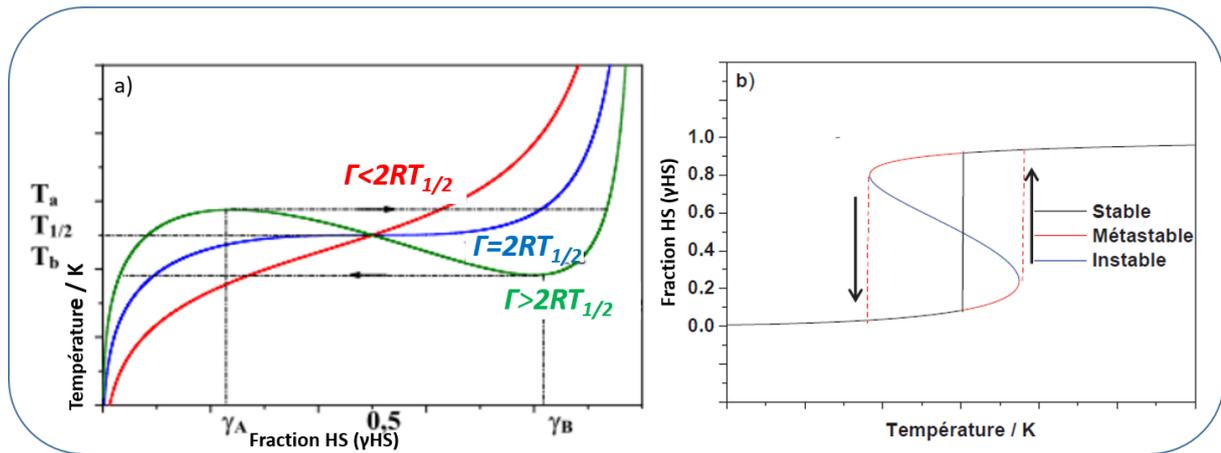


Figure IV.2 : a) Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de Γ . $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma < 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 208,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma = 2RT_{1/2}$), $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$ ($\Gamma > 2RT_{1/2}$)^[11], b) Description schématique d'une hystérèse thermique avec la population correspondante des minimums de $\Delta G = f(\gamma_{HS})$.

La (Figure IV.2.b), présente la variation de la fraction HS en fonction de la température ($\gamma_{HS} = f(T)$) pour les systèmes fortement coopératifs, la courbe correspondante a une forme particulière en S. Cette courbe présente plusieurs particularités, **la partie bleue par exemple correspond à des points instables**. Lorsque la fraction HS arrive sur cette zone instable, elle transite directement vers la zone stable (en noir) suivante décrivant ainsi une hystérèse suivant les courbes rouges. L'hystérèse est donc divisée en plusieurs zones :

- Quand $T < T_{1/2}$, l'état BS est stable (courbe noire), et l'état HS est métastable (Courbe rouge).
- Quand $T > T_{1/2}$, l'état HS est stable (courbe noire), et l'état BS est métastable (courbe rouge).

A $T_{1/2}$, comme nous venons de le mettre en évidence, il existe deux solutions pour γ^{HS} , une proche de zéro et l'autre proche de un. Selon l'histoire du matériau, ce dernier pourra se trouver soit dans l'état HS s'il vient de haute température, soit dans l'état BS s'il vient de basse température.

Le grand mérite du modèle des solutions régulières, proposé par Slichter et Drickamer, est qu'il peut être appliqué, aussi bien pour les transitions de spin continues que discontinues. Il est capable de prévoir un cycle hystérétique. En revanche, il est important de garder en mémoire que ce modèle décrit qualitativement le phénomène de la transition de spin^{[8], [9]}. Cependant, la nature de la variable de la coopérativité reste un point de débat^{[4], [8], [10]}.

Ainsi quelques améliorations ont été apportées au modèle de Slichter et Drickamer.

En 1977, Zimmermann et König^{[12], [13]}, ont introduit trois facteurs supplémentaires susceptibles de modifier le changement de configuration électronique : l'anisotropie du site cationique, le couplage spin-orbite et la contribution des phonons. Ils suggèrent une différence de densité de phonon dans le réseau pour chaque état de spin et que l'interaction coopérative soit gouvernée par l'entropie du système.

En 1981, Rao et al^{[14], [15]} ont repris le modèle précédent, et en ont donné une version simplifiée, dans laquelle ils ont travaillé avec l'expression complète du terme d'interaction.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

En 1992, Real et al^[16] ont adapté le modèle de Slichter et Drickamer pour expliquer la transition de spin à deux étapes du composé binucléaire $[Fe(bt)(NCS)_2]_2bpym$.

Le modèle de Slichter et Drickamer est basé sur l'hypothèse que les molécules sont réparties de façon aléatoire au sein du réseau (approximation du champ moyen). Cependant, cette hypothèse est problématique car dans le cas de systèmes très coopératifs, l'influence de l'état de spin des molécules voisines ne peut plus être négligée, et conduit à l'existence d'une séparation de phase hétérogène, se traduisant par la formation de domaines. Une autre approche a été donc élaborée par Sorai et Seki basée sur l'existence de ces domaines^[4]. **Le terme domaine signifie ici un ensemble de molécules voisines ayant un même état de spin.**

A.2.2. Le modèle de Sorai et Seki

Le **modèle des domaines indépendants** a été développé la première fois par Sorai et Seki en 1974^[4]. Le concept est basé sur l'étude des capacités calorifiques des composés et sur une théorie analogue à celle des fluctuations hétérophasiques en phase liquide. Le système est subdivisé en **N domaines indépendants de spin identiques, de même forme, sans interaction entre eux et contenant chacun ($n > 1$) molécules. La transmission de l'information entre les molécules se fait par l'intermédiaire d'un couplage entre les électrons et les phonons du réseau cristallin.** A l'intérieur de ces domaines, les molécules changent d'état de spin à l'unisson. L'introduction artificielle des domaines entraîne une modification du terme entropique dont la majeure partie est attribuée pour la première fois aux vibrations.

$$S_{mix} = -\left(\frac{R}{n}\right)[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

Avec x et $1-x$ sont respectivement les fractions molaires à haut et bas spin, S_{mix} l'entropie de mélange et R la constante des gaz parfaits.

$$G_T(x) = (1-x) G_{LS} + xG_{HS} + \left(\frac{RT}{n}\right) [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Le caractère abrupt de la transition est alors dépendant de la taille des domaines: plus la taille des domaines est grande, plus la transition est abrupte. La principale limitation de ce modèle est qu'il **ne permet pas de modéliser le phénomène d'hystérèse**. Notons que Everett avait déjà, en 1952, attribué l'existence d'une hystérèse à la présence de domaines^{[17]-[19]}. Chaque domaine ayant sa propre température de transition, la largeur de l'hystérèse est dépendante de la distribution des températures de transition des différents domaines.

Il existe d'autres modèles plus complexes comme ceux de Purcell et Edwards^[20], de Jakobi et al.^[21], de Spiering^{[22]-[24]}, d'Ising^[25] et le modèle électro-élastique^{[26], [27]} qui sont détaillés en **annexe 8**.

A.3. Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les modèles thermodynamiques macroscopiques qui ont l'avantage d'être simples, avec peu de paramètres variables (Slichter-Drickamer et Sorai et Seki) pour étudier la coopérativité dans les matériaux moléculaires à conversion de spin et ceci par ajustement des courbes expérimentales de mesures magnétiques ou calorimétriques (différence d'enthalpie ou d'entropie ...).

Pour les modèles basés sur la nucléation et la croissance de domaines de spin, les propriétés de transition de spin et en particulier, son développement spatio-temporel sont influencées par la structure macroscopique du cristal, par l'état des surfaces et la présence de défauts cristallins, tels que

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$

des impuretés, des dislocations ou des défauts ponctuels^[28]. Ceci nous amène à nous interroger sur les effets, encore mal compris, de taille et de qualité cristalline des échantillons étudiés sur les propriétés de transition. Ainsi, dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons les ajustements des données expérimentales de DSC avec le modèle de Sorai et Seki, afin de comprendre l'effet de la qualité cristalline et de la microstructure sur les propriétés de conversion de spin.

B Effets de la nature (poudre, pastille pressée à froid, céramique moléculaire) et de la taille de l'échantillon sur les propriétés

Dans le chapitre III, nous avons montré que les deux polymorphes I et II du même composé le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$, présentent des écarts significatifs concernant les températures de conversion de spin, les largeurs d'hystérèse, ainsi que l'aspect plus ou moins coopératif de la transition de phase. Ces variations de comportement sont bien connues et parfaitement attendues dans le cas du polymorphisme. En revanche, l'effet de la mise en forme est largement moins documenté et concerne essentiellement les effets de réduction de taille de particules^[29] (cf chapitre 1). Dans ce chapitre, une occasion unique nous est offerte pour étudier l'impact sur le comportement de ces composés, d'une mise en forme nouvelle, plus proche du matériau massif. En effet, des différences de comportements ont également été mises en évidence entre les poudres et les pastilles correspondantes obtenues par pressage à froid et entre ces poudres et leurs céramiques moléculaires à conversion de spin obtenues par Cool SPS, il faut mentionner que ces différences ne sont sûrement pas les mêmes qu'entre les polymorphes.

Dans cette partie du chapitre IV, afin de comprendre l'origine de ces disparités, des études complémentaires ont été indispensables. Ainsi, un suivi plus détaillé du comportement lors de la conversion de spin a été réalisé par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) afin de suivre ces processus du point de vue thermodynamique.

B.1. Suivi de la transition de spin par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence (par exemple l'alumine ou encore l'air). Cette technique d'analyse permet une analyse fine des « accident » thermiques liés à des transitions de phase du 1^{er} ou du 2nd ordre. Dans le cadre de la conversion de spin, un traitement adapté des données donne accès aux paramètres thermodynamiques tels que la variation d'enthalpie et d'entropie associée à la transition. Ces paramètres pourront, par la suite, être appliqués aux différents modèles thermodynamiques afin d'extraire des informations plus complètes comme la coopérativité de la transition. Afin de comparer les propriétés de conversion de spin des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ et de leurs céramiques correspondantes, une étude DSC complète a donc été réalisée.

Les mesures de calorimétrie ont été faites à l'ICMCB. L'appareil a été préalablement calibré en utilisant deux étalons (l'eau pour la température et l'indium pour l'énergie) analysés avec la même vitesse de balayage de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Une quantité de l'échantillon (poudres ou pastilles de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$), de masse relativement comparable, a été placée dans une capsule en aluminium sertie. Cette dernière a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il y n'ait pas eu une perte de masse. Vingt cycles thermiques ont été menés entre 300 K et 420 K avec une vitesse de balayage en température de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ afin de pouvoir être comparées aux mesures magnétiques effectuées à la même vitesse.

La (figure IV.5) présente une étude avec 20 cycles de DSC consécutifs respectivement pour les deux polymorphes I (a) et II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

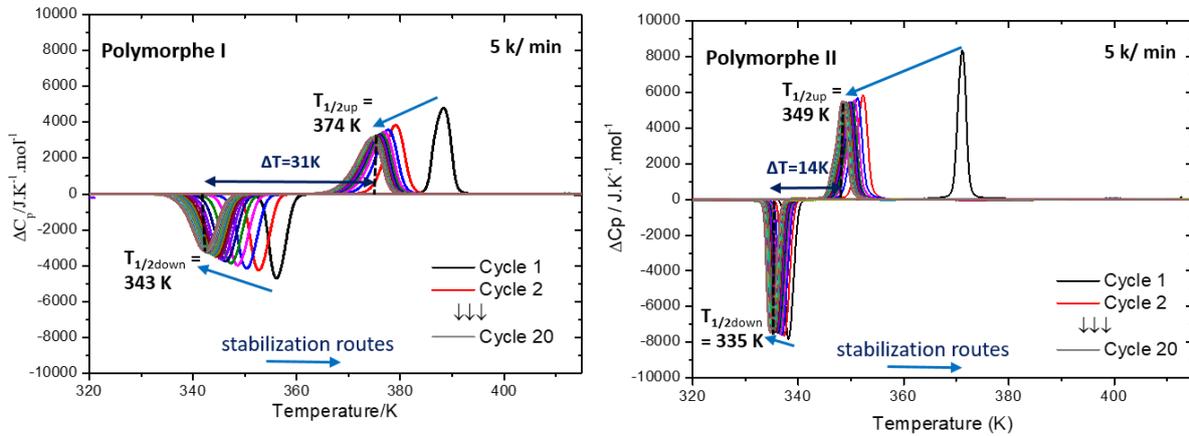


Figure IV.5: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température, de 20 cycles consécutifs à $5K.min^{-1}$, respectivement pour les deux polymorphes I (a) et II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Pour le polymorphe I (fig IV.5.a), et comme on a déjà observé avec les mesures magnétiques (chapitre III), on observe une forte évolution, au cours des cycles, des températures de transition, plus prononcée pour le $T_{1/2\downarrow}$. Cette évolution illustre la fatigabilité de la poudre déjà observée à l'échelle des domaines cohérents^[30]. Il est à noter qu'au moins 10 cycles sont nécessaires avant d'atteindre l'hystérèse thermique stabilisée de 31 K (qui correspond parfaitement à la valeur obtenue par les mesures magnétiques) avec des températures de transition de 374 K pour le $T_{1/2\uparrow}$ et 343 K pour le $T_{1/2\downarrow}$. On remarque aussi, une diminution significative, en valeur absolue, des maximums ou des minimums des pics, accompagnée de leur élargissement, c.à.d. qu'au cours du cyclage, la conversion de spin a lieu sur une plage de température plus large, sur des branches ascendantes ou descendantes, ce qui peut être lié à la fatigabilité structurale. **Deux effets accompagnent donc le cyclage de la poudre A: une baisse des températures de transition et une diminution de la coopérativité.**

D'autre part pour le polymorphe II (fig IV.5.b) et conformément aux mesures magnétiques et de réflectivité, on observe une grande différence entre le premier et les autres cycles surtout au cours du chauffage lors de la transition BS/ HS. Puis on observe une légère évolution des températures de transition, vers les basses températures, pour les autres cycles. Il est à noter qu'à partir du 4^{ème} cycle l'hystérèse thermique est stabilisée à 14 K (ce qui est légèrement différent de la valeur obtenue par les mesures magnétiques, ces différences peuvent être dues à la différence de la manière de chauffer entre ces deux techniques VSM et DSC), avec des températures de transition de 349 K pour le $T_{1/2\uparrow}$ et 335 K pour le $T_{1/2\downarrow}$. On remarque aussi, que les valeurs de $\Delta C_{p_{max}}$, les largeurs des pics ainsi que leurs intensités ne varient que légèrement au cours du cyclage, contrairement au polymorphe I, qui présente une fatigabilité structurale après cyclage. Ainsi, le cyclage du polymorphe II ne modifie pas le caractère abrupt ou la coopérativité de la transition démontrant une fatigabilité limitée. Le polymorphe II a une valeur de $\Delta C_{p_{max}} = 5500 J.mol^{-1}. K^{-1}$, qui est à peu près le double de celle du polymorphe I ($\Delta C_{p_{max}} = 2500 J.mol^{-1}. K^{-1}$), ce qui sous-entend **que le polymorphe II est plus coopératif que le polymorphe I, donc les conversions de spin sont plus abruptes pour le polymorphe II.**

La (figure IV.6) représente les résultats des mesures effectuées sur la poudre du polymorphe I (a) et sa céramique correspondante obtenue par frittage Cool SPS (b). Il est indispensable de mentionner que le pic en refroidissement est artificiellement représenté vers le bas pour mieux illustrer l'aspect exothermique du phénomène car en principe les ΔC_p devraient bien sûr être positifs.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

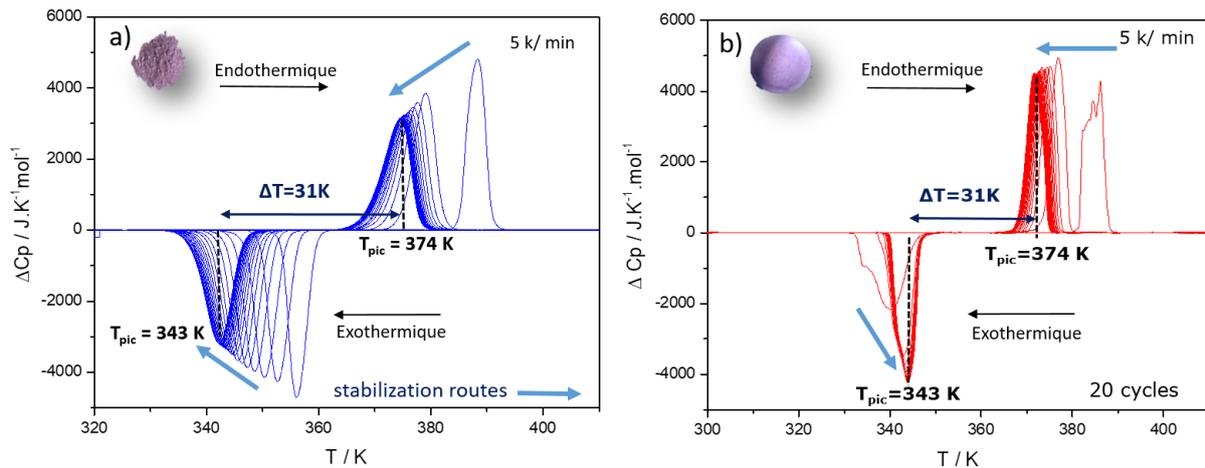


Figure IV.6: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température de (a) la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ et (b) de la céramique correspondante obtenue par frittage Cool SPS.

Comme attendu, **les deux thermogrammes présentent respectivement deux pics pour chaque cycle thermique, un dans le sens endothermique (chauffage) et un dans le sens exothermique (refroidissement), caractérisant les transitions BS vers HS et HS vers BS, respectivement.**

Il est important de mentionner qu'une corrélation entre le sommet de pic et les températures de transitions $T_{1/2}$ ont été déjà rapportées dans la littérature^[31], ainsi, dans la suite de ce travail, nous avons supposé que les températures de transitions $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ **correspondent aux températures de sommet des pics de DSC (T_{pic})**. Cependant, d'un point de vue thermodynamique, pour les transitions du premier ordre, seule la température de début d'évènement (température onset) a une signification, ces températures de pic (donc $T_{1/2}$) dépendent donc des conditions expérimentales comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. Néanmoins, les températures $T_{1/2}$ obtenues de cette manière coïncident plus ou moins avec celles obtenues par les mesures magnétiques et optiques (réflectivité azote) (chapitre III) et.

La **figure IV.6.a**, reprend les données présentées et commentées à la **figure IV-5.a**, à des fins de comparaison. En revanche la largeur de l'hystérésis est peu affectée. Ceci nous amène discuter la notion de coopérativité liée à la transition de spin. En effet, la coopérativité a été introduite dans la littérature comme le paramètre responsable du passage de conversions de spin graduelles à des transitions abruptes, éventuellement avec hystérésis. Néanmoins, lorsque les conversions sont brutales voire même hystérétiques les branches montantes et descendantes peuvent présenter des allures plus ou moins abruptes révélatrices d'une variation de « coopérativité » de la transition en fonction des matériaux. Ainsi, nous proposons de définir **deux types de coopérativités, l'une « intrinsèque », directement liée à la nature du composé, responsable du caractère 1^{er} ou 2nd ordre de la conversion de spin et de l'apparition d'une boucle d'hystérésis, et l'autre, « extrinsèque » plutôt liée aux propriétés microstructurales du matériau, responsable du caractère plus ou moins abrupt des branches montantes et descendantes.** Dans le cas de conversions de spin très graduelles, il est évident que le comportement du matériau est dominé par sa faible coopérativité « intrinsèque » et que les effets liés à la coopérativité « extrinsèque » sont négligeables. En revanche, pour les systèmes à forte coopérativité « intrinsèque », les effets liés à la microstructure peuvent devenir significatifs et la coopérativité « extrinsèque » devient alors perceptible voire mesurable.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$

La même procédure a été réalisée sur la céramique moléculaire de 95% de densité relative, obtenue à partir de la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$ par Cool SPS. Le thermogramme obtenu (**fig IV.5.b**) montre la conservation de la propriété de conversion de spin après cyclage, en revanche, l'évolution des positions des pics diffère significativement de celle observée pour la poudre. Bien que dans ce cas, contrairement au comportement magnétique (voir chapitre III), on observe un premier cycle très singulier, les cycles suivants se comportent différemment. En effet, $T_{1/2\uparrow}$, comme pour la poudre, diminue pour atteindre 374K, mais, à l'inverse, $T_{1/2\downarrow}$ augmente pour se stabiliser beaucoup plus rapidement que pour la poudre, après quelques cycles à 343 K.

Ce comportement est en accord avec les mesures magnétiques confirmant que la céramique, après frittage, est déjà proche de l'état stabilisé. Ceci semble lié, d'après les résultats de diffraction des rayons X, aux propriétés structurales et microstructurales qui, directement après frittage, sont plus proches de celles observées après vingt cycles sur la poudre (**tableau IV.1**).

	Paramètres de maille			Taille des domaines cohérents
	a	b	c	l*L (nm)
Poudre non cyclée	17,31	7,34	9,21	25/130
Poudre après 20 cycles	17,22	7,34	9,18	30/85
Céramique	17,23	7,34	9,19	25/50

Tableau IV.1: Tableau montrant la variation des paramètres de maille ainsi que la taille des domaines cohérents entre la poudre non cyclée, la poudre après 20 cycles et la céramique moléculaire du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

Ces résultats sont obtenus par un affinement anisotrope de la taille des domaines cohérents pour des micro-contraintes **imposées et identiques** car non mesurables ($12 \cdot 10^{-4}$). Ils montrent ainsi que la taille des domaines cohérents diminue non seulement après cyclage mais suite au traitement Cool-SPS aussi.

La structure cristalline évolue légèrement, **une diminution significative du paramètre a** liée à une rotation des chaînes autour de l'axe b. Il semble donc que le cyclage, comme le Cool-SPS produise une légère modification de l'arrangement des chaînes les unes par rapport aux autres. Ce léger réarrangement structural explique la diminution de la taille des domaines cohérents et la stabilisation des propriétés de CS après Cool-SPS pour atteindre celles que l'on observe seulement après plusieurs dizaines de cycles sur la poudre fraîche. **Le processus de frittage induirait ainsi une relaxation structurale et microstructurale du composé.** En conséquence, seulement 5 cycles sont nécessaires pour la stabilisation de l'hystérèse thermique pour la céramique moléculaire, contre au moins 12 pour la poudre (**fig IV.6**).

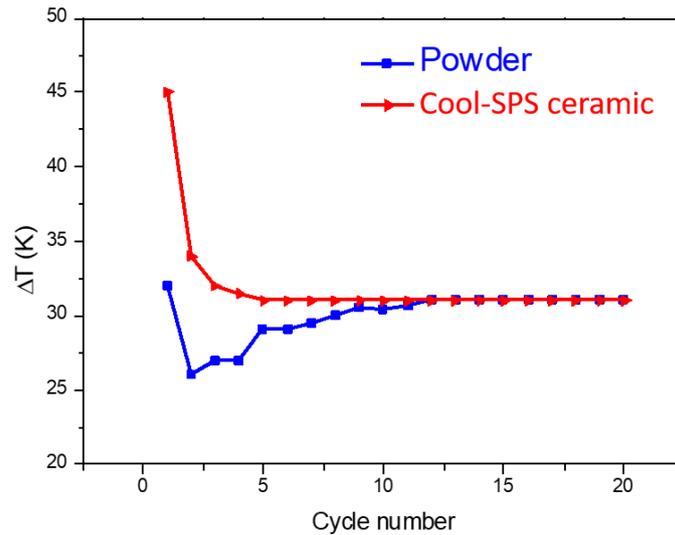


Figure IV.6: Evolution de la largeur d'hystérèse (ΔT), obtenue par DSC, de la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (carrés bleus) et de la céramique correspondante obtenue par Cool SPS (triangles rouges).

Concernant les amplitudes des pics de la céramique, contrairement à la poudre, elles ne changent pas au cours du cyclage, conduisant à des pics de mêmes largeurs et hauteurs (**fig IV.5**). Ainsi, le cyclage des céramiques ne modifie pas le caractère abrupt ou la coopérativité « extrinsèque » de la transition démontrant une fatigabilité limitée. De plus, la comparaison des valeurs absolues des maximums des pics de DSC pour la poudre et de la céramique correspondante obtenue par Cool SPS, montre qu'elles sont systématiquement plus élevées dans la céramique moléculaire par rapport à la poudre, ce qui correspond à des pics plus étroits donc **des transitions plus abruptes**.

Les données de DSC valident donc les mesures magnétiques (chapitre III), et montrent que la conservation de la propriété de conversion de spin dans la céramique moléculaire est incontestable, avec le même un comportement général similaire à la poudre de départ après cyclage. L'étude de diffraction des rayons X (chapitre III) a montré que la poudre du polymorphe I et la céramique correspondante correspondent bien au même polymorphe. Le processus de frittage par Cool-SPS n'a donc pas induit de transition de phase irréversible pour cet échantillon, en accord avec les caractéristiques de conversion de spin. Néanmoins, l'affinement du diagramme de rayon X par la méthode de Rietveld a révélé qu'il induisait une relaxation structurale et microstructurale similaire à celle observée lors du cyclage de la poudre du polymorphe I. Cette relaxation conduit à une stabilisation plus rapide de l'hystérèse thermique de la céramique par rapport à la poudre, lors du cyclage, ce qui est bien illustré par le comportement magnétique (chapitre III) et les résultats de DSC. Ainsi après stabilisation (env. 12 cycles pour la poudre et 5 pour la céramique) le comportement de conversion de spin devient très similaire entre les deux échantillons. Néanmoins, une différence notable subsiste, après le cyclage, entre la poudre et la céramique moléculaire : **la transition est plus abrupte pour la céramique que pour la poudre** suggérant une différence de coopérativité « extrinsèque » entre les deux échantillons. Pour aller plus loin et comprendre l'origine de cette différence de coopérativité, un ajustement des mesures expérimentales par des modèles thermodynamiques bien connus tels que celui de Slitcher & Drickamer (S&D)^[32] ou de Sorai & Seki (S&S)^[33] a été réalisé.

B.2. Simulation avec les modèles thermodynamiques de Slitcher & Drickamer et de Sorai & Seki

Afin de comparer les différences de comportements à la transition de spin des cycles stabilisés de la poudre et de la céramique moléculaire, il est nécessaire, comme nous venons de le voir, de travailler sur des données au-delà du 10^{ème} cycle. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler sur le 12^{ème} cycle.

La figure IV.7 montre l'écart de la capacité calorifique par rapport à la normale (ΔC_p) pour le 12^{ème} cycle des deux échantillons correspondant respectivement à la poudre du polymorphe I et à la céramique moléculaire correspondante.

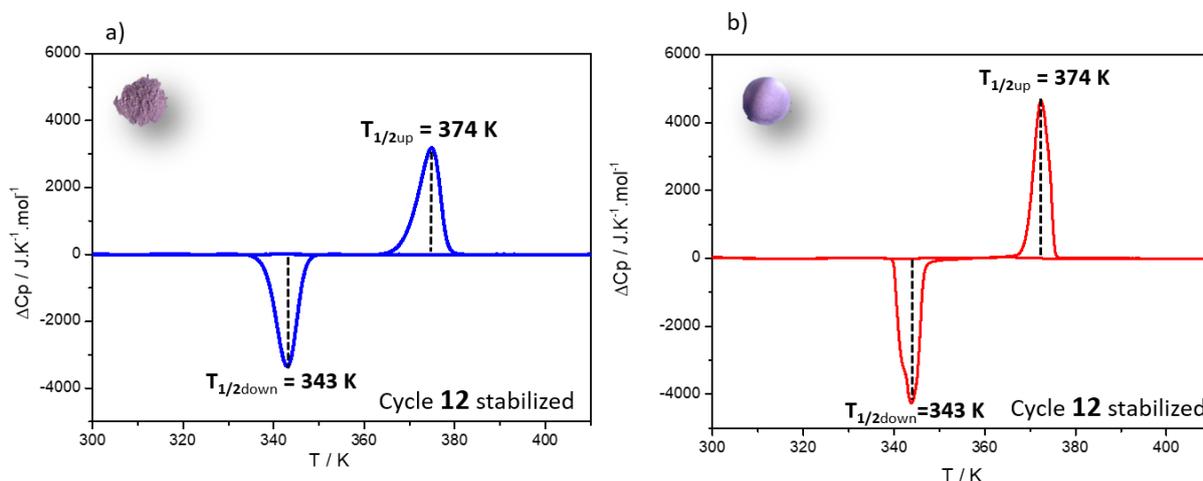


Figure IV.7: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température de (a) la poudre du polymorphe I de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ et (b) de la céramique correspondante obtenue par frittage Cool SPS. (12^e cycle)

L'intégration des pics ΔC_p et $\Delta C_p / T$ en fonction de la température permet d'estimer respectivement la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS des échantillons correspondant à la conversion de spin. Les résultats sont rassemblés dans le (tableau IV.2).

Sample	ΔH	$\Delta S \uparrow$	$\Delta S \downarrow$	ΔS (S&D)	Γ
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Powder I	26.3	68.6	77.7	73.2	8500
Ceramic I	24.9	65.2	73.3	69.3	8500

Tableau IV.2: Paramètres thermodynamiques extraits des mesures DSC et du modèle de S&D.

Comme le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ est associé à un comportement hystérétique, deux valeurs de ΔS correspondant à $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ sont obtenues, la valeur réelle, utilisée dans le modèle S&D, se situe entre les deux valeurs mais ne correspond pas nécessairement à leur moyenne. **Les variations d'enthalpie obtenues par cette mesure en DSC** sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature^[34] pour le polymorphe I de ce composé. Par ailleurs, les valeurs obtenues **dans les deux sens de variations de température sont très proches ce qui est attendu pour une transition complète et totalement réversible montrant ainsi la cohérence de la mesure et l'homogénéité des échantillons.** La variation d'enthalpie de la céramique est légèrement inférieure à celle de la poudre

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

probablement en raison d'une transition un peu moins complète pour la céramique (mesures magnétiques chapitre III). L'ensemble de ces observations permet de conclure, en accord avec les résultats obtenus en DRX, que les poudres et les céramiques dont elles sont issues correspondent bien au polymorphe I.

Ces paramètres thermodynamiques ont ensuite été introduits dans le modèle de S&D pour évaluer le paramètre de coopérativité Γ .

Dans ce modèle, le paramètre de coopérativité Γ intervient dans l'équation (2) :

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

Qui donne la température de l'équilibre thermodynamique en fonction de la fraction haut spin γ_{HS} et des paramètres thermodynamiques ΔH , ΔS et Γ . La courbe obtenue est ajustée sur les courbes expérimentales de γ_{HS} en fonction de T extraites des données de DSC par intégrations des pics. Le paramètre ΔH est fixé à l'aide des résultats de DSC, et les paramètres ΔS et Γ sont ajustés pour reproduire le mieux possible les courbes expérimentales. La figure IV.8 montre les ajustements obtenus sur la poudre du polymorphe I et la céramique moléculaire correspondante.

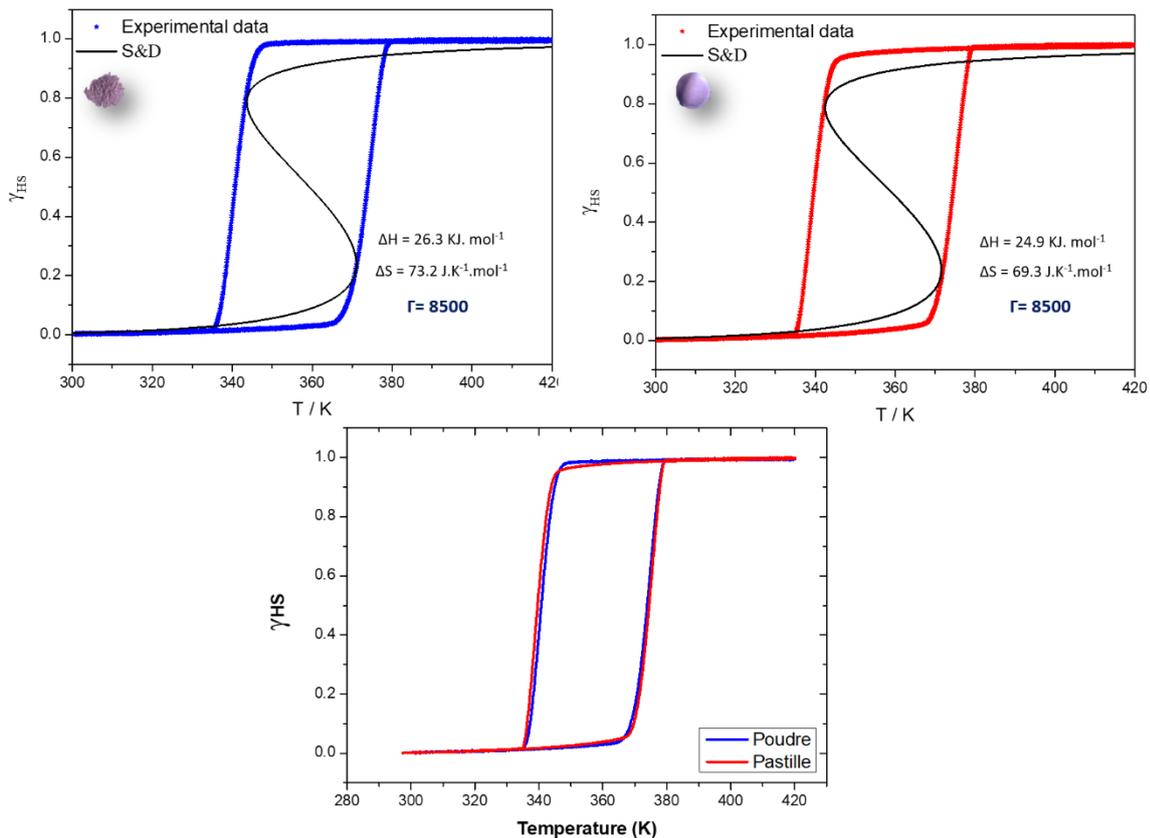


Figure IV.8: Ajustement des estimations de γ_{HS} d'après les courbes de DSC du 12^{ème} pic, en mode chauffage, de la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ (à gauche) et de la céramique moléculaire correspondante (à droite) par le modèle de Slichter Drickamer et superposition des 12^{ème} pics de la poudre et de la céramique moléculaire (en bas)

L'ajustement de ces courbes de γ_{HS} en fonction de T, conduit à la même valeur de $\Gamma = 8500$ (**tableau IV.2**) rigoureusement identique pour la poudre et la céramique moléculaire correspondante. Ce

résultat était attendu puisque: i) les cycles de conversion de spin stabilisés correspondent à la même largeur d'hystérèse et ii) Γ est représentatif des interactions intermoléculaires qui devraient être les mêmes entre la poudre et la céramique car les deux correspondent au même polymorphe. Ce paramètre Γ , est donc plutôt caractéristique de ce que nous avons appelé la coopérativité « intrinsèque » du matériau, essentiellement lié à la structure cristalline du composé.

Afin de pouvoir étudier plus en détail l'effet de la microstructure, nous avons tenté d'évaluer la coopérativité « extrinsèque » par l'étude du comportement de conversion de spin au niveau des « branches » correspondant au chauffage et au refroidissement du matériau. Les différences observées en DSC concernant le caractère abrupt de la transition ne peuvent pas être expliquées par le modèle de S&D. Un autre modèle relativement simple à utiliser, le modèle de Sorai et Séki (S&S) permet quant à lui d'expliquer ces différences en introduisant la notion de « domaines coopératifs ». Un domaine coopératif correspond au nombre n de centres métalliques qui transitent simultanément lors de la conversion de spin à une température donnée. Ainsi, plus ce nombre (n) est élevé, plus la taille du « domaine coopératif » est importante. Il s'agit donc d'un paramètre macroscopique pouvant être lié à la microstructure de l'échantillon. Il est important, néanmoins, de ne pas confondre ces « domaines coopératifs » avec la taille des domaines cohérents cristallographiques. Si ces deux notions sont intuitivement liées, il n'est pas exclu que les « domaines coopératifs » soient plus petits ou plus grand que les domaines cohérents cristallographiques. En effet, comme cela a été montré sur monocristal^[35], la taille de ces « domaine coopératif » est inférieure à la taille du monocristal, donc inférieure à la taille du domaine cohérent cristallographique. Dans une poudre, il est probable que les surface des cristallites ainsi que les joints de grains jouent un rôle sur la taille de ces « domaines coopératifs » rendant difficilement prévisible leur dimension vis-à-vis de la taille des domaines cohérents.

Le modèle de Sorai et Séki (S&S) a donc été utilisé pour évaluer la dimension des domaines cohérents au niveau de la branche de conversion de spin obtenue lors du chauffage de l'échantillon.

L'avantage de l'utilisation de ce modèle, est que l'ajustement peut être directement réalisé sur les pics de variation de C_p (ΔC_p) fournis par les analyses en DSC. L'équation suivante ci-dessous directement extraite du modèle de S&S permet d'ajuster le pic de capacité calorifique (ΔC_p) en faisant varier uniquement le paramètre n lié à la taille des « domaines coopératifs » si les grandeurs thermodynamiques ΔH et ΔS sont connues par ailleurs.

$$\Delta C_p = \frac{\left(n \Delta H^2 e^{\left(\frac{n \Delta G}{TR} \right)} \right)}{RT^2 \left(1 + e^{\frac{n \Delta G}{TR}} \right)^2}$$

Ainsi, le 12^{ème} cycle stabilisé de DSC a été ajusté par ce modèle. La valeur de n obtenue permet d'estimer la taille des « domaines coopératifs » : plus n est grand, plus le système est coopératif et plus la transition est abrupte. Puisque ce modèle ne tient pas compte des comportements hystérétiques, nous avons utilisé uniquement la branche montante du cycle 12 (transition BS à HS) des deux échantillons et nous avons ajusté le pic de DSC correspondant avec le modèle S&S pour en extraire n .

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

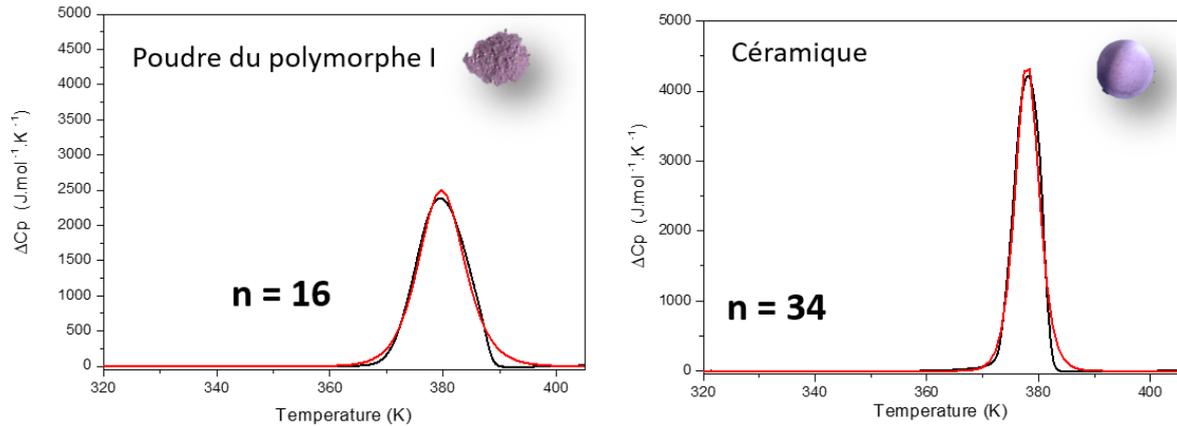


Figure IV.9: Ajustement des données expérimentales de DSC par le modèle de Sorai et Seki du pic de capacité calorifique après 12 cycles, en mode chauffage, du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ (à gauche) et de la céramique moléculaire correspondante (à droite).

Les résultats des ajustements sont donnés par la (figure IV.9) pour la poudre du polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ et la céramique moléculaire correspondante. Le pic de capacité calorifique (ligne noire) est très bien reproduit par l'ajustement du modèle de S&S (ligne rouge) pour les deux échantillons. La valeur de n obtenue est donc pertinente. Les valeurs obtenues ($n = 16$ pour la poudre et $n = 34$ pour la céramique) sont significativement différentes et suggère une taille de « domaines coopératifs » deux fois plus grande pour la céramique.

Afin de vérifier si ces résultats ne sont pas exclusivement dus à la différence de comportement des échantillon face à la vitesse de balayage en température, nous avons également exploré l'effet de ce paramètre sur les deux échantillons. La figure IV.10 montre les courbes de ΔC_p obtenue en fonction de la température, pour différentes vitesses de balayage comprises entre $0,5 K.min^{-1}$ et $30 K.min^{-1}$ pour la poudre et la céramique moléculaire correspondante. (Les données présentées sur la (fig IV.9) ont été collectées à une vitesse de balayage de $5 K.min^{-1}$).

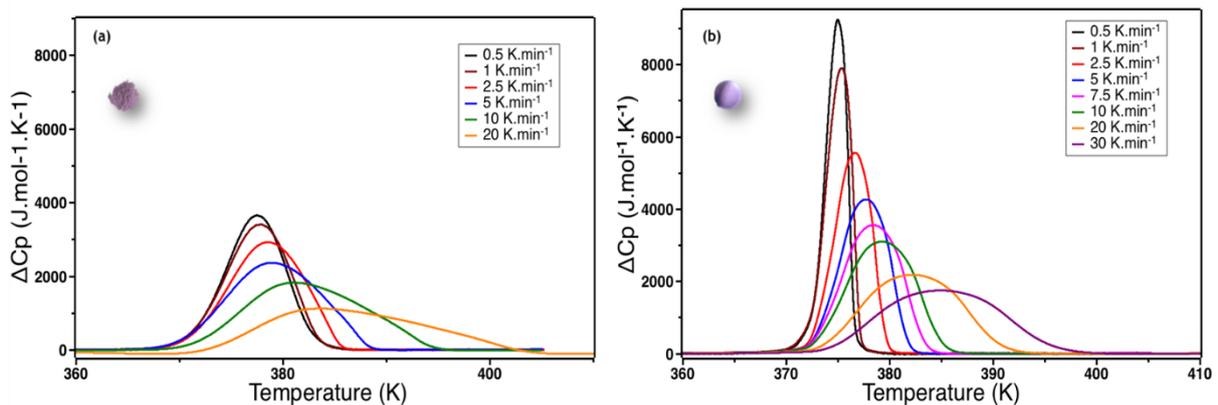


Figure IV.10: Effet de la vitesse de balayage sur les pics de ΔC_p de la poudre (a) et de la céramique moléculaire (b).

Deux observations essentielles peuvent être faites i) les vitesses de balayage supérieures à $1 K.min^{-1}$, sont suffisamment élevée pour diminuer artificiellement la valeur de ΔC_p^{max} des pics (et ainsi augmenter la largeur de la transition) et ii) les valeurs de ΔC_p^{max} sont systématiquement plus élevées pour la céramique que pour la poudre même à des vitesses de balayage très faibles. Comme ΔC_p^{max} influence directement la valeur de n dans le modèle S&S, la valeur de n a donc tendance à diminuer **artificiellement** lorsque la vitesse de balayage augmente. Deux hypothèses se posent ici, soit avec une vitesse de balayage plus rapide, seuls les petits domaines ont le temps de transiter, ou soit avec une

vitesse de balayage plus rapide, la thermalisation de l'échantillon retarde la transition complète et élargit le pic, conduisant à des valeurs de n artificiellement plus petites. Néanmoins, comme les ΔC_p^{\max} sont systématiquement plus élevés pour la céramique que pour la poudre, il peut donc être conclu que la valeur du paramètre n est effectivement plus élevée pour la céramique. Afin de s'affranchir cet effet de vitesse de balayage, nous avons calculé le paramètre n en ajustant les pics de DSC de la poudre et de la céramique pour toutes les vitesses de balayage en utilisant le modèle Sorai et Seki.

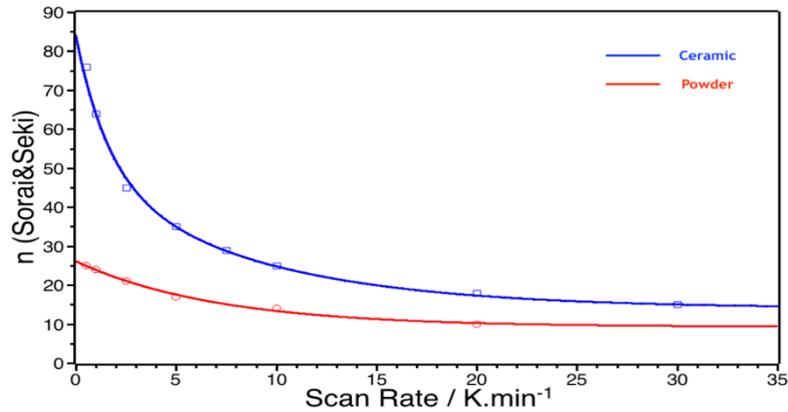


Figure IV.11: Evolution de la taille du domaine coopératif n obtenu à partir du modèle de S&S, pour différentes vitesses de balayage en température, pour le polymorphe I (cercles rouges) et la céramique moléculaire (carrés bleus).

Les résultats sont présentés par la (**fig IV.10**). Ils montrent que les valeurs de n pour la céramique sont effectivement systématiquement supérieures à celles de la poudre, quelle que soit la vitesse de balayage. En extrapolant cette évolution de n à une vitesse de balayage = 0 K.min⁻¹, on peut évaluer la valeur réelle de n pour la poudre et la céramique, en éliminant l'effet de la vitesse de balayage. On trouve ainsi que la taille réelle des domaines coopératifs est $n = 26$ pour la poudre et $n = 84$ pour la céramique. **Le frittage de la poudre en céramique moléculaire tend ainsi à augmenter la taille des domaines coopératifs, qui devient le triple de celle de la poudre correspondante.** Il est indispensable de noter que le nombre de Sorai à scan rate = 0 K.min⁻¹ dépend de la quantité de matière, c.à.d. il faut partir de masses sensiblement égales entre la poudre et la céramique correspondante pour avoir des résultats significatifs.

Pour conclure concernant le polymorphe I de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$, la céramique moléculaire obtenue par Cool-SPS correspond à la même phase cristalline que celle de la poudre dont elle est issue. Cependant, quelques différences sont notables : la céramique juste après frittage présente une légère modification structurale associée à la variation du paramètre a , ainsi qu'une diminution de la taille des domaines cohérents. Ces mêmes variations avaient été observées après une dizaine de cycles sur la poudre. Ainsi, la céramique présente la même relaxation structurale et microstructurale que la poudre mais sans nécessiter d'étape de cyclage. Ce comportement après frittage explique la stabilisation beaucoup plus rapide des températures de conversion de spin des céramiques par rapport aux poudres au cours des différents cyclages. Ainsi, la poudre et sa céramique moléculaire présentent des tailles de **domaines cohérents cristallographiques similaires**, mais la céramique possède **des domaines coopératifs plus grands liés à un nombre n de Sorai plus élevé**. Cela sous-entend que, contrairement à ce qui était déjà rapporté dans la littérature, dans notre cas, **il n'y a pas de relation directe entre la taille des domaines cohérents et celle des domaines coopératifs**. Afin d'expliquer cette différence de coopérativité entre la poudre et sa céramique moléculaire plusieurs hypothèses peuvent être envisagées: la première est que la poudre est formée de grains de forme et de taille bien précises, des bâtonnets bien définis, bien facetté, avec peu d'interfaces entre eux, alors **les grains dans la poudre**

se comportent indépendamment les uns par rapport aux autres, le frittage par Cool SPS (application de la pression et de la température sous champs électrique), induit une amélioration des interfaces et la possibilité d'interactions grain à grain, donc une augmentation de la coopérativité « extrinsèque » du matériau. Une deuxième hypothèse plus probable, et compatible avec la première, est que la densification globale du matériau entraîne l'augmentation de la conductivité thermique dans la céramique conduisant à des zones isothermes plus étendues et ainsi à un accroissement de la taille des « domaines coopératifs ». Cette dernière hypothèse expliquerait alors pourquoi cet effet est plus clairement observé grâce aux mesures de DSC (quantités de matière sont significativement supérieures) par rapport aux mesures magnétiques pour lesquelles le mode de chauffage conduit à des gradients de température probablement plus faibles au sein du matériau. Dans tous les cas, de futures mesures de conductivité thermique permettront de mieux cerner ce point.

A partir de poudre du polymorphe I de ce composé à transition de spin, le processus de frittage conduirait ainsi à **des céramiques moléculaires, ayant une coopérativité « intrinsèque » identique mais une coopérativité « extrinsèque » plus élevée, conduisant à des transition plus abrupte que la poudre de départ aussi bien sur la branche ascendante que descendante de la conversion de spin.** Le Cool-SPS, même si l'influence est plus petite, conduit à l'effet inverse de celui observé lors de processus de broyage, dont il a été prouvé qu'il affectait le comportement de conversion de spin en diminuant la coopérativité^[36]. L'élaboration de céramique moléculaires par Cool-SPS pourrait donc constituer un outil intéressant pour la compréhension de la coopérativité dans les composés à conversion de spin.

B.2.1. Etude thermodynamique de la poudre du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$

Pour la poudre du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$, le même protocole expérimental que la poudre du polymorphe I a été adopté, puisque le Cool-SPS provoque une transition de phase de cette poudre vers le polymorphe I. Les céramiques obtenues à partir de cette poudre présentent les mêmes propriétés structurales et microstructurales que celles issue de la poudre I. Elles présentent donc les mêmes propriétés et ne seront pas rediscutées ici.

Par souci de comparaison les masses de tous les échantillons mesurés en DSC au cours de cette thèse sont comparables. Ainsi la poudre de ce second polymorphe a été placée dans la capsule d'aluminium sertie, qui a été pesée avant et après la mesure pour vérifier qu'il y n'ait pas eu une perte de masse. Vingt cycles thermiques ont été menés entre 300 K et 420 K avec une vitesse de balayage en température de $5 \text{ K}.\text{min}^{-1}$ afin de pouvoir être comparés aux mesures magnétiques effectuées à la même vitesse. La **figure IV.12.a** représente les résultats des mesures de DSC effectuées sur cet échantillon et la **fig IV.12. b** montre l'évolution de la largeur d'hystérèse (ΔT), obtenue par DSC, de la poudre 1b de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$.

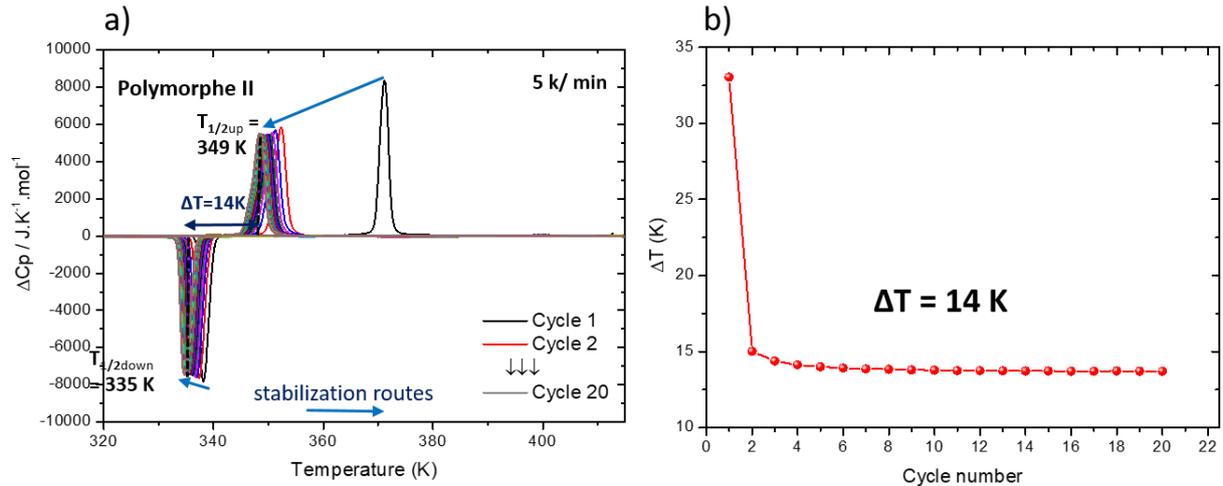


Figure IV.12: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température, du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)] \cdot BF_4$, (b) Évolution de la largeur d'hystérèse (ΔT), obtenue par DSC, de la poudre du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)] \cdot BF_4$.

Comme on a déjà observé avec les mesures magnétiques dans le chapitre II, on observe une grande différence entre le premier et les autres cycles surtout au cours du chauffage lors de la transition BS/HS. Une légère évolution des températures de transition, vers les basses températures, est observée pour les autres cycles. Il est à noter qu'à partir du 4^{ème} cycle l'hystérèse thermique est stabilisée à 14 K, avec des températures de transition de 349 K pour le $T_{1/2\uparrow}$ et 335 K pour le $T_{1/2\downarrow}$ (ces valeurs s'écartent légèrement de celles obtenues par les mesures magnétiques, ces différences, comme déjà expliqué dans le chapitre II, sont liées aux modes de chauffage très différents entre les deux techniques VSM et DSC). On remarque aussi, que les valeurs de $\Delta C_{p_{max}}$, les largeurs des pics ainsi que leurs intensités ne varient que légèrement au cours du cyclage, contrairement à ce qui avait été vu pour le polymorphe I aux cours des paragraphes précédents. Ainsi, le cyclage de la poudre du polymorphe II modifie peu les caractéristiques de transition de spin ne démontrant que pas ou peu de relaxation structurale. Le maximum du pic de variation capacité calorifique atteint une valeur de $\Delta C_{p_{max}} = 5500 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, qui est à peu près le double de celle observée pour le polymorphe I ($\Delta C_{p_{max}} = 2500 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), ceci entraîne un pic bien plus étroit sous-entendant **que les transitions entre les états haut et bas spin et vice versa sont plus abruptes pour ce polymorphe. Une différence de coopérativité (notamment « extrinsèque ») est donc attendue entre les deux polymorphes.**

Pour aller plus loin et comprendre l'origine de cette différence de coopérativité entre les deux poudres des deux polymorphes I et II, on a ajusté les mesures expérimentales de DSC de la poudre du polymorphe II par les modèles thermodynamique de Slichter Drickamer et de Sorai & Seki (S&S)^[33].

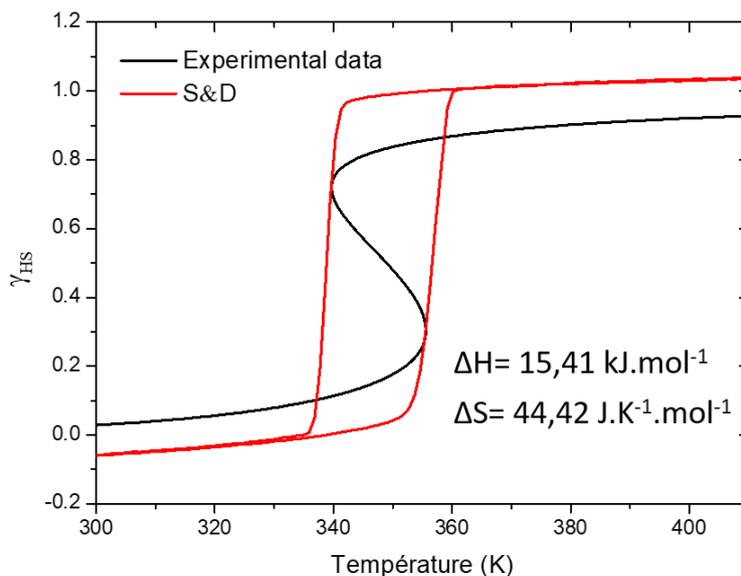


Figure IV.13: Ajustement des estimations de γ_{HS} d'après les courbes de DSC du 12^{ème} pic, en mode chauffage, de la poudre du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ par le modèle de Slichter Drickamer

Le modèle de Slichter Drickamer, donne une valeur de gamma égale 7000 $kJ.mol^{-1}$, donc la coopérativité intrinsèque du polymorphe II est inférieure à celle du polymorphe I (hystérèse moins large).

Afin d'être sûrs de comparer les différences de comportements à la transition de spin des cycles stabilisés des deux polymorphes, nous avons là encore choisi de travailler sur le 12^e cycle. La **fig IV.14** montre l'écart par rapport à la capacité thermique normale (ΔC_p) pour le 12^{ème} cycle de la poudre du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

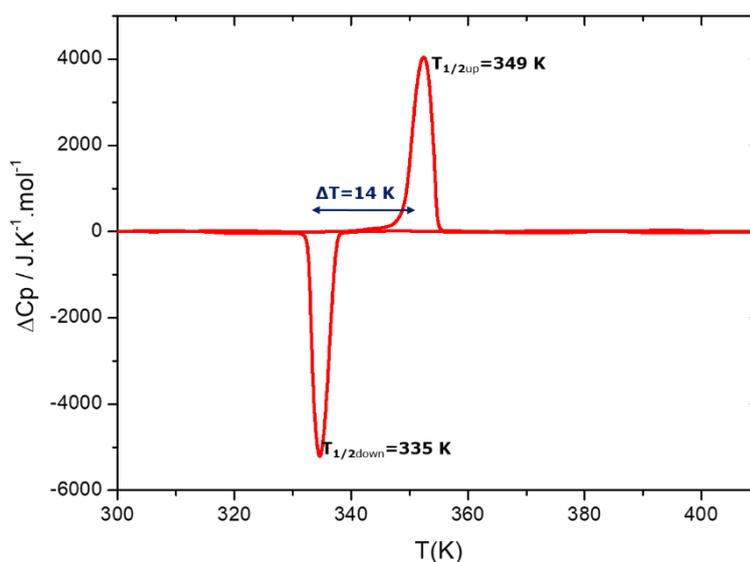


Figure IV.14: Écart par rapport à la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température, du 12^{ème} cycle stabilisé, du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

Comme pour le polymorphe I, les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS associées à la conversion de spin ont été estimées par intégration des pics ΔCp et $\Delta Cp/T$ en fonction de la température. Les résultats sont rassemblés dans le (**tableau IV.3**).

Sample	$\Delta H \uparrow$	$\Delta H \downarrow$	ΔH	$\Delta S \uparrow$	$\Delta S \downarrow$	ΔS (S&D)	Γ
	kJ.mol ⁻¹			J.K ⁻¹ .mol ⁻¹			kJ.mol ⁻¹
Polymorph II	14,86	15,96	14,41	42,63	47,56	44,42	7000

Tableau IV.3: Paramètres thermodynamiques extraits des mesures de DSC de la poudre 1b de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$.

Là encore, deux valeurs de ΔS correspondant à $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ sont obtenues, la valeur réelle utilisée dans le modèle S&D doit se situer entre les deux valeurs mais n'est pas nécessairement la valeur moyenne, dans ce cas elle est égale à 44,42 J.K⁻¹.mol⁻¹. **Les valeurs de ΔH obtenues dans les deux sens de variations de température sont très proches ce qui montre la cohérence de la mesure.** La valeur de $\Delta H = 14,9$ KJ.mol⁻¹ est très différente de celle obtenue pour la poudre du polymorphe I ($\Delta H = 26,3$ KJ.mol⁻¹) et de celle rapportée dans la littérature^[34] pour ce composé confirmant que le polymorphe II a une structure cristalline significativement différente de celle du polymorphe I du même composé le $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$. De même pour la valeur d'entropie qui est différente de celle obtenue pour le polymorphe I. Donc, on peut conclure que la variation de structure entraîne des variations des grandeurs thermodynamiques (ΔH et ΔS) et donc un comportement de transition de spin très différent.

Ensuite, nous avons tenté d'évaluer la coopérativité « extrinsèque » (le caractère plus ou moins abrupt de la transition) de ce polymorphe II par l'ajustement des données expérimentales de la branche montante du 12^{ème} cycle de DSC du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$, par le modèle de Sorai et Saki.

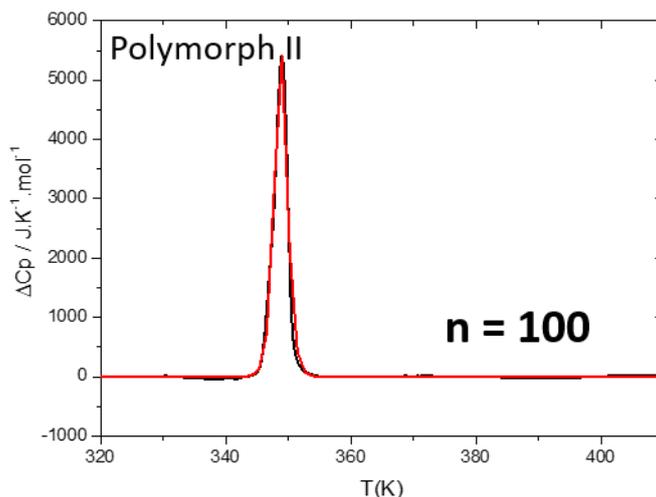


Figure IV.15: Ajustement des données expérimentales de DSC du 12^{ème} pic, en mode chauffage, du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$

La (**fig IV.15**) présente l'ajustement de la branche montante du 12^{ème} cycle stabilisé de DSC du polymorphe II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ avec le modèle de Sorai et Seki. Le fit obtenu est satisfaisant, le pic est fin avec une valeur de ΔCp de 5400 J.K⁻¹.mol⁻¹ Le résultat donne un nombre de Sorai **n = 100**, supérieur à celui obtenu pour le polymorphe I (n= 16) et même pour la céramique (n=34).

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$

Afin d'expliquer cette grande valeur du nombre de Sorai, il est indispensable de rappeler que la poudre du polymorphe II n'a pas la même structure cristalline que la poudre du polymorphe I (proposition de la structure cristalline du polymorphe II dans le chapitre II), et que la taille des domaines cohérents est bien inférieure (15 nm) à celle du polymorphe I (25/130 nm). Ainsi, à l'état pulvérulent, le polymorphe II présente des domaines cohérents plus petits que le polymorphe I, et en revanche, des domaines coopératifs six fois plus grands ($n=100$ contre $n=16$). Donc, c'est une raison de plus de confirmer que contrairement à ce qui a été déjà adopté jusqu'à présent pour ces matériaux à conversion de spin, **il n'existe pas de relation ferme entre la taille des domaines cohérents et la taille des domaines coopératifs.**

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence de coopérativité entre les deux polymorphes I et II. La première est d'origine structurale, car les deux poudres sont de deux phases cristallographiques différentes et la différence principale entre elles est au niveau des paramètres de maille (surtout a et c) et on sait que le paramètre a est lié à la rotation des chaînes autour de b (chapitre II). Cette différence de structure affecte surtout **la coopérativité intrinsèque** : le paramètre γ du polymorphe II 7000 KJ.mol^{-1} est bien inférieur à celui du polymorphe I (8500 KJ.mol^{-1} pour la poudre comme la céramique).

La deuxième hypothèse se situe à l'échelle microstructurale, les cristallites du polymorphe II sont nettement plus petits que ceux du polymorphe I, tandis que les domaines coopératifs sont largement plus grands. Ces observations montrent que la **coopérativité « extrinsèque »** (ou la taille des domaines coopératifs) augmente fortement quand la taille des domaines cohérents diminue ce qui est contre intuitif et contredit ce qui était communément admis. Comme précédemment nous pouvons en conclure qu'il **il n'y a pas une relation ferme entre la taille des domaines cohérents et la taille des domaines coopératifs.** Il semble même que des tailles de domaines cohérents faibles favorisent la coopérativité « extrinsèque ». Sur le même niveau microstructural, la surface et la morphologie des particules sont différentes. Le polymorphe II a des cristallites de formes mal définies (agrégats) qui pourraient favoriser des contacts inter domaines plus nombreux ce qui expliquerait l'augmentation de la coopérativité « extrinsèque » de la poudre du polymorphe II.

Une troisième hypothèse, et peut être la plus probable, est que la conductivité thermique ou la capacité à transmettre la chaleur est plus prononcée pour la poudre du polymorphe II (microstructure sous forme de plaquettes), que la poudre du polymorphe I (cristallites sous forme de bâtonnets). On observe cette différence de conductivité thermique d'une façon largement plus exacerbée en DSC par rapport au magnétisme ou à d'autres techniques de caractérisations et la différence essentielle entre ces techniques est qu'en DSC, on chauffe par le bas, donc on obtient des systèmes avec des gradients thermiques, alors qu'en magnétisme par exemple, le chauffage se fait dans un bain, de tous les côtés de l'échantillon.

Enfin, il est intéressant de mentionner que ces différentes hypothèses ne s'excluent pas mutuellement. Toutes peuvent contribuer simultanément aux comportements observés

Pour résumer, quelques conclusions et hypothèses ont émergé de la comparaison des comportements de conversion de spin des poudres de ces deux polymorphes et de leurs céramiques respectives.

- 1) En plus des variations structurales, les deux polymorphes présentent des variations de microstructure prononcées.
- 2) Après frittage, le polymorphe I conserve sa structure cristalline d'origine et présente une microstructure similaire à la poudre de départ.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4)

- 3) A l'inverse, le polymorphe II subit une transition de phase lors du frittage qui conduit à des céramiques moléculaires ayant les mêmes caractéristiques structurales et microstructurales que celle élaborées à partir du polymorphe I. Ces céramiques ont donc le même comportement de conversion de spin que celles issues des poudres du polymorphe I.
- 4) A structure et microstructure équivalente, les céramiques présentent des domaines coopératifs plus grands que la poudre correspondante. Si la coopérativité « intrinsèque » reste inchangée (largeur d'hystérèse), la coopérativité « extrinsèque » des céramiques est plus élevée, ce qui est sûrement lié à une meilleure conductivité.
- 5) Lorsque la structure et la microstructure sont différentes, les coopérativités « intrinsèque » et « extrinsèques » sont affectées. Il semble que la taille des domaines coopératifs et donc la coopérativité « extrinsèque » augmente fortement avec la réduction de la taille des domaines cohérents cristallographiques. Cet effet est contraire à ce qui avait été supposé jusqu'alors et semble largement dominant par rapport à l'effet du frittage sur la poudre. Il suggère que la coopérativité extrinsèque (ou microstructurale) dépend en premier lieu de la densité d'interfaces, qui est inversement proportionnelle à la taille des particules, indépendamment de leur cristallinité (i.e. de la taille des domaines cohérents).
- 6) Les mécanismes sous-jacents peuvent être également liés à la conductivité thermique des échantillons, et pourrait aussi impliquer des mécanismes plus complexes.

Pour montrer l'efficacité et l'originalité du Cool SPS pour le frittage des matériaux moléculaires fragiles, on a fait en parallèle (comme présenté dans le chapitre III), une série des pastilles pressées à froid. Et dans la partie suivante on va présenter une étude thermodynamique pour ces matériaux, afin de les comparer aux céramiques obtenues par Cool SPS.

B.2.2. Etude thermodynamique des pastilles pressées à froid à partir des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$.

Le pressage à froid des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$, a été fait de deux manières différentes qui donnent le même résultat. La première dans l'environnement SPS par simple application d'une pression de 500 MPa pour le polymorphe I et 300 MPa pour le polymorphe II, sans chauffage et toujours sous vide primaire. La seconde par une presse hydraulique manuelle dans les mêmes conditions de pression que dans l'environnement SPS. Afin de comparer les propriétés de conversion de spin des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$, de leurs céramiques moléculaires correspondantes obtenues par Cool SPS et de leurs pastilles correspondantes obtenues par simple pressage à froid, il était indispensable de faire une étude thermodynamique complète de ces dernières.

Ainsi, les mesures de calorimétrie sur les pastilles pressées à froid ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales que les poudres des polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$ et leurs céramiques moléculaires correspondantes obtenues par Cool-SPS, c.à.d. 20 cycles thermiques entre 300 K et 420 K avec la même vitesse de balayage de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ et des masses relativement comparables ($\sim 15 \text{ mg}$). La **(figure IV.15)** représente les résultats des mesures effectuées sur les pastilles pressées à froid obtenues à partir du polymorphe I **(a)** et du polymorphe II **(b)** respectivement.

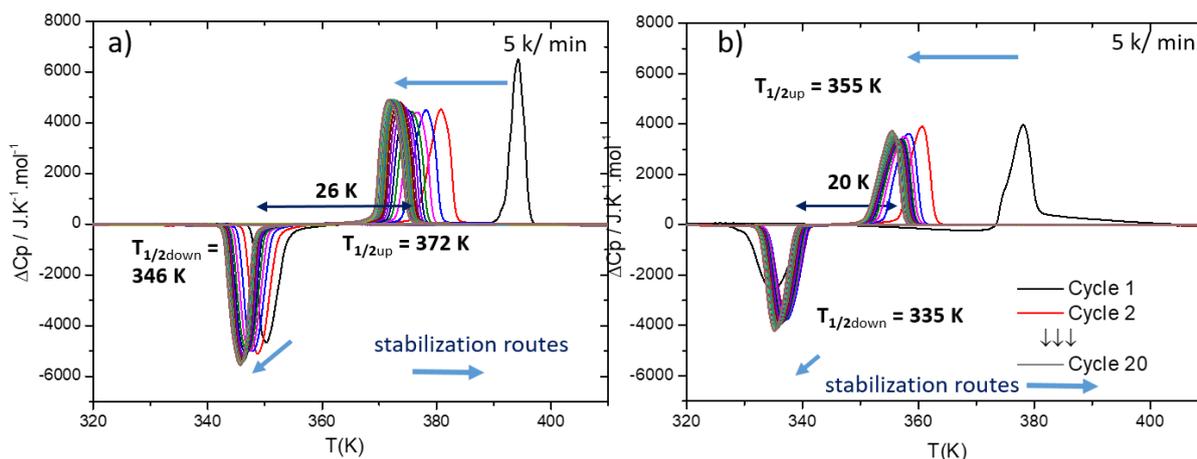


Figure IV.16: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température des pastilles obtenues respectivement, par pressage à froid à partir des polymorphes I (a) et II (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] \cdot \text{BF}_4$.

Les deux thermogrammes présentent respectivement deux pics pour chaque cycle thermique, un dans le sens endothermique (chauffage) et un dans le sens exothermique (refroidissement), caractérisant les transitions BS vers HS et HS vers BS, respectivement, c.à.d. que le pressage à froid conserve les propriétés de conversion de spin des matériaux de départ.

Pour la (**fig IV.16.a**), et comme on a déjà observé avec les mesures magnétiques dans le chapitre précédent, on observe une forte évolution, au cours des cycles, des températures de transition de la pastille, densifiée à 65 % et obtenue par pressage à froid (hors SPS) à partir de la poudre du polymorphe I. Cette évolution est plus prononcée pour le $T_{1/2\uparrow}$. L'hystérèse thermique stabilisée est égale à 26K (qui correspond parfaitement à la valeur obtenue par les mesures magnétiques) avec des températures de transition de 372 K pour le $T_{1/2\uparrow}$ et 346 K pour le $T_{1/2\downarrow}$. On remarque aussi, une augmentation significative, en valeur absolue, après le premier cycle, des maximums ou des minimums des pics, au cours du cyclage, contrairement au phénomène de fatigabilité qu'on observe pour la poudre de départ du polymorphe I. Par contre cette pastille pressée à froid présente des températures de transition proches de celles du polymorphe II, mais avec une coopérativité intrinsèque supérieure (hystérèse thermique plus large). **Deux effets accompagnent donc le cyclage de la pastille du polymorphe I obtenue par pressage à froid: une baisse des températures de transition et une augmentation de la coopérativité.**

D'autre part, la même procédure a été réalisée sur la pastille de 65% de densité relative, obtenue à partir de la poudre du polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] \cdot \text{BF}_4$ par pressage à froid. La (**fig IV.16.b**) montre la conservation de la propriété de conversion de spin après cyclage, par contre, l'évolution des positions des pics diffère légèrement de celle observée pour la poudre du polymorphe II. Bien que dans ce cas, contrairement au comportement magnétique (chapitre III), on observe un premier cycle très singulier. Les cycles suivants se comportent différemment, en effet, $T_{1/2\uparrow}$ et $T_{1/2\downarrow}$ comme pour la poudre du polymorphe I et la pastille obtenue par pressage à froid à partir du polymorphe I, diminuent légèrement pour atteindre 355 K et 335 K respectivement. Toutes ces informations, ajoutées aux résultats de diffraction des rayons X (**tableau IV.4**), montrent que les pastilles obtenues par pressage à froid possèdent des structures cristallines différentes (intermédiaires) entre celles des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] \cdot \text{BF}_4$.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

	Paramètres de maille			Taille des domaines cohérents
	a	b	c	l^*L (nm)
Poudre du polymorphe I	17,31	7,34	9,21	25/130
Poudre du polymorphe II	16,69	7,34	9,48	15
Pressée à froid à partir de I	16,78	7,33	9,26	13
Pressée à froid à partir de II	16,8	7,33	9,27	14

Tableau IV.4: Tableau montrant la variation des paramètres de maille ainsi que la taille des domaines cohérents entre les poudres des deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ et de leurs céramiques correspondantes obtenues par pressage à froid.

Concernant les amplitudes des pics, elles augmentent systématiquement pour les deux pastilles, en mode de chauffage et de refroidissement (avec exception lors du chauffage de la pastille obtenue à partir de la poudre du polymorphe II (**fig IV.16**)). De plus, la comparaison des valeurs absolues des maximums des pics de DSC pour les pastilles obtenues par pressage à froid à partir des deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$, montre qu'elles sont intermédiaires entre les valeurs de ΔC_p des deux poudres de départ, et qu'elles sont légèrement plus élevées pour la pastille obtenue à partir de la poudre du polymorphe I (**tableau IV.5**).

	ΔC_p max ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
Poudre du polymorphe I	3100
Poudre du polymorphe II	5200
Céramique obtenue par Cool-SPS (polymorphe I)	4200
Pressée à froid à partir de I	5000
Pressée à froid à partir de II	3800

Tableau IV.5: Tableau montrant la variation des valeurs absolues des maximums des pics de DSC pour les deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ et leurs céramiques correspondantes obtenues par Cool-SPS et pressage à froid.

La (**fig IV.17**) représente la variation de la largeur de l'hystérèse thermique des deux pastilles obtenues par pressage à froid à partir des deux polymorphes de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$. On remarque que pour la pastille obtenue à partir du polymorphe II, l'hystérèse thermique se stabilise à 20 K dès le 4^{ème} cycle, contrairement à celle obtenue à partir du polymorphe I qui requiert plus de cycles pour se stabiliser à 26K. Cette pastille présente également des propriétés magnétiques plus proches du polymorphe II, avec une déviation de la transition vers les basses températures. Par contre, cette pastille présente une valeur maximale de capacité calorifique plus proche du polymorphe I que du polymorphe II. Pour raison de comparaison, on a choisi de se baser sur le 20^{ème} cycle des deux pastilles pour les simulations par le modèle de Sorai et Séki.

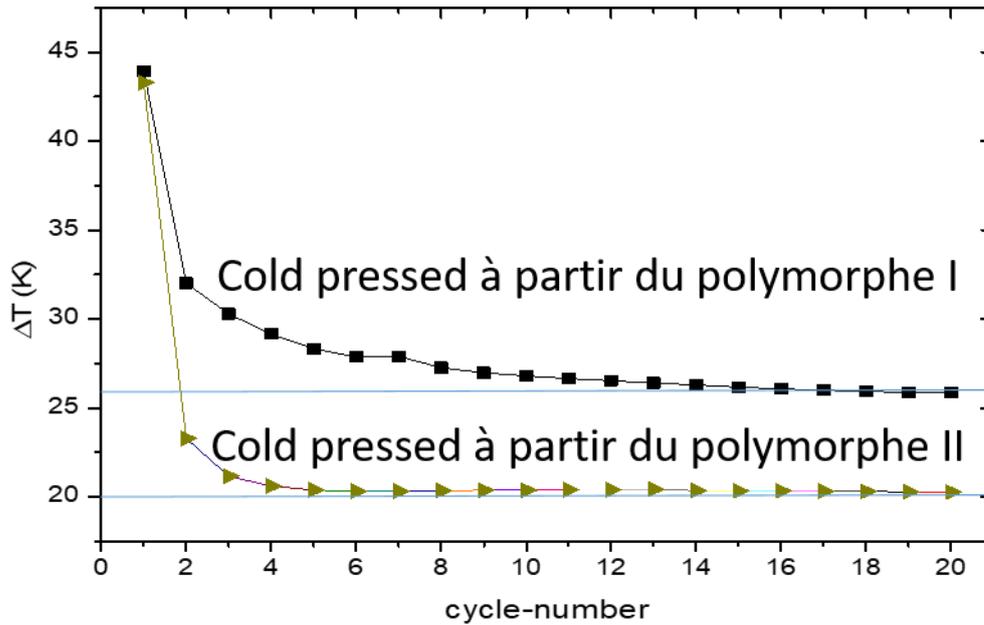


Figure IV.17: Evolution de la largeur d'hystérèse (ΔT), obtenue par DSC, des pastilles obtenues par pressage à froid à partir des deux poudres de polymorphe I (carrés noirs) et II (triangles verts) de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

Les données de DSC valident donc, les mesures magnétiques (chapitre III), et montrent que la conservation de la propriété de conversion de spin dans les pastilles obtenues par pressage à froid à partir des deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$ est incontestable, avec, plus ou moins, le même comportement global que la poudre de départ. L'étude de diffraction des rayons X (chapitre III) a montré que ces céramiques obtenues par pressage à froid ont des structures cristallographiques intermédiaires entre celles des polymorphes I et II, essentiellement soulignées par des variations des paramètres de maille a et c , sachant que les variations du paramètre a semblent généralement liées à la rotation des chaînes autour de l'axe b . Donc le pressage à froid conserve les propriétés fonctionnelles des poudres de départ (transition de spin réversible, parfois incomplète, avec hystérèse thermique et dont la transition est déviée vers les basses températures) avec des modifications structurales et microstructurales (diminution de la taille des domaines cohérents) (chapitre III). Pour aller plus loin et comprendre l'effet de ces modifications sur la coopérativité entre les pastilles obtenues par pressage à froid à partir des deux poudres des polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$, un ajustement des mesures expérimentales par le modèle de Sorai & Seki (S&S)^[33] a été réalisé.

B.2.3. Simulation avec le modèle thermodynamique de Sorai & Seki^[33]

La (**fig IV.18**) montre l'écart par rapport à la capacité thermique normale (ΔC_p) pour le 20^{ème} cycle des deux échantillons.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})] (\text{BF}_4)$

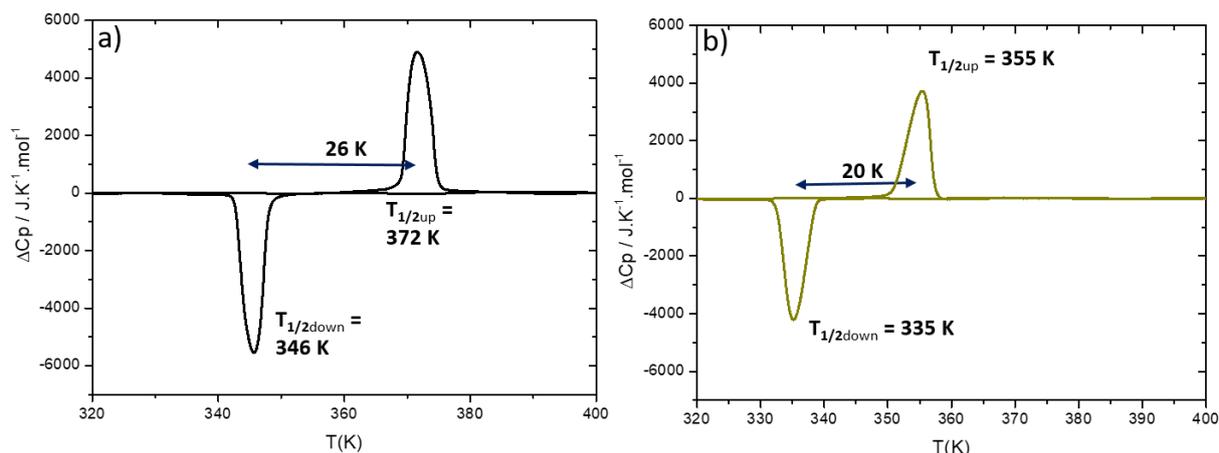


Figure IV.18: Écart par rapport à la normale de la capacité calorifique (ΔC_p) en fonction de la température, du 20^{ème} cycle stabilisé, des deux pastilles obtenues respectivement, par pressage à froid à partir de la poudre du polymorphe I (a) et II (b) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$.

L'intégration des pics ΔC_p et $\Delta C_p/T$ en fonction de la température a donné respectivement la variation d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS des échantillons au SCO. Les résultats sont rassemblés dans le (tableau IV.6).

Échantillon	ΔH	$\Delta S \uparrow$
	kJ.mol^{-1}	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Pressée à froid à partir de la poudre du polymorphe I	20.15	54.56
Pressée à froid à partir de la poudre du polymorphe II	14.9	42

Tableau IV.6: Paramètres thermodynamiques extraits des mesures DSC.

Les valeurs thermodynamiques surtout celles de l'enthalpie montrent bien que les deux pastilles obtenues par le pressage à froid appartiennent à des phases intermédiaires entre les polymorphes I et II. La pastille obtenue à partir de la poudre 1a de $\Delta H = 20.15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est plus proche du polymorphe I de $\Delta H = 26.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et la pastille obtenue à partir de la poudre du polymorphe II de $\Delta H = 14.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a la même valeur d'enthalpie que le polymorphe II. Donc le pressage à froid de la poudre du polymorphe II conserve des éléments essentiels de sa structure cristalline. Ces résultats semblent contradictoires avec les résultats de diffraction des rayons X, pour lesquels les paramètres de maille indiquent que l'on est entre le polymorphe I et II mais très proche du II. Afin de comprendre l'effet du pressage à froid sur la coopérativité des deux poudres des deux polymorphes I et II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})].\text{BF}_4$, on a procédé à l'ajustement de la branche montante du cycle 20 (transition BS à HS) des deux échantillons et nous avons ajusté le pic de DSC correspondant avec le modèle de S&S pour en extraire les valeurs de n caractérisant les domaines coopératifs dans ces échantillons.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

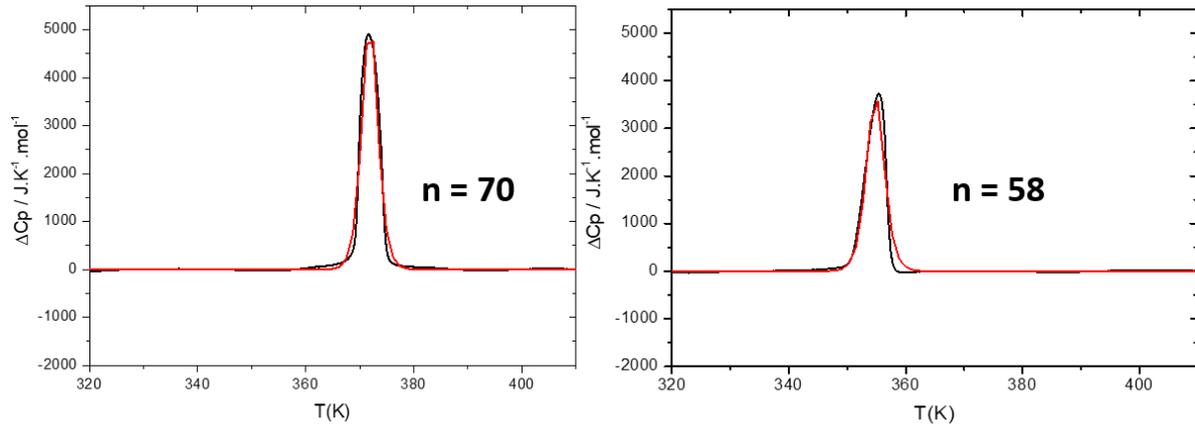


Figure IV.19: Ajustement par le modèle de Sorai et Seki des données expérimentales de DSC du 20^{ème} pic, en mode chauffage, des deux céramiques obtenues respectivement, par pressage à froid à partir de la poudre des deux polymorphes I (a) et II (b) de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

La (**fig IV.19**) présente l'ajustement de la branche montante du 20^{ème} cycle de DSC des deux échantillons avec le modèle de Sorai et Seki. Les valeurs obtenues sont $n = 58$ pour la pastille issue du polymorphe I avec un ΔC_p vers $5000 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $n = 70$ pour la pastille issue du polymorphe II avec un ΔC_p de $3800 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Après pressage à froid, la taille des domaines coopératifs augmente significativement pour le polymorphe I alors qu'ils sont réduits pour le polymorphe II pour atteindre une valeur proche de celle obtenue à partir du polymorphe I. Ces comportements semblent indiquer un mécanisme plus compliqué qu'attendu. Deux groupes de matériaux peuvent être définis d'après la taille de leurs domaines coopératifs. Le premier correspondant aux systèmes ayant des tailles de domaines coopératifs élevés, typiquement avec $n > 50$ et le second correspondant aux systèmes ayant des tailles de domaines coopératifs plus faibles, typiquement avec $n < 50$. On peut remarquer alors que le premier groupe rassemble des systèmes structurellement proches du polymorphe II avec des tailles de domaines cohérents petites associées à une morphologie des cristallites mal définies (poudre du polymorphe II, pastilles pressées à froid issue des polymorphes I ou II). A l'inverse, le second groupe rassemble les systèmes structurellement proches du polymorphe I avec des tailles de domaines cohérents plus grandes et des cristallites de forme bien définies (poudre du polymorphe I et céramiques moléculaires issues du polymorphe I ou II). Deux paramètres au moins semble donc gouverner la taille des domaines coopératifs et donc la coopérativité « extrinsèque » : la structure cristalline et la morphologie et/ou la taille des domaines coopératifs. Les systèmes ayant une structure cristalline correspondant, ou proche du polymorphe II avec des tailles de domaines cohérents très faibles possèdent une coopérativité intrinsèque plus élevée que les systèmes dont la structure correspond au polymorphe I avec des tailles de domaine cohérents plus élevés. Il est donc probable que les deux échelles (structurale et microstructurale) jouent un rôle sur ce type de coopérativité. On constate par exemple qu'à structure cristalline identique, les céramiques moléculaires (structure du polymorphe I) possèdent des domaines coopératifs bien plus grand que la poudre du polymorphe I, soulignant le rôle probable de la microstructure dans ce cas (**figure IV.20**). L'augmentation de coopérativité pourrait être liée ici à une meilleure communication aux interfaces indépendamment de la nature des interactions coopératives (élastiques ou thermiques). Le comportement du polymorphe II et des pastilles pressées à froid est plus difficile à interpréter. Tous ces systèmes présentent des structures cristallines proches mais pas rigoureusement identiques, et des microstructures similaires. Globalement ils présentent des tailles de domaines coopératifs bien plus grands que les poudre ou céramiques associées au polymorphe I. Les structures cristallines des polymorphes I et II étant

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

relativement proches, la principale différence pouvant expliquer ce phénomène concerne la taille des domaines cohérents qui sont, dans tous les cas bien plus petits pour ces systèmes que ceux observé pour le polymorphe I et les céramiques moléculaires correspondantes. Ainsi, des tailles de domaines cohérents très petits favoriseraient, là encore, les communications aux interfaces et augmenteraient ainsi la coopérativité « extrinsèque ». La légère réduction de cette coopérativité concernant les pastilles pressées à froid est plus difficile à expliquer, mais il n'est pas exclu que la variation, même faible, de la structure cristalline par rapport au polymorphe II soit impliquée. En résumé, la cristallinité (taille des domaines cohérents) semble être un paramètre clé lié à la coopérativité « extrinsèque », mais des mécanismes plus complexes sont vraisemblablement également impliqués.

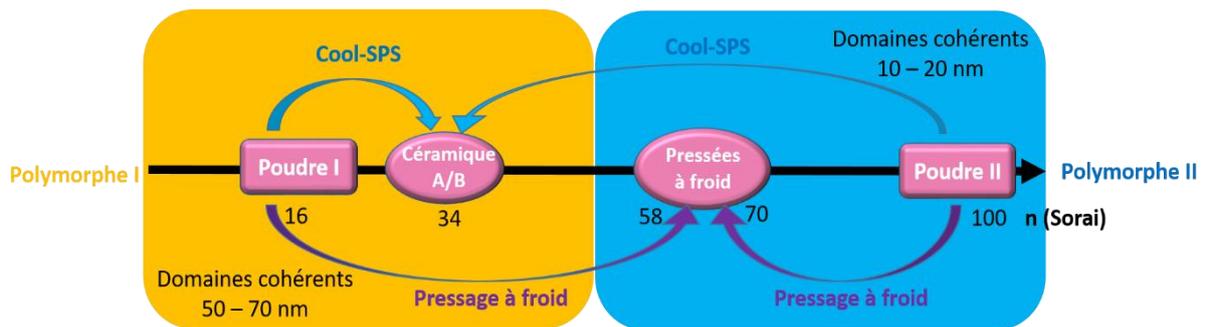


Figure IV.20: Schéma montrant la variation du nombre de Sorai en fonction des procédés appliqués sur les deux polymorphes I et II de $[Fe(Htrz)_2(trz)].BF_4$.

C Conclusion :

Comme établi au second chapitre de cette thèse, on dispose de deux polymorphes I et II du composé à conversion de spin [Fe(Htrz)₂(trz)].BF₄. Ces deux polymorphes sont caractérisés par des propriétés structurales, microstructurales, magnétiques et thermodynamiques différentes. Le traitement de ces deux poudres par différents procédés de mises en forme, essentiellement le Cool SPS et le pressage à froid, préserve la conversion de spin de chacun des deux polymorphes, comme validé par les mesures et modélisations de leurs paramètres thermodynamiques, mais modifie significativement leur comportement.

L'étude thermodynamique complète sur ces échantillons a donc permis d'ouvrir la voie vers une connaissance plus précise de l'effet de la microstructure sur les propriétés de transition de spin. Les résultats des ajustements des mesures calorimétriques par le modèle de Slichter Drickamer ont montré qu'il n'y avait pas de différence significative entre les poudres du polymorphe I et les céramiques concernant le paramètre de coopérativité Γ , qui décrit la coopérativité intrinsèque liée à la structure cristalline (coopérativité structurale). Cela n'est pas surprenant puisque les structures cristallines des céramiques correspondent toutes au même polymorphe I. Il y a donc conservation de la coopérativité intrinsèque après le frittage par Cool SPS.

Par contre l'ajustement de ces mêmes données par le modèle de Sorai et Séki a montré que **la poudre du polymorphe II présente des domaines coopératifs largement plus grands que la poudre du polymorphe I (n sorai 100 contre 16). Et les céramiques du polymorphe I (issues des poudres des polymorphe I ou II) présentent des tailles de domaines coopératifs significativement plus élevées que celles de la poudre du polymorphe I et significativement plus faibles que celles de la poudre du polymorphe II.**

Concernant l'aspect microstructural, les céramiques issues du polymorphe I possèdent des tailles de domaines cohérents cristallographiques légèrement plus faibles que les poudres correspondantes. Et les céramiques issues du polymorphe II possèdent, après la transition de phase vers le polymorphe I, des tailles de domaines cohérents significativement plus élevées que les poudres du polymorphe II.

Le résultat précédent sur la taille des domaines coopératif semble donc montrer que la coopérativité « extrinsèque » ou microstructurale augmente fortement avec la réduction de la taille des domaines cohérents cristallographiques, de façon contre-intuitive, mais qu'à microstructure équivalente la densification en céramique moléculaire conduit à une coopérativité « extrinsèque » plus importante, qui peut être due à une augmentation de la densité d'interfaces, et/ou à une amélioration de la qualité des interfaces.

Une autre hypothèse qui peut expliquer l'évolution des signatures de ces matériaux et en particulier de leur coopérativité, est **la différence de conductivité thermique** que l'on peut naturellement attendre entre des échantillons pulvérulents et des céramiques, et également entre différents polymorphes.

Ce travail est une nouvelle avancée dans l'étude multi-échelle du phénomène de transition de spin et un premier pas vers la rationalisation des relations microstructure-propriétés, on a montré l'effet des différents procédés de mises en forme sur la coopérativité de deux poudres différentes d'un même composé à conversion de spin le [Fe(Htrz)₂(trz)] (BF₄). **L'existence de composantes structurales et microstructurales à la coopérativité a également pu être établi grâce à la diversité des échantillons produits et à l'étude de leurs propriétés thermodynamiques. Cette approche présente un intérêt certain au-delà des composés à transition de spin et concerne potentiellement l'ensemble des**

matériaux moléculaires à transition de phase présentant de fortes variations structurales ou microstructurales, ou dont les propriétés fonctionnelles sont susceptibles de dépendre de ces mêmes caractéristiques structurales ou microstructurales.

Beaucoup de questions et perspectives restent à explorer dans ce contexte-là, la première serait probablement l'obtention de **données microstructurales** plus complètes, dans le but de rationaliser l'étude faite ici. Une analyse systématique de composés ayant des microstructures différentes mais contrôlées est donc nécessaire. Une deuxième perspective est d'essayer de **simuler les données thermodynamiques avec d'autres modèles comme celui de Purcell et Edward, ou avec des modèles élastiques (voire électro élastique) car ces modèles prennent en compte les interactions entre domaines pour expliquer le caractère plus ou moins abrupt des transitions ainsi que les comportements hystérétiques.** Une troisième perspective est d'évaluer les **conductivités thermiques de ces matériaux** par diffusivité laser ou autre méthode afin de donner plus d'appoint sur les hypothèses avancées dans ce chapitre. Sur ce dernier point, il est très difficile voire impossible de mesurer la conductivité thermique d'une poudre, et la disponibilité de céramiques lève ce verrou.

Et finalement une définition plus générale de la coopérativité semble indispensable, peut être parler d'une coopérativité globale qui regroupe la coopérativité « intrinsèque » (structurale) directement liée à la structure cristalline, et plutôt associée à la largeur des boucles d'hystérésis et la coopérativité « extrinsèque » (microstructurale) qui augmente fortement avec la réduction de la taille des domaines cohérents cristallographiques.

D Références bibliographiques

- [1] M. Sorai, J. Ensling, P. G.-C. Physics, and undefined 1976, "Mössbauer effect study on low-spin 1A₁⇌ high-spin 5T₂ transition in tris (2-picolyamine) iron chloride I. Dilution effect in $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$," *Elsevier*.
- [2] P. Guetlich, R. Link, and H. G. Steinhäuser, "Moessbauer-effect study of the thermally induced spin transition in tris(2-picolyamine)iron(II) chloride. Dilution effect in mixed crystals of $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($x = 0.15, 0.029, 0.0009$)," *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 9, pp. 2509–2514, Sep. 1978, doi: 10.1021/ic50187a035.
- [3] P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, and H. G. Steinhäuser, "Interpretation of high spin⇌low spin transition in iron (II) complexes. I. A phenomenological thermodynamic model," *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 8, pp. 3977–3983, Apr. 1979, doi: 10.1063/1.437952.
- [4] M. Sorai, S. S.-J. of P. and C. of Solids, and U. 1974, "Phonon coupled cooperative low-spin 1A₁high-spin 5T₂ transition in crystals," *Elsevier*, 1974.
- [5] H. Bolvin and O. Kahn, "Cooperativity and Anticooperativity in Spin Transition Compounds; Macroscopic Approach and Orbital Modelization," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 234, no. 1, pp. 275–282, Oct. 1993, doi: 10.1080/10587259308042927.
- [6] P. Guionneau, "Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 2, pp. 382–393, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3DT52520A.
- [7] J. Pavlik and J. Linares, "Microscopic models of spin crossover," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 12, pp. 1170–1178, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.05.001.
- [8] O. Kahn, "O. Kahn, Molecular Magnetism, 1993, VCH publishers:... - Google Scholar," 1993. [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=O.+Kahn%2C+Molecular+Magnetism%2C+1993%2C+VCH+publishers%3A+New+York.&btnG=. [Accessed: 29-Jan-2021].
- [9] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, Mar. 1972, doi: 10.1063/1.1677511.
- [10] P. Gütlich, A. Hauser, and H. Spiering, "Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 33, no. 20, pp. 2024–2054, Nov. 1994, doi: 10.1002/anie.199420241.
- [11] O. K.-V. Publishers and Inc.(USA), "Molecular magnetism," 1993.
- [12] R. Zimmermann and E. König, "A model for high-spin/low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 38, no. 7, pp. 779–788, Jan. 1977, doi: 10.1016/0022-3697(77)90072-5.
- [13] R. Zimmermann, "A model for high-spin/low-spin transitions with an interpretation of thermal hysteresis effects," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 44, no. 2, pp. 151–158, Jan. 1983, doi: 10.1016/0022-3697(83)90164-6.
- [14] C. N. R. RAO, "Phase transitions in spin cross-over systems," 1995, pp. 189–208.
- [15] S. Usha, R. Srinivasan, and C. N. R. Rao, "High-pressure magnetic susceptibility studies of spin-state transition in Fe(II) complexes," *Chem. Phys.*, vol. 100, no. 3, pp. 447–455, Dec. 1985, doi: 10.1016/0301-0104(85)87069-5.
- [16] J. A. Real *et al.*, "Two-step spin crossover in the new dinuclear compound $[\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2]_2\text{bpym}$, with $\text{bt} = 2,2'$ -bi-2-thiazoline and $\text{bpym} = 2,2'$ -bipyrimidine: experimental investigation and theoretical approach," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 12, pp. 4650–4658, Jun. 1992, doi: 10.1021/ja00038a031.
- [17] D. €3 Everett, "A GENERAL APPROACH TO HYSTERESIS PART 4. AN ALTERNATIVE FORMULATION OF THE DOMAIN MODEL," 1955.

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$

- [18] D. H. Everett, "A general approach to hysteresis. Part 4. An alternative formulation of the domain model," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, p. 1551, 1955, doi: 10.1039/tf9555101551.
- [19] D. H. Everett and W. I. Whitton, "A general approach to hysteresis," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 48, p. 749, 1952, doi: 10.1039/tf9524800749.
- [20] K. F. Purcell and M. P. Edwards, "Cooperativity in thermally induced intersystem crossing in solids: $Fe(phen)_2(NCR)_2$, R = BH₃, BPh₃, S, Se," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 17, pp. 2620–2625, Aug. 1984, doi: 10.1021/ic00185a016.
- [21] R. Jakobi, H. Spiering, and P. Gütllich, "Thermodynamics of the spin transition in $[Fe_xZn_{1-x}(2-pic)_3]Cl_2 \cdot EtOH$," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 2, pp. 267–275, Feb. 1992, doi: 10.1016/0022-3697(92)90055-1.
- [22] P. Ganguli, P. Guetlich, and E. W. Mueller, "Effect of metal dilution on the spin-crossover behavior in $[Fe_xM_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn)," *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 3429–3433, Sep. 1982, doi: 10.1021/ic00139a032.
- [23] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. M.-C. Physics, and undefined 1982, "The effect of the lattice expansion on high spin \rightleftharpoons low spin transitions," *Elsevier*.
- [24] H. Spiering and N. Willenbacher, "Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds. II," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, no. 50, pp. 10089–10105, Dec. 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/50/011.
- [25] H. Bolvin and O. Kahn, "Ising model for low-spin high-spin transitions in molecular compounds; within and beyond the mean-field approximation," *Chem. Phys.*, vol. 192, no. 3, pp. 295–305, Mar. 1995, doi: 10.1016/0301-0104(94)00409-4.
- [26] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, M. Nishino, and S. Miyashita, "Properties of the low-spin high-spin interface during the relaxation of spin-crossover materials, investigated through an electro-elastic model," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 19, p. 194706, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829462.
- [27] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, "Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids: Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 1, p. 014111, Jan. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.014111.
- [28] A. Bousseksou, G. Molnár, ... L. S.-C. S., and undefined 2011, "Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects," *pubs.rsc.org*.
- [29] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi, "Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 6, p. 3313, Jun. 2011, doi: 10.1039/c1cs15042a.
- [30] A. Grosjean *et al.*, "The Spin-Crossover Phenomenon at the Coherent-Domains Scale in 1D Polymeric Powders: Evidence for Structural Fatigability," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, no. 13–14, pp. 1961–1966, May 2016, doi: 10.1002/ejic.201501164.
- [31] S. Zheng, M. A. Siegler, O. Roubeau, and S. Bonnet, "Influence of Selenocyanate Ligands on the Transition Temperature and Cooperativity of bapbpy-Based Fe(II) Spin-Crossover Compounds," *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 24, pp. 13162–13173, Dec. 2014, doi: 10.1021/ic502381m.
- [32] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, "Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 5, pp. 2142–2160, Mar. 1972, doi: 10.1063/1.1677511.
- [33] M. Sorai and S. Seki, "Phonon coupled cooperative low-spin 1A₁high-spin 5T₂ transition in $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ and $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 35, no. 4, pp. 555–570, Jan. 1974, doi: 10.1016/S0022-3697(74)80010-7.
- [34] O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J. G. Haasnoot, and J. Reedijk, "Calorimetric Investigation of Triazole-Bridged Fe(II) Spin-Crossover One-Dimensional Materials: Measuring the Cooperativity," *J. Phys. Chem.*

Chapitre IV: Etude thermodynamique de la transition de spin, comparaison entre poudres et céramiques de $[Fe(Htrz)_2(trz)] (BF_4)$

B, vol. 115, no. 12, pp. 3003–3012, Mar. 2011, doi: 10.1021/jp109489g.

- [35] M. Sy and K. Boukheddaden, “Dance of Interference Patterns during the Spin Transition of a Single Crystal,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 51, pp. 28093–28107, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c08742.
- [36] D. Nieto-Castro *et al.*, “Effect of Mechanochemical Recrystallization on the Thermal Hysteresis of 1D Fe II -triazole Spin Crossover Polymers,” *Inorg. Chem.*, vol. 59, no. 12, pp. 7953–7959, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.inorgchem.9b03284.

The page features decorative blue lines in the corners. In the top right, several lines curve downwards and outwards. In the bottom left, several lines curve upwards and outwards. The central text is in a bold, italicized, dark blue font.

Conclusion et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire vise à répondre à l'objectif général de développer et caractériser **les premières céramiques moléculaires fonctionnelles à conversion de spin**. Cet objectif découle de l'obtention récente, grâce au Cool-SPS (SPS = Spark Plasma Sintering), une technique de frittage basse température haute pression, de la première **céramique moléculaire**, à l'ICMCB.

Le choix du composé s'est naturellement porté vers les complexes de la famille des polymères à transition de spin à base de ligand 1,2,4-triazole, de formule générale $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ qui possèdent des propriétés de commutation proches de la température ambiante avec hystérésis et valident un cahier des charges nécessaire au succès de ce travail exploratoire (synthèse possible en quantité importante, bonne stabilité thermique, littérature abondante, ...).

L'élaboration de ces composés sous forme de céramiques moléculaires a donc été réalisée par Cool-SPS pour palier la fragilité thermodynamique inhérente aux composés moléculaires.

Ainsi, plus de **200 céramiques moléculaires à partir du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ont pu être obtenues** avec une bonne tenue mécanique et une conservation voire une amélioration des propriétés de commutation ce qui constitue l'un des principaux faits marquants de ce travail.

Au-delà de ce résultat un certain nombre d'objectifs secondaires ont été remplis conduisant à des résultats nouveaux.

Notamment, les études structurales détaillées sur ce composé ont conduit à une clarification des différences entre les deux formes connues de ce complexe notées jusqu'alors 1a et 1b. En effet, il a été démontré au cours de ce travail que ces deux composés sont en réalité des polymorphes structuraux, qui ont alors été désigné **polymorphe I et II** afin de clarifier la nature de leur différence. Par ailleurs, alors que la **structure cristalline** du polymorphe I était déjà connue, nous avons pu proposer une hypothèse structurale du **polymorphe II** à l'aide d'un affinement préalable de la **structure du composé parent le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{PF}_6)$, également résolue pour la première fois**. Les différents modes de synthèse du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ conduisent donc à une variation polymorphique de type I ou II, avec des particules de morphologies et tailles différentes, ce qui explique la différence des comportements magnétiques et thermiques entre les deux poudres correspondant à ces deux polymorphes^[1].

Nous avons également mis en évidence que la fatigabilité structurale déjà identifiée précédemment nécessitait au moins **10 cycles thermiques avant la stabilisation des cycles d'hystérésis** ce qui est plus élevé que ce qui était admis jusqu'alors.

Enfin, parallèlement aux études de frittage, dans le but d'élaborer le diagramme de phase complet (T/P), un suivi fin de la transition de spin par diffraction des rayons X sous pression à température variable a été réalisé suite à l'obtention d'un temps de faisceau synchrotron. Ainsi, les modules d'élasticité ont été déterminés montrant que **le polymorphe II de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est plus compressible que le polymorphe I**. Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'une piezo-hystérèse, relativement large, pour les deux polymorphes et une transition sous pression plus abrupte pour le polymorphe II. **L'étude du couplage pression/température** lors de la diffraction des rayons X sur poudre sous pression a permis d'obtenir les diagrammes de phases complets (P, T) et a montré l'importance de l'ordre de l'application de ces contraintes thermodynamiques, ainsi un traitement thermique effectué sur un échantillon du polymorphe II initialement mis sous pression provoque une transition de phase vers le polymorphe I.

La **troisième partie** de ce manuscrit a donc été consacrée à l'optimisation des paramètres expérimentaux (température, pression, puissance, rampe...) afin d'obtenir des céramiques de meilleurs densités relatives à partir des deux polymorphes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Cette étude sur les céramiques moléculaires a mis en évidence **une nette différence de comportement entre les deux polymorphes testés**. Les températures et les pressions appliquées pour obtenir des céramiques denses sont plus élevées pour le polymorphe I (300°C/400MPa contre 60 MPa/200°C pour le polymorphe II), ainsi que les séquences pour l'application de la température et de la pression qui sont opposées pour ces deux polymorphes. Ces différences pourraient être liées à l'état de spin au moment de la

densification et à **la conversion du polymorphe II en céramique de polymorphe I au cours du frittage**. Il est donc évident que chaque système possède ses propres caractéristiques et même des composés chimiquement identiques ou semblables nécessitent une étude préalable afin d'optimiser leurs conditions de frittage.

La microscopie électronique à balayage ainsi que la diffraction des rayons X ont montré que **le frittage par Cool-SPS permet de moduler significativement la microstructure des céramiques obtenues, depuis la taille des domaines cohérents jusqu'à la taille des grains**, avec conservation de leurs propriétés de commutation. Cette nouvelle mise en forme a permis aussi de mesurer de nouvelles propriétés physiques des matériaux à transition de spin qui sont les propriétés diélectriques. Par ailleurs, l'efficacité et la spécificité du Cool-SPS pour l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles ont été démontrées, par des tests de pressage à froid qui ont donné des phases différentes des polymorphes I et II.

Enfin, pour avoir une compréhension plus fine des caractéristiques de la transition de spin dans les poudres et céramiques et afin de souligner les effets liés à l'élaboration sous forme de céramique, une étude comparative approfondie a été menée, dans **le chapitre IV**, entre les céramiques obtenues et les poudres dont elles étaient issues. Les résultats ont été obtenus en utilisant une seule technique d'analyse, la calorimétrie, afin de limiter les biais expérimentaux. Afin d'extraire des données chiffrées en terme de coopérativité, notamment, ces résultats ont ensuite été confrontés à deux modèles thermodynamiques simples : les modèles de Slichter-Drickamer et Sorai et Seki le premier permettant d'évaluer la coopérativité structurale du matériau macroscopiquement et le second plutôt lié à la composante microstructurale de la coopérativité. En effet le modèle de Slichter-Drickamer donne l'accès à un paramètre thermodynamique de coopérativité (Γ) ayant la dimension d'une énergie et associé aux interactions intermoléculaires donc à la structure cristalline du composé. A l'inverse, le modèle de Sorai et Seki propose d'introduire la coopérativité à l'aide d'un paramètre microstructural (n) qui représente le nombre de centres métalliques subissant la transition de spin simultanément. Ce paramètre est donc assimilable à une taille de domaine que nous avons appelé « domaine coopératif ». Les résultats des ajustements réalisés grâce aux mesures calorimétriques ont montré qu'il n'y avait pas de différence significative entre les poudres du polymorphe I et les céramiques concernant le paramètre de coopérativité Γ , ce qui n'est pas surprenant puisque les structures cristallines des céramiques correspondent toutes au polymorphe I. En revanche, des différences significatives sont observées concernant la taille des domaines coopératifs. Ces différences peuvent être résumées de cette façon :

- La poudre du polymorphe II présente des domaines coopératifs bien plus grands que la poudre du polymorphe I
- La céramique du polymorphe I (issue des poudres des polymorphe I ou II) présente des tailles de domaines coopératifs significativement plus élevées que celles de la poudre du polymorphe I et significativement plus faible que ceux de la poudre du polymorphe II.

A ce stade, il est important de ne pas confondre « domaines cohérents », liés à l'arrangement structural, et « domaines coopératifs », liés au nombre de centres métalliques subissant la transition de spin simultanément. Il est intéressant de noter que les études structurales et microstructurales précédentes avaient conclu que les tailles de domaines cohérents étaient quant à eux :

- Légèrement plus faibles pour les céramiques issues du polymorphe I que les poudres correspondantes.
- Significativement plus élevés que les poudres du polymorphe II pour les céramiques issues du polymorphe II, après la transition de phase vers le polymorphe I.

Il semble donc d'après ces résultats que, de façon contre-intuitive, la taille des domaines coopératifs augmente lorsque la taille des domaines cohérents diminue.

Ces diverses constatations nous ont amené à proposer de définir deux type de coopérativité, l'une globale, directement liée à la structure cristalline, appelée coopérativité « **intrinsèque** » et plutôt associée à la largeur des boucles d'hystérésis, et l'autre, dite coopérativité « **extrinsèque** », liée à la microstructure et plutôt associé au caractère plus ou moins abrupt de la transition sur l'une des deux branches de l'hystérèse thermique par exemple.

Le résultat précédent sur la taille des domaines coopératif semble donc montrer **que la coopérativité « extrinsèque » augmente fortement avec la réduction de la taille des domaines cohérents cristallographiques**, mais qu'à microstructure équivalente la densification en céramique moléculaire conduit à une coopérativité « extrinsèque » plus importante. Il est possible que ce comportement soit lié à une meilleure conductivité thermique au sein des céramiques, ce qui serait cohérent avec leur caractère dense et cohésif. Ce comportement pourrait également signifier que la coopérativité microstructurale dépend en premier lieu de la densité d'interfaces au sein de l'échantillon, et de leur qualité, puisque celle-ci augmente lorsque la taille des domaines cohérents diminue, c'est-à-dire lorsque la densité d'interfaces augmente.

Au final, l'efficacité et la spécificité du Cool-SPS pour l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles ont été démontrées, et **pourront ouvrir à l'avenir de nouvelles opportunités pour la densification d'autres matériaux moléculaires, et l'exploration des relations microstructure-propriétés.**

En perspective, ce travail prometteur reste toutefois à approfondir et de nombreuses caractérisations restent à prévoir comme **l'évaluation de la conductivité thermique** des échantillons qui pourrait aussi impliquer des mécanismes plus complexes.

A plus long terme, d'autres études peuvent être envisagée avec d'autres composés, notamment à structure discrète, comme la famille des composés bien connue, de formule générale **[Fe(PM-L)₂(NCX)₂]**, avec PM = N-(2'-pyridylmethylène) et L une sous partie aromatique, formant ainsi un ligand bidente de type base de Schiff. Un complexe neutre est obtenu par l'utilisation d'un anion NCX⁻ où X= S ou Se. Cette famille de composés présente des caractères de conversion de spin très variés (incomplète, graduelle, abrupte, avec hystérèse) dépendant de la nature de la partie L du ligand et/ou du polymorphe obtenu^{[2], [3]}, et à moyen terme avec des composés de la même famille que celui étudié dans ce travail. A titre d'exemple on peut présenter quelques résultats préliminaires obtenus sur le composé **[Fe(Htrz)₂(trz)](PF₆)**.

La figure suivante montre les propriétés magnétiques de ce complexe sous forme de poudre et après frittage par Cool-SPS.

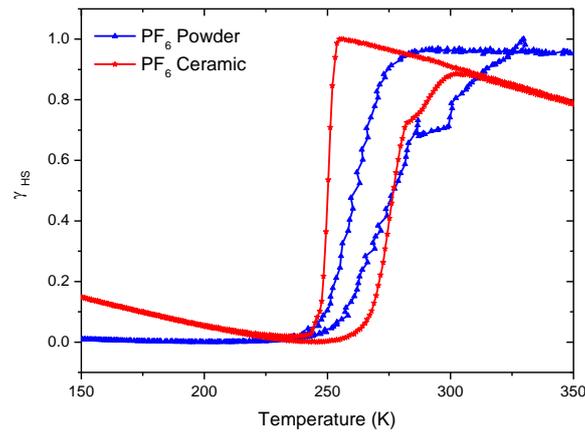


Figure 1: La superposition des troisièmes cycles, à $5K.min^{-1}$ de la poudre du $[Fe(Htrz)_2(trz)] (PF_6)$ et de sa céramique correspondante obtenues par Cool-SPS.

Cette figure montre clairement une modification significative des propriétés de conversion de spin, avec une **amélioration significative de la coopérativité globale: intrinsèque et extrinsèque**. On observe un élargissement de l'hystérèse thermique qui devient plus symétrique après frittage, et la transition devient nettement plus abrupte. Après optimisation des conditions SPS dans ce cas, une étude structurale et thermodynamique complète devrait permettre de mieux comprendre le comportement de la céramique moléculaire obtenue, et de poursuivre l'étude de la coopérativité dans ces composés.

Afin de moduler les propriétés de transition de spin, ou même combiner plusieurs propriétés physiques, l'élaboration de solutions solides est envisagée. A titre d'exemple des solutions solides basées sur une substitution anionique conduisant au complexe : $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)_{0.5}(PF_6)_{0.5}$ ont été synthétisées et converties en céramique par Cool-SPS. La figure suivante montre leurs propriétés magnétiques en comparaison avec la poudre de départ.

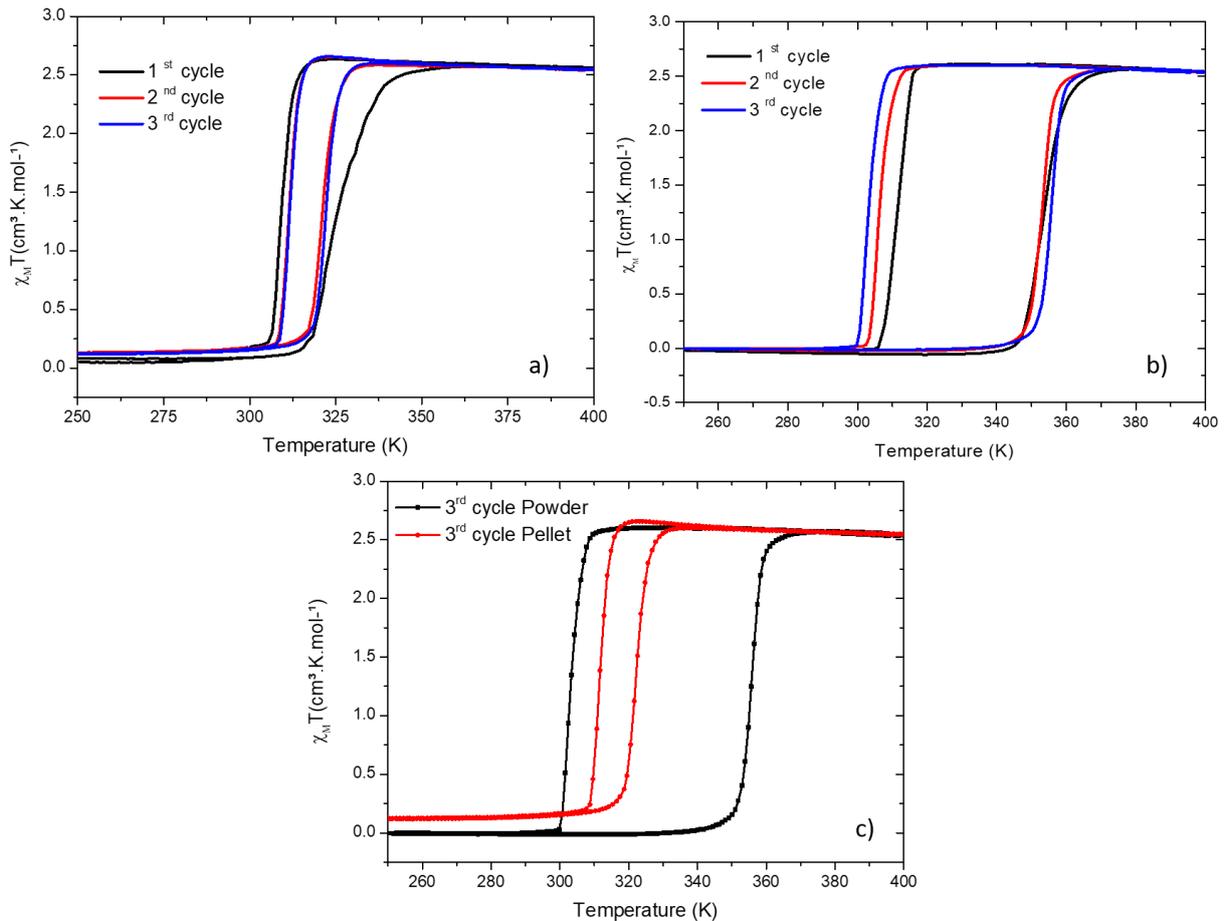


Figure 2: Suivi du produit $\chi_M T$ en fonction de la température de la poudre de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_{0.5}(\text{PF}_6)_{0.5}$ (a), de sa céramique correspondante obtenue par Cool-SPS (b) et superposition du troisième cycle thermique des deux (c), toutes les mesures sont faites par VSM à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

La **figure 2** montre un élargissement spectaculaire de l'hystérèse thermique (~ 6 fois) après le frittage de la solution solide de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)_{0.5}(\text{PF}_6)_{0.5}$ par Cool-SPS. Et les températures de transition sont décalées vers les hautes températures. Afin de comprendre brièvement l'effet du Cool-SPS sur la coopérativité de ce type de céramique moléculaire, une étude structurale, magnétique et thermodynamique (en plus de l'optimisation des conditions de frittage) sera indispensable.

Enfin, la production de céramiques composites a été envisagée, en combinant le composé titre avec un composé basé sur une substitution du Fe par un métal ne présentant pas de transition de spin. L'objectif est alors de moduler les propriétés mécaniques des céramiques pour limiter les fractures liées à la forte variation de volume liées à la transition de spin. De telles céramiques ont pu être obtenues par frittage par Cool-SPS, mais n'ont pu être complètement caractérisées dans le cadre de ces travaux (figure suivante).

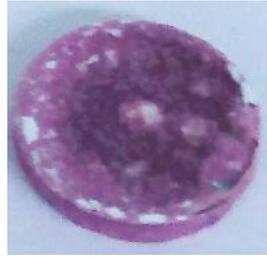


Figure 3: Photo d'une céramique moléculaire, obtenue par Cool-SPS et présentant en rose et blanc les zones correspondantes au $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et $[\text{Zn}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ respectivement.

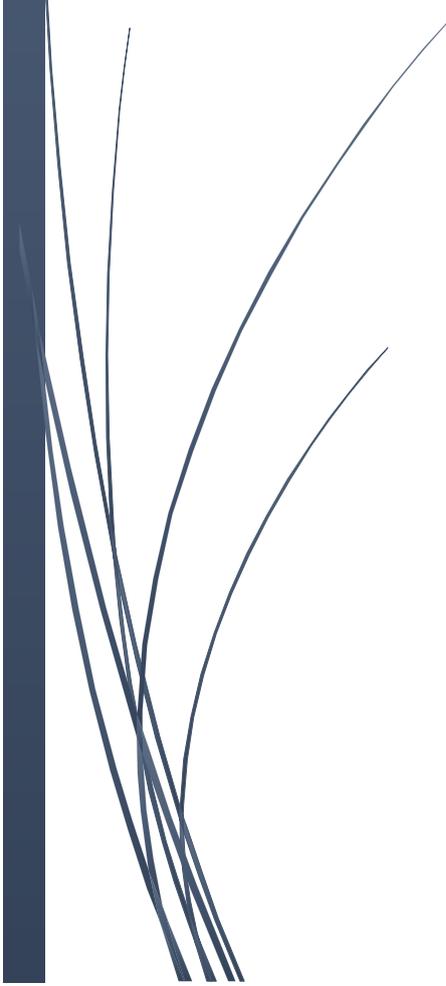
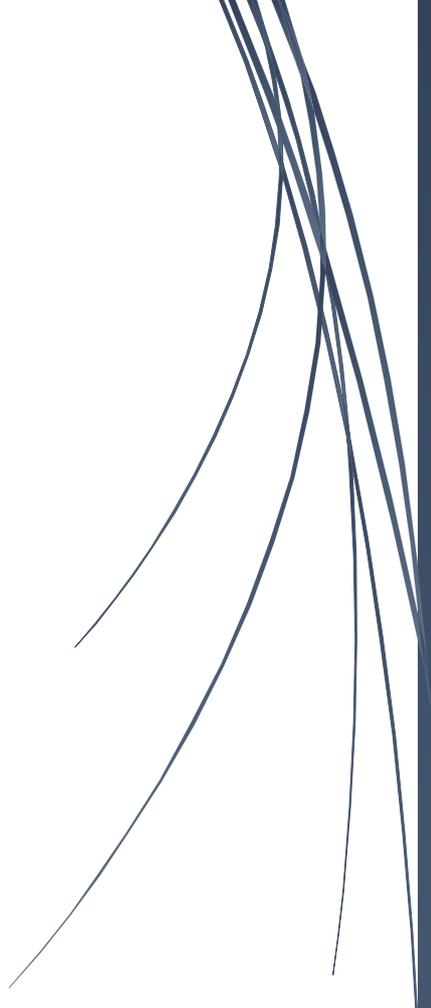
Cette figure montre une pastille composite, avec une distribution satisfaisante des zones blanches $[\text{Zn}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et roses $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$.

Là encore seuls des essais préliminaires ont été menés pour évaluer la faisabilité de cette stratégie, qu'il sera intéressant de combiner avec l'étude de solutions solides Fe/Zn. En effet cela pourrait offrir l'opportunité d'étudier et de mieux différencier les composantes structurales et microstructurales de la coopérativité dans de tels systèmes.

Ces résultats préliminaires très encourageants démontrent la richesse des composés et des comportements nouveaux accessibles grâce à la nouvelle voie ouverte par l'élaboration de céramiques moléculaires fonctionnelles. Ce domaine de recherche émergent a, au-delà des composés à transition de spin, un avenir déjà prometteur...

Références bibliographiques

- [1] M. Palluel *et al.*, "Rational direct synthesis of [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) polymorphs: temperature and concentration effects.," *Inorg. Chem. Front.*, 2021, doi: 10.1039/D1QI00482D.
- [2] P. Guionneau *et al.*, "Structural approach of the features of the spin crossover transition in iron (II) compounds," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 985–994, Jan. 1999, doi: 10.1039/a808075e.
- [3] J.-F. Létard, M. Kollmansberger, C. Carbonera, M. Marchivie, and P. Guionneau, "Structural, magnetic and photomagnetic study of the [Fe(PM–NEA)₂(NCS)₂] spin crossover complex," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 11, no. 10, pp. 1155–1165, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.crci.2008.05.009.



Annexes

Table des matières

ANNEXE 1 – Stimulus de la Conversion de spin (l'irradiation lumineuse).....	263
I. L'effet LIESST.....	263
II. L'effet SOXIESST	264
III. L'effet LD-LISC	264
IV. l'effet LD-CISSS	265
ANNEXE 2 - TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES	266
I. Spectroscopie à torche plasma	266
II. Analyses centésimales C, H, N, F	267
ANNEXE 3 - TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES	268
I. Microscopie électronique à transmission et à balayage	268
1. Microscope électronique en transmission	269
2. Microscope électronique à balayage.....	270
II. Diffraction de Rayons-X sur poudre.....	271
ANNEXE 4 - TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA TRANSITION DE SPIN	274
I. Mesures des propriétés optiques par réflectivité azote	274
II. Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre VSM	275
ANNEXE 5 - TECHNIQUES DE FRITTAGE	277
I. Frittage libre	277
1. Frittage conventionnel	277
2. Frittage microonde	277
II. Frittage sous contraintes	277
1. La compression uniaxiale en matrice	278
2. La compression isostatique à chaud.....	278
3. Le frittage flash	278
ANNEXE 6 - TECHNIQUES DE FRITTAGE BASSES TEMPÉRATURES	281
I. Différentes techniques de frittages à basse température.....	281
1. Hydrothermal Reaction Sintering (HRS) ^{[76], [77]}	281
2. Cold Sintering (CS)	282
3. Le Frittage Hydrothermal (Hydrothermal Hot Pressing (HHP))	282
4. Le reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (rHLPD).....	283
5. Le cold sintering process (CSP)	283
ANNEXE 7 - CARACTERISATIONS DIÉLECTRIQUES	285
I. Généralités	285
II. La préparation des échantillons:	285
III. Caractérisation électrique de poudre compactée de [Fe(Htrz) ₂ (trz)] (BF ₄) dans la littérature.....	287
ANNEXE 8 - MODÈLES THÉORIQUES.....	289

I. Modèles élastiques: Le modèle de Spiering	289
II. Les modèles de type Ising	290
III. Modèle électro-élastique	291
<i>Références bibliographiques</i>	293

ANNEXE 1 – Stimulus de la Conversion de spin (l'irradiation lumineuse)

I. L'effet LIESST

Ce phénomène, appelé LIESST pour « Light-Induced Excited Spin-State Trapping » a été d'abord mis en évidence en phase liquide^{[1] [2]}, ensuite il a été observé pour la première fois, à l'état solide, dans les années 80 sur le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ^[3]. A basse température, alors que le complexe est dans l'état BS, une conversion vers un état HS métastable (HS*) appelé aussi état HS photo-induit, peut être induite par une irradiation lumineuse impliquant en général une bande de transfert de charge Métal/ligand ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). A basse température, la relaxation vers l'état BS est pilotée par l'effet tunnel et la durée de vie de l'état HS* devient très longue (plusieurs jours, voire plus)^[4]. À titre d'exemple, la durée de vie, à 20K, de cet état métastable pour le complexe de $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ est supérieure à 11 jours. Afin de déterminer la limite de température à partir de laquelle la relaxation devient thermiquement activée (au-delà de cette température, la relaxation vers l'état stable BS s'effectue alors rapidement) deux approches ont été proposées. La première est basée sur la mesure de cinétiques de relaxation^{[5], [6]} afin de déterminer la zone où cette cinétique est indépendante de la température ce qui permet de définir une température limite de photo-inscription^[7] en dessous de laquelle la relaxation est dominée par l'effet tunnel. La seconde consiste à enregistrer par une mesure magnétique en fonction de la température une température à partir de laquelle l'état métastable est « effacé » efficacement. Le minimum de la fonction $\partial \chi_M T / \partial T$ obtenue correspond à la température limite appelée T(LIESST)^{[5], [6]}. Cette dernière méthode nécessite de suivre un protocole très précis car la valeur de T(LIESST) obtenue dépend des paramètres de l'expérience, notamment de la vitesse de balayage de la température. Néanmoins, moyennant le respect de ce protocole, la méthode est plus simple à mettre en place et donne des résultats rapidement. Elle est maintenant largement utilisée et a permis la comparaison de très nombreux composés^[7].

Deux ans après la découverte de l'effet LIESST, l'**effet inverse appelé reverse-LIESST** est observé sur le $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ^[8] par irradiation lumineuse dans le domaine de l'infra-rouge. Ce phénomène consiste en la photo-commutation de l'état métastable photo-induit HS* vers l'état BS stable thermodynamiquement. En dessous de la température T(LIESST) il est donc possible d'enregistrer une information par photo inscription et d'effacer cette information par l'utilisation d'une longueur d'onde différente. **L'enjeu actuel de la communauté est d'accroître la température limite de photo-inscription**^{[9], [10]} et de **rapprocher la température T(LIESST) de la température ambiante**. Par la suite, il a également été montré que l'application d'une irradiation lumineuse continue permettait d'influer sur la position de la boucle d'hystérèse thermique^[11]. Ce phénomène est appelé effet **LIPTH** (Light Perturbed Thermal Hysteresis) et il relaxe cependant dès l'arrêt du laser ce qui limite considérablement son application. Dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la famille des complexes à base de triazole. Il est à noter que le $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-chloro-3-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est le seul composé de cette famille présentant un effet LIESST^[12]. Récemment, l'équipe de Bousseksou a rapporté une photocommutation totale et réversible mesurée sur le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, et ont rapporté que le phénomène de photocommutation se produisait uniquement au voisinage des branches de l'hystérèse^[13]. Freysz et *coll ont décrit* le même phénomène de photocommutation sur les complexes Fe(II) et de ligand triazole^{[14], [15]}. Les auteurs concluent cependant que la transition de spin photo-induite provenait vraisemblablement d'un effet de chauffe provoqué par le laser et non d'un effet LIESST proprement dit.

Ce photo-magnétisme est une propriété fascinante qui ouvre la porte à une large gamme d'applications, dans le domaine de l'optoélectronique ou de la nano-photonique par exemple^{[16], [17]}.

II. L'effet SOXIESST

Collison et al ont démontré, pour la première fois, en 1997, que l'irradiation par les rayons X mous (soft X-ray) à 45 K dans le domaine spectral 700 - 730 eV induit une conversion totale de l'état bas spin vers un état haut spin métastable pour les complexes $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ ^[18], via un effet similaire à l'effet LIESST. Par analogie, il est nommé SOXIESST (Soft X-ray Induced Excited Spin State Trapping). Un inconvénient majeur de cet effet est qu'il s'accompagne parfois d'une dégradation irréversible d'une partie de l'échantillon par les rayons X, conduisant à un état bas spin thermiquement irréversible, cet effet photochimique est appelé SOXPC (*soft X-ray photochemistry*). Par suite, la transition à l'état haut spin métastable est donc guidée par la cinétique de l'effet SOXIESST beaucoup plus rapide que celle de l'effet SOXPC.

III. L'effet LD-LISC

L'effet nommé LD-LISC (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change), se base sur le fait que la conversion de spin résulte de la modification photochimique du ligand^{[19]-[22]} et est une conséquence directe de l'effet d'une modification, même faible, du champ de ligand sur l'état de spin du métal.

Les premiers résultats sur l'effet LD-LISC ont été décrits par le groupe de J. Zarembowitch, à partir des composés de type $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{X})_2]$ (où stpy = 4-styrylpyridine et X= anion, par exemple : X= NCS, NCSe, NCBPh₃)^[20]. Le mécanisme photochimique utilisé a été l'isomérisation partielle $\text{trans} \leftrightarrow \text{cis}$ du ligand sous irradiation lumineuse. Par exemple, pour le complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$, la forme *trans* subit la transition BS-HS aux alentours de 160K alors que la forme *cis* est HS sur tout le domaine de température (*Figure 1.8*)^[21]. Le domaine de température qui nous intéresse est celui qui correspond à $T < 150\text{K}$ car à ces températures-là, les deux formes du complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ n'ont pas le même état de spin. Il suffit alors d'irradier le complexe *trans* BS à la longueur d'onde $\lambda_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ pour qu'il s'isomérise et transite en complexe *cis* HS, de même en irradiant celui-ci à la longueur d'onde $\lambda_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$, il retrouvera sa forme *trans* BS^[21].

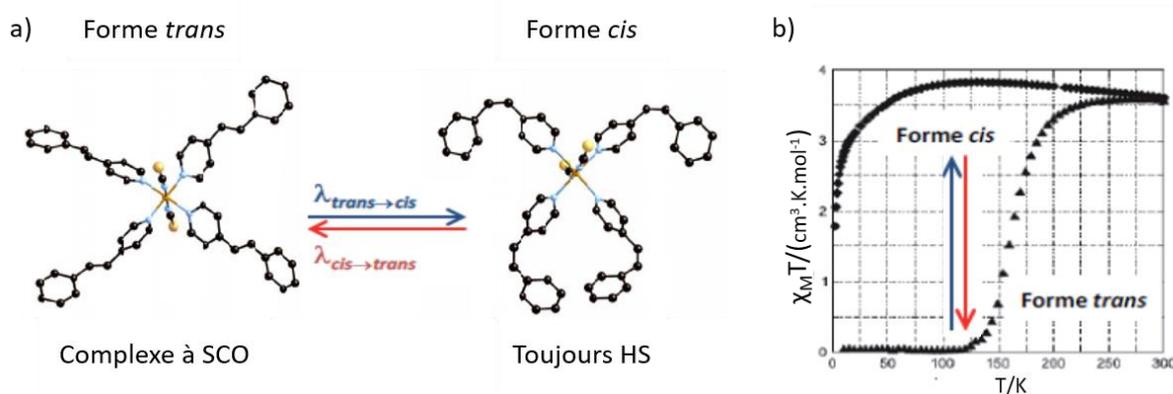


Figure 1 : a) Isomérisation *cis/trans* du ligand stpy dans le complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ b) Propriétés magnétiques des deux formes du complexe $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCSe})_2]$ en fonction de la température.

Il est important de noter que les fortes modifications structurales liées à ce phénomène peuvent conduire à une forte fatigabilité du matériau. D'autres forme d'isomérisation, comme des ouverture/fermeture de cycles^{[23], [24]} moins sujettes aux fortes modification structurales sont

probablement plus prometteuses dans le contexte de photocommutation à température ambiante qui offre de nombreuses applications potentielles dans le stockage de l'information.

IV. l'effet LD-CISSS

Généralement, lors de la transition des complexes métalliques à conversion de spin, la géométrie de leur sphère de coordination change mais leur coordinence ne change pas, bien que quelques contre-exemples aient été rapportés^{[25], [26]}. L'ion Ni (II), constitue un cas particulier pour lequel l'état de spin change avec la géométrie et, par conséquent, sa coordinence. Les espèces plan carrées, de coordinence 4, sont bas spin ($S=0$), alors que les espèces pyramidales (coordinence 5) et octaédriques (coordinence 6) sont haut spin ($S=1$). Par conséquent, pour un complexe de Ni (II) dans une géométrie plan carrée, l'addition d'un ligand de coordination induit une transition du complexe de l'état diamagnétique à l'état paramagnétique. Ce ligand supplémentaire peut être ajouté par photoréaction du ligand de coordination (approche liée à une photoisomérisation par exemple) (**figure 2**). Mais, contrairement au processus LD-LISC, l'effet LD-CISSS provoque la coordination / dissociation du ligand au niveau de l'ion métallique qui affecte fortement le champ de ligand par modification de la géométrie et par conséquent l'occupation des orbitales. Cette approche a été largement étudiée par Herges et al^{[27]-[29]} et est fortement étudiée pour les agents de contraste IRM^[30], dans ce dernier cas la lumière n'intervient pas, il s'agit de modifier la géométrie par l'apport d'un **nouveau ligand** ou par la modification chimique de celui-ci par action enzymatique par exemple.

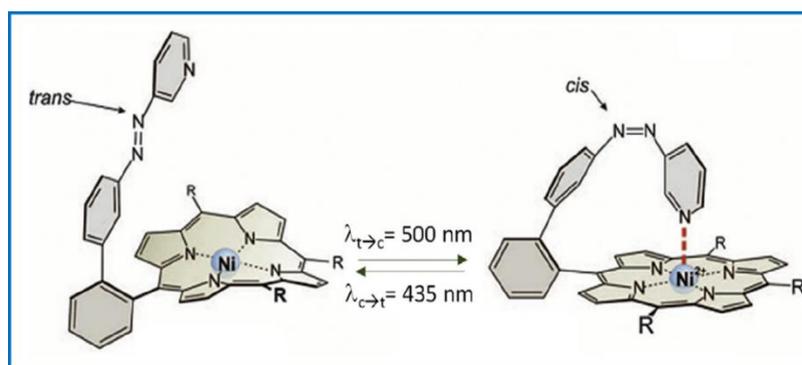


Figure 2 : Exemple du ligand porphyrine fonctionnalisé par l'azobenzène pour le processus LD-CISSS^[31].

ANNEXE 2 - TECHNIQUES D'ANALYSES CHIMIQUES

I. Spectroscopie à torche plasma

La spectroscopie à torche plasma couplée à la spectrométrie d'émission optique, appelée ICP-OES (en anglais : Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) est une technique d'analyse chimique qui permet de déterminer la composition chimique des éléments dans les échantillons à l'aide d'un plasma (quatrième état de la matière, à côté de l'état solide, liquide et gazeux) et d'un spectromètre. Le principe est simple : la solution aqueuse contenant l'échantillon est conduite par une pompe péristaltique à travers un nébuliseur dans une chambre de pulvérisation. L'aérosol produit, sous une pression d'argon de 0,7 bar, est un mélange de gaz et de gouttes. En raison de la collision entre les gouttelettes produites et les électrons de la chambre, une ionisation se produit, donnant lieu à un plasma stable extrêmement chaud, 6000 à 7000 K. Dans la zone d'induction, il peut même atteindre 10000 K. Sous l'action de cette énergie thermique très élevée, absorbée par les électrons, les composés vont se retrouver sous forme d'ions excités. Les ions excités ont une durée de vie très courte. Lorsqu'ils redescendent à leur état fondamental plus stable, l'énergie est libérée sous forme de lumière (photons). Chaque élément a son propre spectre d'émission et ainsi, les éléments présents au sein de l'échantillon sont identifiés et quantifiés. La concentration des ions étudiés sera alors déduite de la comparaison de l'intensité émise par l'échantillon à la concentration d'une gamme de solutions étalons préparées avant chaque mesure. Cette technique d'analyse est très rapide, elle permet la détection d'un grand nombre d'éléments du tableau périodique et même les isotopes d'un même élément. Cependant c'est une technique très coûteuse et nécessite des échantillons sous forme liquide^[32]. Les analyses ICP ont été réalisées sur un analyseur Varian 720-ES (*figure 3*).

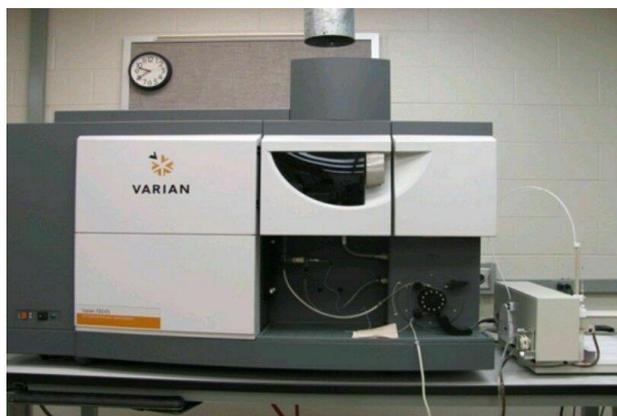


Figure 3: Photographie de l'analyseur Varian 720-ES utilisé à l'ICMCB

Cette technique permet l'analyse de 78 éléments (sauf halogènes, He, C, H, O, N).

Préparation des échantillons:

Nos composés sont sous forme de poudre, il est donc nécessaire de les transformer en une solution liquide homogène. Pour cela, 2 à 10 mg de chacun des deux lots de poudres, **notés A et B pour les poudres préparées à 80 °C et 0 °C respectivement**, sont dissous dans 2 à 3 mL d'acide chlorhydrique HCl à 37 %. Une fois la poudre bien dissoute, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 mL et complétée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à trait de jauge. 20 mL de cette solution diluée est ensuite injecté dans l'appareil de mesure. Pour nos composés fluorés de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ il est indispensable de conditionner les solutions homogènes préparées dans des piluliers en plastique à cause de la présence de fluor qui peut interagir avec les éléments en verre et par suite fausser les mesures.

II. Analyses centésimales C, H, N, F

Les analyses élémentaires C, H, N et F ont été effectuées sur un microanalyseur Thermo Fisher FlashEA 1112. Les échantillons ont été pesés sur une microbalance Mettler Toledo MX5.

Le principe des analyses élémentaires des atomes C, H, N et F repose sur l'analyse des produits de décomposition chimique des échantillons de départ. Ainsi, 1 à 2 mg d'un échantillon donné sont conditionnés minutieusement dans des capsules d'étain, puis placés dans un four fermé sous atmosphère inerte à 930 °C. L'échantillon subit une décomposition thermique par combustion favorisée par un apport en oxygène. Cette réaction exothermique élève la température à 1800 °C pendant quelques secondes. A cette température élevée, les composés organiques et inorganiques sont convertis en gaz élémentaires subissant de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction pour donner du diazote, du dioxyde de carbone, de l'eau et du dioxyde de soufre. Ces gaz sont ensuite séparés par chromatographie sur colonne, détectés par un catharomètre, puis quantifiés par intégration d'un pic résultant de la variation de la conductibilité thermique des gaz. La quantité de gaz mesurée permet de déterminer les pourcentages massiques de C, H, N et F ou S.

Préparation des échantillons:

Ces analyses élémentaires sont largement utilisées au sein de notre groupe (Molécules et Matériaux Commutables) à l'ICMCB^{[33]–[36]}. Elles ont été réalisées sur un analyseur élémentaire automatique FlashEATM1112. Les poudres sont pesées, à l'aide d'une microbalance Mettler Toledo MX5, et placés dans une capsule en étain. Les analyses chimiques permettent de déterminer la composition chimique moyenne d'un échantillon. Pour cela, le matériau doit être homogène par souci de précision des pourcentages obtenus. Il est donc nécessaire de réaliser au moins deux pesées similaires pour chaque lot de particules afin de calculer une moyenne. De même que pour l'ICP le fluor présent dans le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est susceptible de dégrader l'appareil de mesure par sa réaction avec les éléments en verre présents dans l'appareil, c'est pour cela, il faut privilégier aussi des piluliers en plastique et équiper l'appareil de mesure d'un absorbeur de fluor.

ANNEXE 3 - TECHNIQUES D'ANALYSES STRUCTURALES

I. Microscopie électronique à transmission et à balayage

La microscopie électronique est une technique de caractérisation incontournable pour les particules à transition de spin. La microscopie électronique en transmission (MET) permet de déterminer la morphologie et la taille des particules et celle à balayage (MEB) fournit des informations supplémentaires sur la morphologie et l'état de surface de ces mêmes particules. Ces deux techniques reposent sur un même principe physique qui est l'**interaction des électrons**, émis par le faisceau électronique traversant un échantillon, **avec la matière (nuages électroniques des atomes)**. Les électrons et la matière subissent deux types d'interactions: élastiques et inélastiques. Lorsque les **électrons interagissent avec le noyau d'un atome, les interactions élastiques se produisent**. Ces électrons ne perdent pas d'énergie mais leurs directions de propagation sont déviées. Tandis que lorsque **l'interaction de l'électron se fait avec les électrons des atomes les interactions inélastiques se produisent**. Les électrons perdent dans ce cas leur énergie cinétique et se produit un changement de la longueur d'onde du faisceau électronique. La **(figure 4)** représente les diverses émissions produites pour différentes épaisseurs d'échantillons (poudre ou céramiques)^{[32], [37]-[39]}.

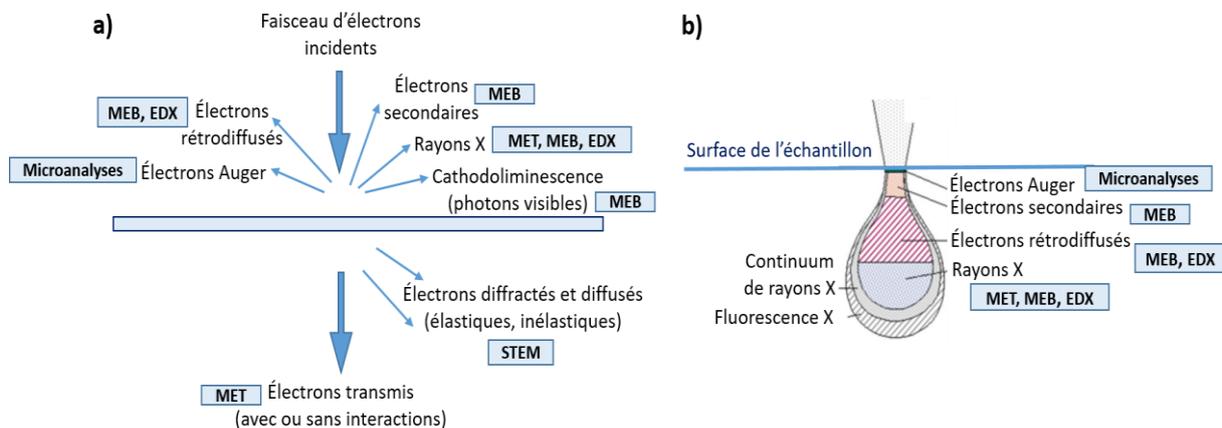


Figure 4: Interactions électrons-matière pour un échantillon mince (a) et pour un échantillon épais(b).

Dans le cadre de cette thèse, les microscopies électroniques à transmission (poudres) et à balayage (essentiellement pour les céramiques), étaient utilisés pour visualiser la morphologie et la taille des particules des différents échantillons, les comparer entre elles, mettre en évidence les effets de la température de synthèse sur la qualité cristalline des composés obtenus et bien sûr voir l'effet de frittage par Cool - SPS sur les microstructures (au niveau des grains et joints des grains) des céramiques obtenues. Par suite le but n'est pas d'entrer trop dans les détails des deux techniques de microscopies. Dans la prochaine partie, on va nous limiter à présenter rapidement le principe de chaque technique, la préparation des échantillons et les principaux résultats obtenus pour les poudres 1a et 1b. Les résultats sur les céramiques seront présentés après.

1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie très puissante où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. L'intérêt du MET est de donner, suite aux effets d'interactions entre les électrons et la matière, **une image de résolution nanométrique, fortement agrandie, d'un objet mince** (plus d'un million de fois). De nombreux ouvrages décrivent le principe du fonctionnement de ce microscope^{[38], [40]–[42]}. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir combiner l'imagerie haute résolution avec les informations de l'espace réciproque contenues dans un cliché de diffraction. De plus, il est aussi possible de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. La colonne sous vide (10^{-3} à 10^{-5} Pa) d'un microscope est constituée d'une source d'électrons, d'un accélérateur, d'un porte-échantillon, d'une série de diaphragmes, d'une chambre d'observation et d'enregistrement des clichés et d'un système de lentilles magnétiques utilisées pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui permet la transformation d'une image électronique en une image optique^{[42]–[44]}. **La microscopie électronique à transmission donne des informations sur la morphologie, la taille, la densité et/ou sur la composition de l'objet observé**, les images obtenues sont caractérisées par des différences de contraste. Par contre Le MET est un instrument très couteux et demande un entretien constant.

Préparation des échantillons:

Pour obtenir de bonnes images par MET, **l'échantillon doit être stable sous vide, mince, plat, transparent aux électrons, et relativement petit pour être placé sur la grille MET de 3 mm**. Le choix de l'éthanol s'est imposé pour préparer les échantillons à analyser à partir des deux lots de poudres A et B de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ afin d'obtenir des dispersions homogènes. Le choix du solvant pour la mise en suspension est très important car l'utilisation d'un mauvais solvant peut fausser l'interprétation sur l'homogénéité et les mesures de la taille des particules, due à l'agrégation des particules en amas ou leur précipitation. La préparation des échantillons et la collecte des images MET ont été faites avec l'aide de Nathalie Daro, qui d'après sa longue expérience avec ce type des matériaux, au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables a mis au point un protocole bien défini pour la préparation des échantillons.



Figure 5: Photographie d'une grille de microscopie électronique en transmission à base de cuivre recouverte d'un film de carbone.

0,5 à 1 mg de particules sont dispersées dans 2 mL d'éthanol puis placée dans un bain à ultrasons pendant 1 à 2 minutes pour homogénéiser la suspension et casser les agrégats. Ensuite, une goutte de la suspension est déposée sur une grille MET (grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone) et laissée sécher (**figure 5**). Le microscope utilisé est JEOL, JEM-2100, 200 kV, de 2 à 3 nanomètres de résolution. Il est équipé d'un filament de LaB6), d'une caméra spécifique de diffraction, des lentilles magnétiques, d'un écran de projection fluorescent), et d'un système de

détecteurs d'électron (STEM, EDS). Ces éléments sont placés dans un vide variant de 10^{-7} mbar pour le détecteur CDD à 10^{-10} mbar pour la source d'électrons.

Le MET apporte des informations 2D sur l'échantillon observé, afin de déterminer avec plus de précision les morphologies des particules et avoir des idées sur le relief, nous avons couplé les informations du microscope électronique en transmission avec des analyses MEB.

2. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage, appelée en anglais « Scanning Electron Microscopy » (SEM), permet l'**obtention d'images en relief de l'échantillon observé**^{[32], [45]–[48]}, elle a été découverte en 1938 par Van Ardenne et Knoll à partir d'un microscope électronique en transmission. De ce fait, il y a une grande similitude entre les éléments constituant les deux types de microscope. Le MEB est constitué d'une colonne électronique, d'un ensemble de détecteurs, d'une chambre « objet », d'un système de visualisation des images et d'un ensemble de pilotage et de contrôle informatique)^{[32], [48]}. **Il permet de visualiser des objets massiques et/ou plus ou moins volumineux** (quelques mm³) **et il utilise les électrons secondaires** émis par la surface d'un objet sous l'impact d'un faisceau d'électrons, **contrairement au MET qui utilise les électrons transmis (figure 2).**

Préparation des échantillons:

La préparation des échantillons est, là encore, une étape primordiale avant toute observation au MEB^{[45]–[48]}. Les échantillons observés doivent être conducteurs afin d'éviter les effets de charge, une étape de métallisation, permettant de déposer une couche métallique sur les échantillons non conducteurs (ce qui est le cas de nos composés à conversion de spin), est indispensable.

Pour les deux lots de **poudres** l'échantillon MEB est préparé en déposant un peu de poudre (il faut tapoter légèrement pour enlever le surplus qui pourra contaminer le microscope) sur du scotch double face en carbone préalablement positionné sur un plot en aluminium (très bon conducteur électrique et thermique, insensible aux électrons et non volatil ce qui évite que les matériaux se détachent du porte-objet et contaminent le microscope).

De même pour **les céramiques**, un morceau de pastille (surface ou fracture) est fixé par le scotch double face en carbone sur le porte échantillon en aluminium.

Afin d'éviter les phénomènes de charge nos isolants, ont été métallisés à l'or, pendant 15 secondes pour améliorer l'observation des particules et la qualité des clichés. Selon la taille et la forme du porte échantillon on peut mesurer plusieurs échantillons à la fois.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB JEOL 6360 A, de 3 à 10 nm de résolution, avec un grandissement possible de 100 à 50000 et d'une grande profondeur de champ. La tension d'accélération des électrons est de 10 à 30 kV (on a utilisé une tension de 10 KV afin de ne pas dégrader les matériaux à TS). Il est possible d'améliorer le contraste de l'image en réduisant la tension. Le courant de la sonde de balayage est de 7 A et la distance de travail (distance entre l'échantillon et la lentille objectif), noté WD, utilisé pour nos composés de taille nanométrique est de 6 mm.

II. Diffraction de Rayons-X sur poudre

Les enregistrements des diffractogrammes sur poudre ont été réalisés par E. Lebraud (ICMCB) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ($K_{\alpha 1} : \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ou une géométrie capillaire ($(K_{\alpha 1/ \alpha 2} : \lambda = 1,5418 \text{ \AA})$). Le domaine angulaire s'étend de 8° à 80° en θ avec un pas de $0,02^\circ$ et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes. Les pics de diffraction ont été dépouillés à l'aide du logiciel Fullprof.

L'affinement des diffractogrammes est réalisé à l'aide de la méthode de Rietveld ou bien par « profile matching » par la méthode de LeBail qui exploitent toute les deux la loi de Bragg pour extraire les positions des pics de diffraction à partir des paramètres de maille, et qui simulent le profil des pics de diffraction à l'aide de la fonction de Thomson-Coax-Hasting.

La loi de Bragg permet d'indexer les raies et de calculer leur position angulaire à partir des paramètres de maille. Elle traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistants :

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

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

Les paramètres de la fonction de Thomson-Cox-Hasting Pseudo-Voigt, en plus de leurs positions, sont l'intensité et la largeur des pics. L'intensité est calculée directement à partir de la structure cristalline lorsque la méthode de Rietveld est utilisée alors qu'elles sont extraites du diagramme expérimental lorsque la méthode de LeBail est utilisée. La connaissance de la structure cristalline n'est donc pas nécessaire par la méthode de LeBail. En conséquence, seule la méthode de Rietveld permet un affinement structural. La largeur des pics est simulée à partir de la taille moyenne des domaines cohérents et du taux de microdéformation tout deux extraits en première approximation de la loi de Scherrer.

La loi de Scherrer traduit le fait que ce n'est pas un domaine ponctuel qui diffracte mais un domaine cohérent de taille L , le pic obtenu n'est donc pas un pic de Dirac à un angle précis, mais un pic de la largeur intégrale β centré en θ . La *largeur intégrale* est la largeur du rectangle de même hauteur et de même surface que le pic considéré, elle est reliée au taille de domaines cohérents L suivant la relation :

$$\beta \text{ (rad)} = \lambda / \langle L \rangle \cdot \cos\theta$$

La *taille des domaine cohérent* L ne doit pas être confondue avec la taille des particules de la poudre, c'est le volume du monocristal qui autorise l'obtention d'interférences constructives. Une particule peut contenir un ou plusieurs domaines. $\langle L \rangle$ est la valeur moyenne de la taille apparente des domaines cohérents. Si cette particule est assimilée à une sphère, alors le diamètre de la sphère est :

$$D = 4 \langle L \rangle / 3$$

En utilisant l'approximation des élargissements essentiellement Lorentzien des pics lorsque la taille apparente moyenne d'un domaine cohérent $\langle L \rangle$ est alors donnée par la loi de Scherrer :

$$\langle L \rangle = \lambda / \beta_L \cdot \cos\theta$$

Où β_L est la composante lorentzienne de la largeur intégrale (la largeur intégrale est la surface nette d'un pic divisée par sa hauteur nette ou en d'autres termes la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic).

Lorsque les données le permettent, l'élargissement des raies peut être simulé en introduisant une modulation liée à la direction de diffraction par la méthode des harmoniques sphériques par exemple. Dans ce cas la taille des domaines cohérents obtenus dépend des directions de la maille cristalline et une description anisotrope des tailles de domaines cohérents est obtenue donnant accès à la morphologie des cristallites. Cette méthode est bien adaptée aux matériaux ayant une croissance cristalline le long d'une direction privilégiée.

Le taux de microdéformation (ou microcontraintes) contribue également à l'élargissement des pics de diffraction. Cette contribution peut être séparé de l'effet lié aux tailles de domaines cohérents car il se manifeste surtout pour des valeurs élevées de l'angle de diffraction. Ce paramètre sera donc difficile à évaluer sur des systèmes ayant un pouvoir de diffraction limité au grand angles, ce qui est courant pour les composés moléculaires.

En utilisant l'approximation des élargissements essentiellement Gaussien des pics lorsque la valeur moyenne des micro-contraintes $\langle \epsilon \rangle$ augmente, $\langle \epsilon \rangle$ est alors donnée par :

$$\langle \epsilon \rangle = \beta_g / 4 \cdot \tan\theta$$

Où β_g est la composante gaussienne de la largeur intégrale.

Préparation des échantillons et résultats obtenus:

Quelques dizaines de milligrammes des poudres sont placées sur un porte-échantillon en silicium. La poudre est répartie de façon homogène sur le fond du porte échantillon, jusqu'à obtenir une surface parfaitement plane alignée sur la surface du porte-échantillon. Cette opération, même réalisée de façon minutieuse, ne permet pas, dans certain cas, d'éviter complètement la présence d'orientation préférentielle des cristallites. Tous les échantillons de DRX ont été préparés suivant le même protocole permettant ainsi une comparaison plus simple. Les enregistrements des diffractogrammes sur les deux lots de poudre A et B, ainsi que sur les céramiques ont été réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Source de rayons X : Cu-K α 1, monochromateur : Ge (111), Détecteur : X'Celerator), sur un domaine angulaire de 5° à 50° (2 θ) avec une vitesse de scan de 1,2° par heure. Les diffractogrammes ainsi obtenus ont, ensuite, être affinés selon la méthode Rietveld^[49] en utilisant les logiciels Jana2006^{[50]-[53]} et Fullprof^[54]. L'affinement Rietveld permet d'avoir des informations sur la structure à travers la position et l'intensité des pics de Bragg (paramètres de maille et positions atomiques) mais aussi sur la microstructure à travers le profil des raies, notamment l'élargissement des pics. Ces derniers sont traités en retirant préalablement la contribution instrumentale de l'élargissement des pics. Les paramètres de maille ainsi que le facteur d'échelle ont été affinés. L'affinement du profil des raies a été fait en utilisant une équation de type Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt^[55], les positions des atomes ont été affinés à l'aide de blocs rigides (ligand triazoles d'une part et anion BF₄⁻ d'autre part) et la ligne de base a été modélisée à l'aide d'un polynôme de Chebyshev à six coefficients. L'hypothèse couramment admise en résolution structurale sur poudre pour traiter l'élargissement des

pics de Bragg est que **la taille des domaines cristallins contribue uniquement à un élargissement de la partie lorentzienne des pics** et que **les micro-contraintes structurales contribuent uniquement à un élargissement de la partie gaussienne des pics** modélisés par une fonction de type pseudo-Voigt. L'élargissement lorentzien a également été affiné de manière anisotrope afin d'extraire une contribution anisotrope des tailles de domaine cohérents suivant les directions cristallines.

ANNEXE 4 - TECHNIQUES D'ANALYSES DE LA TRANSITION DE SPIN

I. Mesures des propriétés optiques par réflectivité azote

La réflectivité d'azote (RN2) permet de suivre les propriétés de thermochromisme^{[56]-[58]} des composés présentant une transition de spin supérieure à la température ambiante, ce qui est le cas de nos deux poudres de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ 1a et 1b. D'autres composés transitant à des températures inférieures à la température ambiante sont mesurés par réflectivité hélium (RHe). La réflectivité d'azote (RN2) est une technique qui permet de déterminer la transition de spin d'un matériau par mesure de son changement de couleur avec la température, elle est basée sur la différence d'absorption entre ses deux états haut et bas spin permettant ainsi de mesurer **l'intensité lumineuse réfléchie sur la surface d'un échantillon** sur une large gamme de température allant de 100 K à 400 K. **Elle est donc une technique de mesure qualitative apportant des données supplémentaires et complémentaires aux analyses de volume réalisées par VSM.** La **(figure 6)** est un schéma représentatif de l'appareil de réflectivité azote utilisée à l'ICMCB. L'appareil est composé d'un cryostat où est insérée une canne au bout de laquelle est positionné l'échantillon, de deux pompes, d'une lampe halogène de 100 W de chez LOT-ORIEL qui envoie la lumière à travers une fibre optique multibrins dont le bout se positionne au-dessus de l'échantillon à analyser, cette fibre est insérée dans la canne, d'un contrôleur de température, d'un multimètre et d'un photomultiplicateur qui mesure la lumière réfléchie par l'échantillon. Seule la réflectivité totale est obtenue. Le signal reçu est sondé à un gradient de température de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La température est ajustée par deux pôles de résistance via un système cryogénique à l'azote liquide.

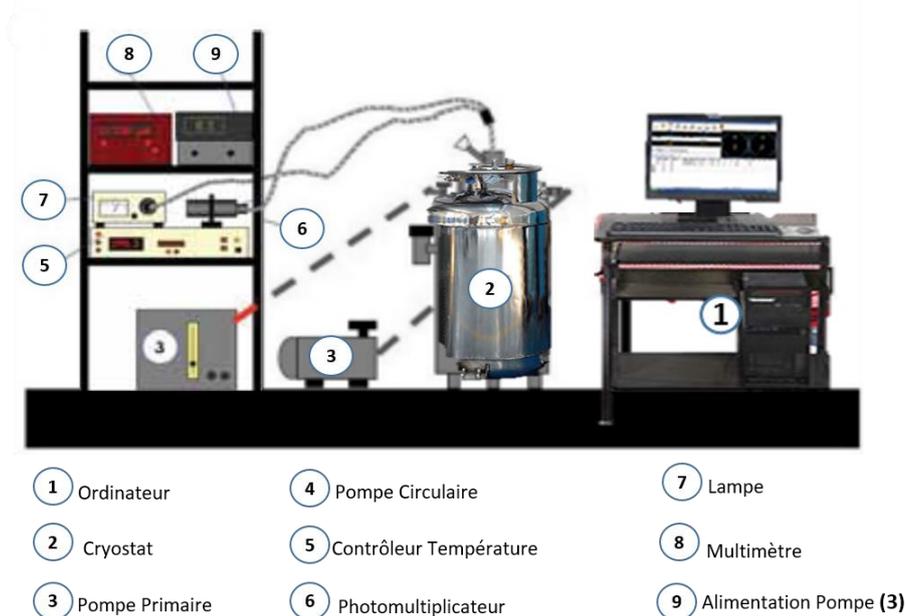


Figure 6: Schéma de la réflectivité azote utilisée à l'ICMCB^[57].

La réflectivité est une technique incontournable pour la caractérisation des matériaux à TS présentant un thermochromisme, ses mesures sont rapides et très faciles d'accès.

II. Mesures des propriétés magnétiques par magnétomètre VSM

Les propriétés magnétiques ont été mesurées grâce à un Magnétomètre à Echantillon Vibrant (VSM) MicroSense EZ7 (**figure 7**). Cet appareil permet de déterminer en fonction du champ appliqué les propriétés magnétiques des **échantillons de tout type comme des poudres, des céramiques, des couches minces, du verre ou des liquides**. 5 à 10 mg de chacune des deux poudres 1a et 1b sont pesés par une balance de précision et scellés dans des capsules en étain. Les capsules cylindriques obtenues sont fixées, par du scotch double face, sur l'extrémité d'une tige en quartz, l'échantillon est placé ensuite dans une nacelle en or, entre deux électro-aimants et la réponse magnétique est suivie en fonction de la température. Le moment EMU mesuré permet d'accéder à la courbe d'évolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température. L'équation est la suivante:

$$\chi_{MT} = \frac{EMU \times T \times M_W}{H \times m}$$

Avec EMU: le moment magnétique, T: la température (K), M_W : la masse molaire de l'échantillon (g/mol), H: le champ magnétique (Oe) et m: la masse de l'échantillon (g).

La valeur de χ_{MT} est donc une fonction de la température $\chi_{MT}=f(T)$ mais elle dépend également de la masse molaire et de la masse de l'échantillon. C'est la raison pour laquelle **le composé à mesurer doit être homogène** (pesées très précises) **pour ne pas fausser les mesures** et il faut réaliser **les analyses chimiques avant les mesures magnétiques pour connaître** la composition chimique exacte du matériau et donc **sa masse molaire**, utilisée lors des calculs de χ_{MT} . La pesée a également son importance car elle participe au calcul pour la réalisation de la courbe de magnétisme. Dans le cadre de notre étude, on soustrait systématiquement les contributions diamagnétiques de la tige en quartz et de la capsule en étain de la magnétisation totale obtenue. Ceci a été volontairement omis pour l'ensemble des lots de particules mesurés. Notons également que les particules à TS mesurées au VSM sont dans un environnement sous hélium.

Les mesures de moments magnétiques se font donc en fonction : du champ, de l'angle, de la température, du temps.

- Champ max : 1.8 Teslas (dans notre cas il était fixé toujours à 1.5 Teslas).
- Plage de température : 90 K – 1000 K (mesures faites entre 300 K et 420 K).
- 90 K avec refroidissement par azote liquide.
- 300 K à 1000 K avec four et gaz contrôlé.
- Mesure en fonction de l'angle de rotation ($H \perp$ rotation)
- Mesures sous irradiation en implémentation
- Sensibilité de l'appareil est 10^{-5} emu.



Figure 7: Magnétomètre à échantillon vibrant MICROSENSE EZ-7 : console électronique et ordinateur de contrôle (à gauche), électroaimant (à droite) présent au sein du groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'ICMCB.

L'intérêt de cette méthode est la rapidité de mesure et la suppression des dérives parasites par une détection synchrone.

ANNEXE 5 - TECHNIQUES DE FRITTAGE

I. Frittage libre

1. Frittage conventionnel

Le **frittage conventionnel** est la technique de frittage la plus simple et la plus employée depuis toujours, pour élaborer, à la fois, des céramiques traditionnelles ou des céramiques techniques. Il consiste généralement à utiliser des fours électriques permettant d'atteindre des **températures très élevées, jusqu'à « 2000°C** selon le matériau, ainsi que de contrôler l'atmosphère du frittage. Le **chauffage s'effectue majoritairement par rayonnement et par convection**, donc des gradients de température peuvent exister entre la surface et le volume de l'échantillon^{[59][60]}.

Par suite, c'est une technique énergivore car la densification repose sur les mécanismes de diffusion en volume activés à **haute température et dont la cinétique reste relativement lente**.

2. Frittage microonde

Le frittage par micro-ondes connaît un grand essor depuis les années 1980. Il se fait dans des fours microondes qui peuvent atteindre des températures allant jusqu'à 2000°C avec un contrôle de l'atmosphère de frittage. L'interaction entre les ondes électromagnétiques (souvent de 945MHz ou 2,45GHz) et l'échantillon permet un chauffage volumique de celui-ci par la conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique^[61].

Trois cas se présentent selon le type du matériau :

- a) Chauffage direct si l'objet est absorbant, ce qui permet de s'affranchir des gradients de température souvent rencontrés en frittage conventionnel.
- b) Chauffage indirect si le matériau est isolant, dans ce cas, le chauffage se fait via un suscepteur (matériau avec une grande capacité d'absorption des micro-ondes, comme le carbure de silicium, par exemple) qui restitue l'énergie microonde par un rayonnement infrarouge. Des gradients thermiques peuvent ainsi être induits et entraîner des hétérogénéités microstructurales.
- c) Chauffage hybride dans le cas des matériaux mixtes qui peuvent absorber les micro-ondes à partir d'une certaine température.

Cette technique présente de nombreux avantages par rapport au frittage conventionnel, elle permet d'amplifier les mécanismes de diffusion, de réduire la consommation d'énergie^[62] et de réduire les temps de frittage. De plus, suite à un bon contrôle microstructural, les matériaux frittés avec cette technique ont de meilleures caractéristiques (taille de grain, ténacité...)^[63] par rapport à ceux obtenus par frittage conventionnel^[61].

II. Frittage sous contraintes

Malheureusement, la densification de certains matériaux par le frittage libre est difficile en raison de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains ou encore des faibles cinétiques de diffusion. D'où l'apparition de nombreux procédés qui impliquent l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique dans le but d'accélérer ces cinétiques, de limiter la croissance granulaire et de permettre le frittage de céramiques réfractaires avec des taux de densification supérieurs à 99 %^{[64][65]–[67]}. Ce qui a pour conséquence de limiter forcément la température de frittage. Il existe deux grands modes de compression pour le frittage sous charge:

1. La compression uniaxiale en matrice

La compression uniaxiale en matrice, où la pression est appliquée par deux pistons (**figure 8.a**) dans un moule, dont le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) fait partie. Le HP est une technique de frittage où le matériau est placé dans une enceinte (le moule et les pistons généralement en graphite, mais éventuellement en diborure de titane ou en alumine^[68]) et chauffé à des températures inférieures à **2500°C sous pression uniaxiale** allant de 10 à 50MPa. Il a été montré que le frittage sous vide ou l'ajout des additifs peuvent améliorer la densification des matériaux en hot pressing^[69].

2. La compression isostatique à chaud

La compression isostatique à chaud (HIP, Hot Isostatic Pressing), fait intervenir un gaz à très haute pression pour appliquer, de manière isotrope, une pression uniforme sur toutes les surfaces extérieures de l'échantillon à densifier (**figure 8.b**). L'échantillon cru est placé dans une enceinte de confinement, par augmentation de la température (jusqu'à 2000°C), la pression augmente elle aussi (entre 20 et 200MPa) et est transmise de façon homogène sur tout l'échantillon par l'intermédiaire d'un gaz inerte, généralement de l'argon ce qui permet d'obtenir des matériaux bien densifiés avec des propriétés physiques améliorées^[69].

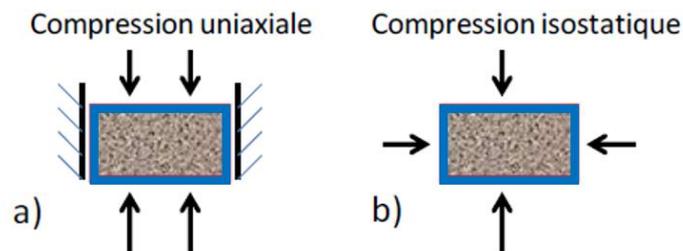


Figure 8: Représentation des sollicitations en compression: **a)** Uniaxiale **b)** Isostatique.

Pour des procédés tels que le HP ou l'HIP, les cycles de frittage sont de quelques heures.

3. Le frittage flash

Récemment, l'utilisation d'un courant ou d'un champ électrique dans le but d'activer le processus de frittage a connu un grand essor.

Bloxam, en 1906, a déposé les premiers brevets sur l'utilisation d'un courant pour fritter une poudre, par chauffage d'un cru de tungstène ou molybdène, sous vide, sans application de pression^[70]. Ensuite, de nombreuses techniques basées sur l'utilisation du courant ont été développées. En 1913, Weintraub^[71] ajoute un chargement mécanique uniaxial quasi-statique au chauffage résistif, ce qui a permis d'améliorer le frittage des poudres conductrices comme celles des carbures et des nitrures ou bien encore celui de métaux réfractaires. Jusqu'en 1966, où le concept du frittage à arc^{[72], [73]} (spark sintering) a été élaboré par Inoue, ce frittage utilise le courant continu pulsé afin d'optimiser la décharge de courant entre les particules, ce qui a augmenté considérablement la densification du matériau final grâce à la combinaison du chauffage résistif et de la pression. Les modifications

successives de cette nouvelle technologie de frittage, depuis le brevet d'Inoue, ont conduit à de multiples procédés rassemblés sous le terme générique d'ECAS (Electric Current Assisted Sintering). L'ECAS consiste ainsi à combiner les effets d'une contrainte mécanique et d'un courant électrique pour densifier des matériaux mis en jeu (**figure 9**). Ces deux paramètres peuvent être constants ou variants tout au long de l'expérience.

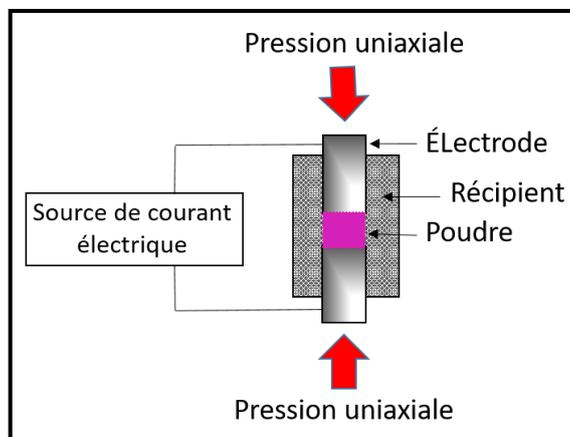


Figure 9: Schéma de principe d'un procédé de type ECAS.

Dans la littérature, selon les auteurs les procédés ECAS peuvent être classés en diverses catégories. Dans ce qui suit, nous avons choisi de présenter la classification proposée, en 2009, par Orrù et al.^[74] et qui sépare les procédés ECAS en deux catégories :

✚ Les procédés de frittage par décharge électrique (EDS pour Electric Discharge Sintering):

Comme son nom l'indique, le frittage EDS **utilise l'énergie électrique stockée dans un condensateur**, appliquée soudainement à l'échantillon et délivrée sur **un temps très court** de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} s, en un ou quelques **pulses de forte puissance, générant un champ électromagnétique de forte intensité**.

✚ Les procédés de frittage résistif (RS pour Resistance Sintering):

C'est la famille des procédés la plus répandue (environ 95% des procédés utilisés actuellement appartiennent à la famille RS^[74]). Pour ce type de frittage, le courant imposé peut-être de différentes natures (continu, alternatif, pulsé, pulsé + continu...) et il est **délivré sur un temps compris entre une seconde et plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes**.

Selon la nature du courant imposé, les procédés de la famille RS sont d'une grande diversité. Cependant, les multiples dénominations correspondent la plupart du temps à un procédé équivalent. Comme par exemple les procédé **SPS** (Spark Plasma Sintering) et **PECS** (Pulsed Electric Current Sintering), qui sont les dénominations les plus utilisées dans la littérature (**figure 10. (a)**). Ces deux techniques imposent **un courant continu pulsé pur (pulsed DC), sans composante continue ajoutée**, et constituent la configuration la plus répandue (environ 55% des cas rencontrés) (**figure 10. (b)**)^[74], les autres configurations comme l'utilisation de courant continu seul ou de courant alternatif sont beaucoup plus rares.

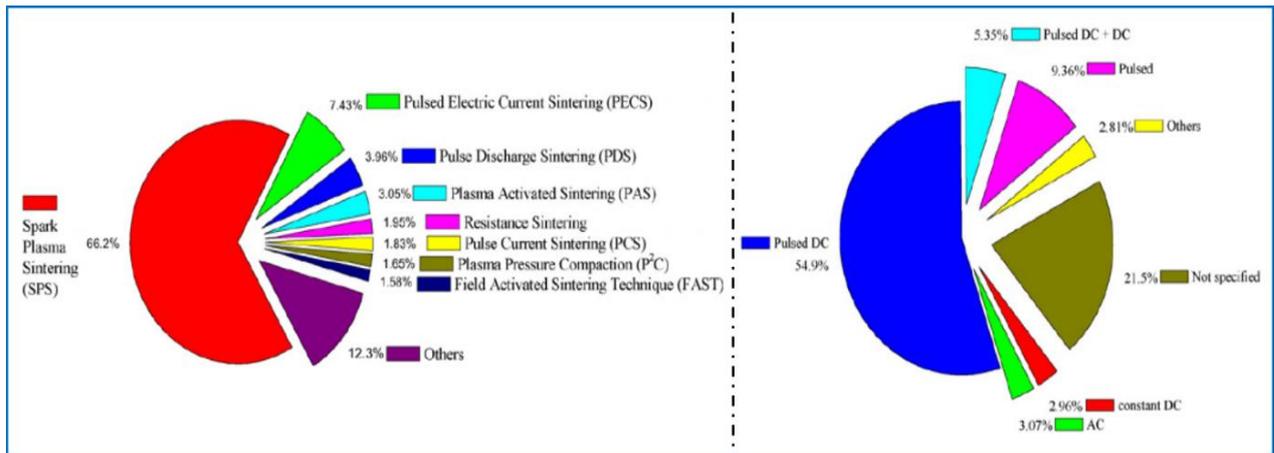


Figure 10. (a): Dénominations des procédés de la famille RS dans la littérature, **(b):** Distribution des types de courants utilisés dans la famille RS^[74]

Dans la suite de ce document, nous présenterons la technique du Spark Plasma Sintering (SPS) qui est la plus répandue et qui fait l'objet de la présente étude.

ANNEXE 6 - TECHNIQUES DE FRITTAGE BASSES TEMPÉRATURES

I. Différentes techniques de frittages à basse température

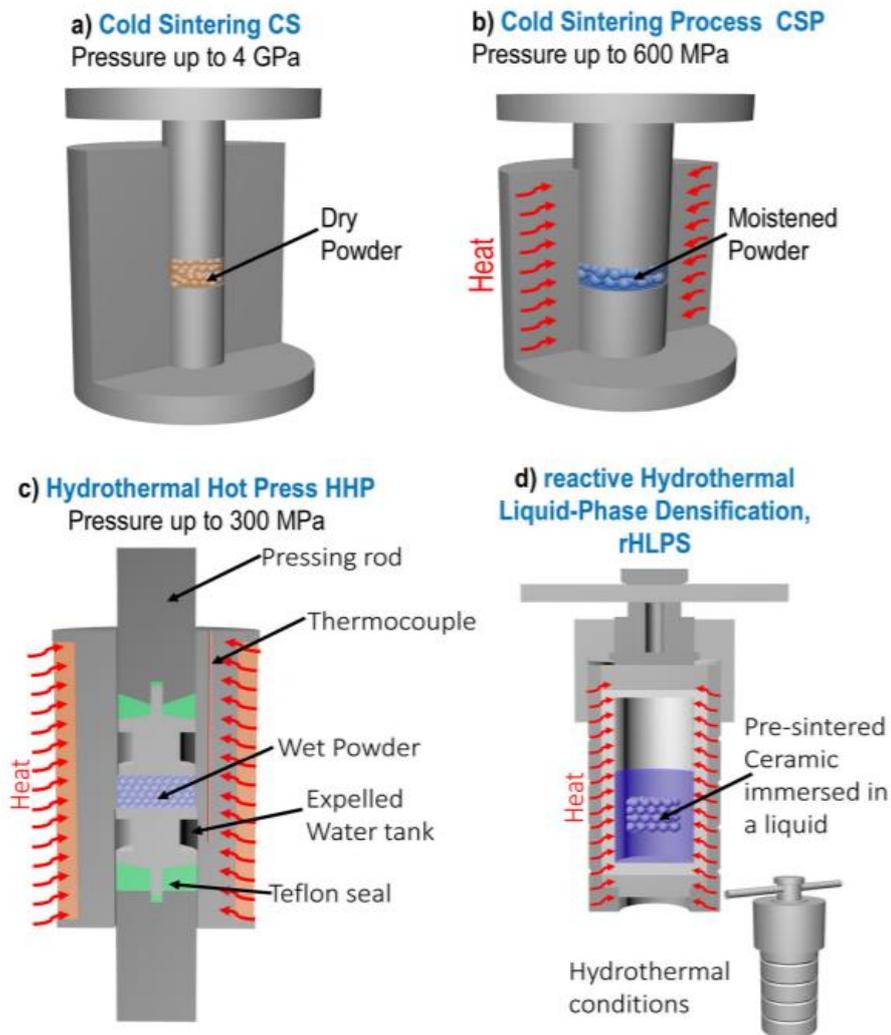


Figure 11: Dispositifs expérimentaux des techniques de frittage à basse température (a) CS, (b) CSP, (c) HHP et (d), rHLPS^[75]

1. Hydrothermal Reaction Sintering (HRS)^{[76], [77]}

Cette technique utilise comme matériau de départ, une poudre métallique pré-compactée, oxydée par l'eau supercritique comme solvant et chauffée dans une capsule en platine (perméable à l'hydrogène généré). La pression auto-générée par la capsule peut atteindre 100 MPa avec des températures s'approchant de 1000°C cette température restant bien en dessous des températures de frittage conventionnel pour les systèmes étudiés). En raison de la configuration expérimentale complexe et de la très petite taille des échantillons, cette technique n'a trouvé aucune application. Mais elle pourrait être reconsidéré dans l'avenir parmi les techniques de frittage utilisant l'eau supercritique comme agent de frittage.

2. Cold Sintering (CS)

La **(figure III.10. a)** représente la technique appelée Cold Sintering (CS) ou **pressage à froid**, cette technique a été décrite pour la première fois en 1976^[78]; Ainsi, **une poudre sèche** est placée dans un moule de diamètre variant entre 5 à 20 mm. Le frittage se fait **à température ambiante**, sans chauffage et **sous une pression uniaxiale entre 0.5 et 4 GPa**. Le principal avantage de cette technique est qu'elle évite la croissance granulaire et la dégradation thermique dans les matériaux métastables et nanostructurés^[79]. Le frittage se fait par déformation plastique des particules ductiles et les céramiques qui en résultent ont une densité relative très proche de la densité théorique.

3. Le Frittage Hydrothermal (Hydrothermal Hot Pressing (HHP))

Une autre approche pour la consolidation des poudres en **conditions hydrothermales** a été introduite en 1972 par D.M. Roy et al et cela pour la préparation de ciments sans porosité et présentant d'excellentes propriétés mécaniques^[80]. Dans les années 80 (1984), Yamasaki et Yanagisawa nomment le procédé « hydrothermal hot pressing » HHP et l'étendent aux oxydes et aux métaux^[81].

Cette technique représentée par la **(figure III.10. c)** utilise l'eau comme intermédiaire de frittage, ce qui limite la température du procédé à 375°C et par suite **la pression uniaxiale** maximale appliquée est d'environ 200 MPa afin de ne pas dépasser le point critique de l'eau, (dans un état critique, l'eau devient apolaire et dans ce cas-là aucune dissolution des espèces ioniques ne peut être obtenue). L'originalité de ce système réside dans l'espace de retrait d'eau. Ainsi, l'eau améliore d'abord le frittage par diffusion, mais elle est évacuée à la fin du traitement, pour que l'échantillon reste pur et sec. L'environnement scellé du traitement hydrothermal a un effet à la fois sur la croissance cristalline et la cinétique de densification. Différents matériaux ont été frittés par cette technique comme la silice^[82], l'oxyde de titane^[83], le carbonate de calcium^[84], l'hydroxyapatite^[85], de densités relatives qui varient entre 70 et 98%.

La limite souvent évoquée pour cette technique est qu'elle ne permet pas toujours d'atteindre des densités relatives élevées; et seuls des matériaux à forme simple peuvent être obtenus étant donné que les développements en cours se font avec des enceintes cylindriques.

Un peu plus tard, un dispositif de **frittage Hydro-Solvothermal (HSS)**, a été développé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, et illustré par quelques expériences de faisabilité sur des matériaux modèles micrométriques ainsi que sur des nanoparticules de silice^[86]. Par la suite, l'effet des différents paramètres de frittage sur la densification finale d'un matériau modèle, la silice nanométrique (température, pression, durée de palier, rampe de montée en température, quantité de solvant, utilisation d'un co-solvant ou d'un agent minéralisateur) ont été étudiés^[87]. Il a été montré que les effets mécano-chimiques à l'origine du fluage par dissolution sous contrainte sont assistés avec synergie par des effets chimiques de type polycondensation. Il a aussi été montré que l'eau joue un rôle crucial dans le frittage hydrothermal du quartz α à basse température^{[86], [88]}.

4. *Le reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification (rHLPD)*

Le « reactive Hydrothermal Liquid Phase densification » (rHLPD) est un procédé de densification basé sur des principes de réactions hydrothermales, d'infiltration, de cristallisation et de frittage en phase solide^{[89]–[91]}. **Un pré-compaction ou cuisson de l'échantillon est indispensable.** Dans le rHLPD, il n'y a pas d'application de pression externe qui aide à la densification, de sorte que les centres des particules ne se rapprochent pas. Il s'agit alors de la formation d'un composé cible, dans les conditions hydrothermales, dans les pores de l'échantillon pré-compacté, ce qui entraîne la densification.

Ce procédé a été développé et breveté par Riman de l'Université de Rutgers, en 2012^[91], et il est actuellement utilisé à l'échelle industrielle pour l'élaboration des composites et de monolithes avec des densités relatives qui varient entre 70 et 90% à basse température (<300°C - 400°C). Le procédé met en jeu des réactions hydrothermales, **sans application de pression uniaxiale externe.** Ces conditions hydrothermales peuvent également être utilisées dans le but de fermer la porosité ouverte des matériaux déjà frittés.

5. *Le cold sintering process (CSP)*

Le procédé de frittage à froid (cold sintering process) (CSP) est un procédé de **frittage sous contrainte** qui se distingue des autres techniques de frittage par la présence d'une phase liquide transitoire dans la poudre destinée au frittage, qui va contribuer au transport de matière au cours de la densification. Le dispositif n'est pas totalement étanche, ce qui permet à l'eau d'être évacuée pendant le frittage, et fait du CSP une méthode reposant sur la cinétique (couplage entre dissolution-reprécipitation et évaporation de l'eau). Cette technique a été très récemment développée à l'Université d'Etat de Pennsylvanie dans le groupe du Pr Clive A. Randall. Selon lui, ce procédé est inspiré du frittage hydrothermal (HHP) avec absence de joint en Téflon^[92].

Cette technique permet de densifier des matériaux à basse température (entre 25-350 °C), avec des temps de palier limités (1 à 180 min), sous une pression qui varie entre 50 et 500 MPa, avec une quantité de solvant entre 1 et 30 %^{masse}. Des densités relatives comprises entre 80 et 100 % ont été obtenues pour plus de 50 composés différents tels que MoO₃, MgO, V₂O₅, Al₂O₃, ou ZnO par exemple^[93]. A ce jour, un brevet a été déposé et une dizaine d'articles ont été publiés^{[87], [92]–[101][92]–[94], [96]–[143]}.

La **(figure 11. b)** présente le schéma de principe du dispositif du CSP. La poudre mélangée à un solvant est placée dans une enceinte non étanche, (moule et pistons), permettant l'application, par une presse hydraulique, d'une contrainte lors du frittage. La préparation des poudres dépend de la solubilité du matériau et des cinétiques de dissolution, mais dans la plupart des cas, la poudre et l'eau sont mélangées à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant 1 à 2 min. Afin d'augmenter la densité et de favoriser le réarrangement des particules, la poudre est compactée à froid dans le moule à la pression de frittage pendant 10 min avant d'appliquer le cycle thermique. Le système peut être chauffé de deux manières différentes soit à l'aide d'un collier chauffant soit par de deux plaques chauffantes.

Les mécanismes de densification en CSP ont été détaillés dans deux articles récents^{[99], [116]}, dont les grands stades sont **le réarrangement, la dissolution-précipitation et le grossissement des grains.** L'étape clé ici est la dissolution, car pour les compositions complexes (cations multiples), **la dissolution peut soit être congruente**, dans ce cas le liquide dissous contient un mélange stœchiométrique de

cations qui précipitera ensuite avec la stœchiométrie souhaitée. Si la dissolution est **non congruente**, les cations dissous reprécipitent en surface en formant un solide de composition différente de la poudre de départ^{[89], [99]}. C'est le cas de BaTiO_3 , par exemple, dans lequel la faible solubilité de Ti^{4+} par rapport à Ba^{2+} se traduit par un système hybride composé de noyaux riches en Ti et de coque riche en Ba, induisant ainsi une inhomogénéité chimique.

Le CSP est donc une technique très intéressante qui a démontré la possibilité d'atteindre des densités élevées pour les matériaux inorganiques, à basse température, en présence d'une phase liquide. Elle a permis aussi d'ouvrir de nouvelles perspectives, notamment en électronique, via l'élaboration de composites nanostructurés $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Ag}$ ^[97]. Les principales limites à cette technique, sont d'une part la forme simple des échantillons obtenus (cylindrique principalement), et d'autre part, la formation de précipités amorphes pouvant altérer les propriétés physiques des matériaux densifiés (cas de BaTiO_3)^{[99]-[101]}. Cela nécessite alors une deuxième étape de traitement thermique afin de cristalliser le solide amorphe qui vient amoindrir les bénéfices du CSP.

ANNEXE 7 - CARACTERISATIONS DIÉLECTRIQUES

I. Généralités

La permittivité diélectrique est la capacité d'un matériau à se polariser sous l'influence d'un champ électrique. La réponse d'un matériau soumis à un champ électrique alternatif à fréquence variable peut de plus dépendre de la fréquence du champ. La permittivité, déduite des mesures de capacité, est une fonction complexe de la pulsation (angulaire) ω du champ appliqué qui se décompose en parties réelles et imaginaires comme suit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon'_r(\omega) - i\varepsilon''_r(\omega))$$

Avec $\varepsilon_0 \sim 8,85 \times 10^{-12}$ F/m, la permittivité du vide.

La partie réelle ε' caractérise la capacité à stocker des charges dans le diélectrique et la partie imaginaire ε'' , est la contribution de la dissipation d'énergie. Les pertes diélectriques sont généralement exprimées par l'angle de perte δ :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r}$$

Un condensateur idéal aurait une permittivité relative ε'_r élevée et des pertes diélectriques négligeables. Cependant on peut également déduire la conductivité électrique σ , qui traduit l'aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' par la relation suivante :

$$\sigma = \varepsilon''\omega\varepsilon_0 \quad \text{Avec } \omega : \text{ pulsation}$$

Dans un condensateur à plaques parallèles, le matériau diélectrique sépare deux plaques d'électrodes métalliques conductrices. La capacité est fonction de la distance entre les plaques, de la surface S des électrodes du condensateur, de son épaisseur e et de la permittivité relative ε'_r .

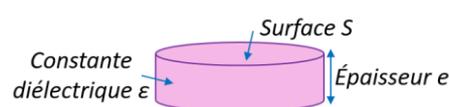
$$C = \varepsilon_0 \varepsilon'_r \left(\frac{S}{e} \right)$$


Figure 12: Schéma d'une céramique diélectrique.

II. La préparation des échantillons:

Pour accéder aux propriétés diélectriques de nos céramiques moléculaires à conversion de spin, des électrodes conductrices doivent être déposées sur les deux faces parallèles de la céramique. Ainsi, après frittage, les faces sont polies avec du papier abrasif. Vu la fragilité de nos échantillons, le dépôt des électrodes en or, par pulvérisation cathodique n'est pas une option valide, il conduit à la fracturation des céramiques en raison des variations de température au cours du dépôt. Pour cette raison, nous avons recours à des électrodes en laque d'argent, peintes sur les faces de chaque échantillon (**figure 13. a**). L'échantillon est ensuite équipé de deux fils d'argent (diamètre 0,05 mm) (**figure 13. b**), et l'ensemble est séché à l'air ambiant (un recuit étant à nouveau inapproprié compte-

tenu de la nature des échantillons). Ce protocole de préparation est mis en œuvre depuis plus d'une décennie sur d'autres systèmes et permet de réaliser des mesures de grande qualité^{[144]–[146]}

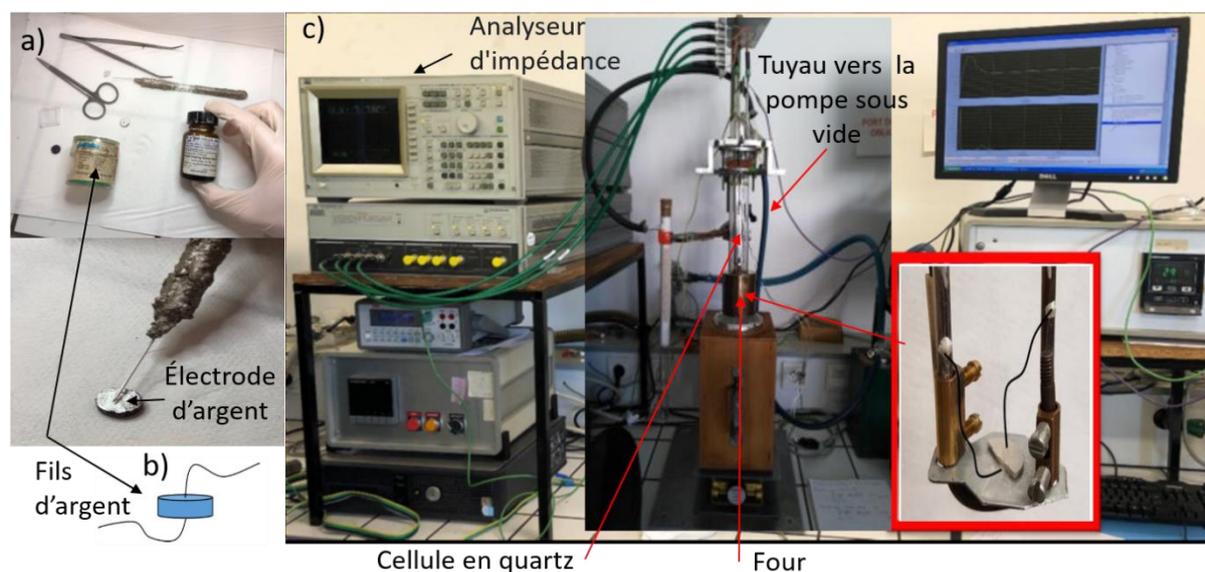


Figure 13: a) Matériel pour le dépôt des électrodes d'argent sur la céramique, b) schéma des fils d'argent de part et d'autres de la pastille et c) appareils de mesures diélectriques à l'ICMCB (cellule en quartz) et configuration de l'échantillon connecté dans le four (dans le cadre rouge).

Montage

Dans le cadre de cette thèse les mesures diélectriques ont été réalisées dans deux environnements de mesures différents: dans un montage en quartz développé au laboratoire, ou au sein d'un PPMS:

- ✚ Pour la cellule en quartz, l'étude diélectrique se fait en plaçant l'échantillon dans le tube en quartz, proche d'un thermocouple type K, entre deux électrodes cylindriques en nickel assurant le contact électrique. Celles-ci sont connectées à un pont d'impédance HP4194A, qui permet de mesurer la capacité et les pertes diélectriques de l'échantillon en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. Une résistance chauffante entoure la cellule en quartz et l'ensemble est plongé dans un bain d'azote liquide, afin de pouvoir enregistrer la réponse diélectrique en fonction de la température. **Les mesures sont réalisées**, sous hélium qui est un bon fluide caloporteur, après élimination de l'humidité par plusieurs cycles de purge par l'hélium et pompage sous vide, dans la gamme de **température comprise entre 80K (azote liquide) et 400K**. Les vitesses de chauffage (dans notre étude, $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) sont programmées grâce à un régulateur Eurotherm. Le refroidissement s'effectue naturellement. L'analyseur HP4194A et le contrôleur de température Eurotherm sont pilotés par un programme LabVIEW développé à l'ICMCB et les températures sont enregistrées sur un multimètre Keithley 2100 (**Figure III.4.c**). Il est à noter que **le gradient thermique entre l'échantillon et le capteur de température de régulation est important dans la cellule en quartz**.
- ✚ Pour le PPMS : À l'aide de la laque d'argent, une face de l'échantillon est collée sur un support métallique et sur l'autre face sont collés des fils d'argent de diamètre 0,05mm pour assurer le contact électrique avec le système de mesure diélectrique. On a gardé les mêmes vitesses de chauffage que la cellule en quartz ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Les mesures diélectriques par spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre 4K et 300K, sur une plage de 100 fréquences réparties

selon une échelle logarithmique entre 100Hz et 1MHz. Chaque point correspond à un ensemble de trois données formé des valeurs de fréquences f , de capacité C , et de pertes $\tan\delta$.

III. Caractérisation électrique de poudre compactée de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) dans la littérature.

La caractérisation électrique des matériaux à conversion de spin peut apporter des éléments significatifs pour comprendre leur comportement et leurs applications potentielles dans les dispositifs micro/nanoélectroniques. Dans la littérature, les travaux se focalisent sur la dépendance à la température et à la fréquence de la conductivité électrique complexe et de la permittivité diélectrique de poudres nanocristallines et microcristallines compactées de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4).

Rotaru et al ont démontré que le complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) possède des propriétés exceptionnelles de transport de charge^{[147], [148]}. Ainsi, ils ont attribué l'hystérèse thermique à la variation de la commutation entre les deux états de spin, avec une conductivité électrique DC plus élevée à l'état bas spin en raison de la barrière d'activation plus faible dans cet état, contrairement aux résultats rapportés par Prins et al. sur des particules plus petites^[149]. La **(figure 14)** représente la variation de la conductivité électrique en fonction de la température de trois poudres compactées de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4), C1, C2 et C3 synthétisées par trois manières différentes et ayant des formes et des tailles différentes (micrographies insérées dans chaque élément de la **figure 14**). Ces résultats montrent la grande influence des conditions de synthèses de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) sur sa conductivité. Ainsi, les petits changements, soit au niveau de la morphologie des particules ou au niveau de certains défauts dans la structure cristalline de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) peuvent entraîner un changement radical de son comportement de conductance, ce qui rend les prédictions théoriques, si l'état HS ou BS est plus conducteur, peu fiable^[148].

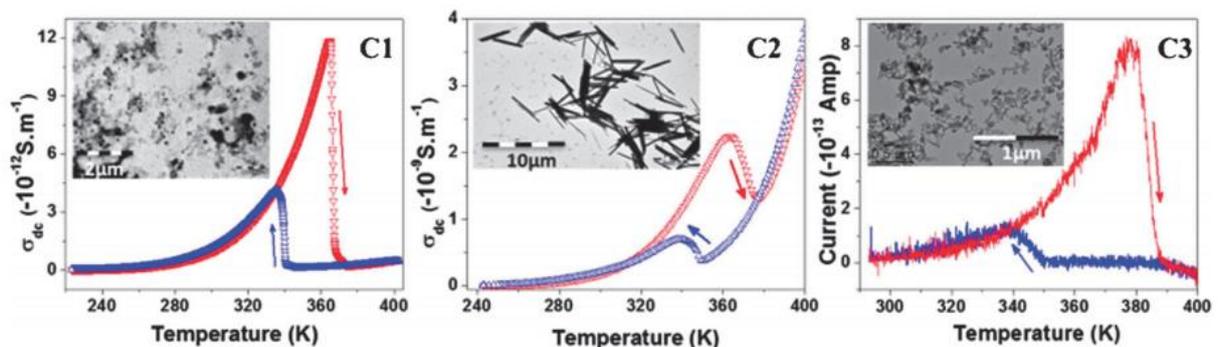


Figure 14: Variation de la conductivité électrique en fonction de la température, respectivement aux modes de chauffage (rouge) et de refroidissement (bleu), de trois complexes de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4) synthétisés par différentes méthodes: **C1** (à gauche) synthétisé par la méthode de Kröber et al.^[150], **C2** (au milieu) synthétisé de la même manière en présence de HBF_4 dans la solution (2% en poids) et **C3** obtenu par fusion de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de 1-H-1,2,4-triazole à 130 °C; par contre pour **C3**, la figure représente la variation du courant en fonction de la température car la conductivité n'a pas pu être déterminée avec précision^[148].

Un peu plus tard, le même groupe, afin d'apporter plus d'informations sur le comportement électrique du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]$ (BF_4), a effectué une analyse AC large bande, sur la même poudre nanocristalline (particules sphériques de 200 nm de taille moyenne) C3^[150], pressée à l'intérieur d'un porte-échantillon en Téflon entre deux électrodes en acier inoxydable^[151]. La **figure 15** montre que la conductivité AC et

DC, ainsi que la constante diélectrique présentent une dépendance vis-à-vis de l'état de spin, avec une baisse importante lors du passage de l'état BS à l'état HS.

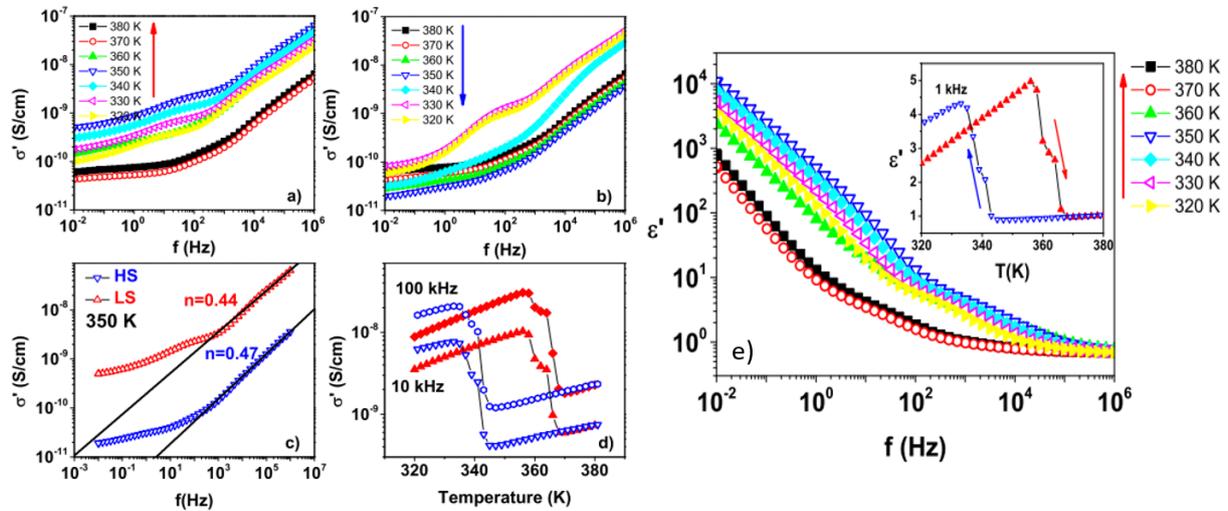


Figure 15: Partie réelle de la conductivité AC de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ en fonction de la fréquence, respectivement, au mode de chauffage (a) et de refroidissement (b), spectres de conductivité à 350 K avec les ajustements de la partie haute fréquence dans les deux états HS et LS (c), Hystérèse thermique de σ' enregistrée à 10 et 100 kHz (d) et la partie réelle de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, en mode de chauffage. L'encart montre l'hystérésis thermique de ϵ' enregistrée à 1 kHz (e)^[151].

Un comportement sans précédent de la permittivité lors de la transition de spin dans le composé $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ a été rapporté^[151]. La **figure 15. e** montre la dépendance en fréquence de la partie réelle de la permittivité diélectrique qui présente une forte diminution à l'état HS, plutôt inhabituelle dans les composés à conversion de spin^[152].

ANNEXE 8 - MODÈLES THÉORIQUES

Quelques améliorations ont été apportées au modèle des domaines de Sorai et Seki.

- En 1984, Purcell et Edwards^[153] ont introduit les énergies d'interaction entre domaines de même spin, ainsi que l'énergie d'interaction entre domaines de spin différent. Ce modèle a par la suite été amélioré par Cantin et al. en prenant en compte une distribution de taille des domaines et les interactions intermoléculaires à l'intérieur des domaines^[154].
- En 1992, Jakobi et al.^[155] ont décrit les ondes de densité des molécules haut spin par des harmoniques sphériques et ceci en assimilant leurs échantillons polycristallins de $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{2-pic3})\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$ ($x = 1 ; 0,73$) à des sphères.

D'autres modèles prennent en compte **les effets stériques pour décrire les interactions à longue distance entre les molécules**. Ce sont les modèles élastiques comme celui de Spiering^{[156]-[158]} ou d'Ising^[159], détaillés dans les paragraphes suivants:

I. Modèles élastiques: Le modèle de Spiering

En partant du terme de coopérativité Γ évoqué dans le modèle de Slichter et Drickamer et afin de mieux comprendre son origine, certains auteurs ont proposé l'idée de coupler la transition de spin avec les vibrations du réseau^[160]. Ainsi, en se basant sur la théorie d'Eshelby, Onishi et Sugano^[161] modélisèrent l'interaction intermoléculaire par une interaction élastique entre les centres haut et bas spin à travers une pression image due aux conditions aux bords libres. Ensuite, le modèle est amélioré par Spiering (modèle développé plus tard), il a étudié des cristaux ne présentant pas le phénomène de transition de spin mais dopés avec des molécules à transition de spin^{[162]-[164]}.

Le modèle de Spiering permet donc, de tenir compte des interactions entre les molécules HS et BS, considérées comme des systèmes incompressibles dont l'origine est due aux changements de volume entre les deux états haut et bas spin (v_{HS} et v_{BS}), lors de la transition^[164].

Ces ions susceptibles de transiter (molécules HS et BS) avec un certain taux noté x , sont considérés comme des sphères dures insérées dans un milieu élastique, isotrope et homogène de module de compressibilité (ou bulk modulus) k et les molécules sont vues comme des défauts ponctuels s'incluant mal dans les sites du réseau à cause de la différence entre les volumes des états HS et BS^[165].

Ainsi l'énergie libre du système peut être exprimée par la formule suivante:

$$\Gamma = x \frac{1}{2} B \gamma_0 (\gamma_0 - 1) \frac{(\vartheta_{HS} - \vartheta_{BS})^2}{\vartheta_m}$$

$$\Delta = B \gamma_0 (\gamma_0 - 1) \frac{(\vartheta_{HS} - \vartheta_{BS})(\vartheta_M - \vartheta_{BS})}{\vartheta_m}$$

Avec x la fraction du nombre de molécules à transition de spin par rapport au nombre de sites du cristal (si $x = 1$ le système est un cristal à transition de spin), ϑ_M le volume d'une molécule du matériau, $\vartheta_m = V/N$ est le volume par site de métal du cristal et γ_0 la constante d'Eshelby.

Avec ce modèle, la coopérativité est d'autant plus importante que le changement de volume lors de la transition est important et que le matériau est peu compressible (plus rigide).

II. Les modèles de type Ising

Le modèle d'Ising a été suggéré pour la première fois par Wilhelm Lenz en 1920^[166], puis étudié en 1925 par Ernst Ising^[167] dans sa thèse consacrée à l'étude des systèmes magnétiques unidimensionnels^[168]. Développé initialement pour étudier des systèmes magnétiques sur un réseau régulier, sa simplicité l'a rendu très populaire, et on y trouve des adaptations dans tous les domaines de la physique statistique. Un peu plus tard, sur la même base, Wajnflasz publie le premier modèle introduisant la notion d'interactions intermoléculaires en 1970^[169]. Dans cette approche, on considère N molécules réparties dans un réseau cristallin, chaque centre métallique est présenté par un système à quatre niveaux (deux rayons ioniques et deux états de spin ($\sigma = +1$ représente l'état HS et $\sigma = -1$ l'état BS)). **Les interactions intermoléculaires sont introduites à l'aide d'un hamiltonien d'Ising.** L'hamiltonien du système est la somme des hamiltoniens des molécules isolées (partie nucléaire et électronique) et des perturbations dues au champ de ligands (Δ) et aux interactions intermoléculaires (J):

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\Delta}{2} \sigma_i}_{\text{Champ de ligand}} - \underbrace{\sum_{i,j} J \sigma_i \cdot \sigma_j}_{\text{Interactions intermoléculaires (hamiltonien d'Ising)}}$$

La résolution de ce système se fait généralement par l'approximation du champ moyen.

Cette approximation consiste à remplacer toutes les interactions subies par une molécule dans le solide par un champ unique appelé champ moléculaire ou champ moyen. Le terme d'interaction n'affecte, dans ce cas-là, qu'un seul spin, l'autre étant dans un état moyen et l'hamiltonien global se décompose en somme d'hamiltoniens moléculaires, d'où la limite principale de ce modèle est la non justification de l'interaction entre l'état de spin et le rayon ionique de l'autre état de spin.

Les valeurs propres de ce système sont les niveaux d'énergie. La fonction de partition Z qui rend compte du taux d'occupation de ces niveaux d'énergie en fonction de la température est calculée par la thermodynamique statistique. Le calcul de l'énergie libre F à partir de cette fonction Z, nous permet de passer à l'échelle macroscopique:

$$F = -k_B T \ln Z$$

L'objectif principal d'une telle approche est la détermination de la fonction de partition Z, car à pression et volume constants, ΔF est équivalent à ΔG utilisé dans les modèles macroscopiques, ce qui permet de faire le lien entre le microscopique et le macroscopique.

D'autres modèles moléculaires microscopiques apparaissent plus tard par exemple celui de Bari et Sivardiere en 1972^[170], Zimmermann et König en 1977^{[160], [171]}, qui introduisent une contribution phonon. Ils suggèrent une différence de densité de phonon dans le réseau pour chaque état de spin et que l'interaction coopérative soit gouvernée par l'entropie du système, ainsi que le modèle de Bousseksou en 1992^[172].

Mais l'approche de l'hamiltonien d'Ising traité dans une approximation de champ moyen restera la plus couramment employée à quelques exceptions près (étude des vibrations^[170], étude du couplage Jahn-Teller entre les électrons d et une distorsion locale.^{[173]-[175]}).

III. Modèle électro-élastique

Les modèles présentés dans les sections précédentes reproduisent de manière qualitative la coopérativité dans les transitions de spin. Plus récemment des modèles plus poussés sont apparus afin d'apporter des explications plus rigoureuses sur la nature et l'origine réelles des interactions. Ces modèles tiennent compte des propriétés élastiques des systèmes à transition de spin et sont en accord avec les observations expérimentales de diffraction des rayons X et de microscopie optique qui dévoilent des déformations du réseau lors de la transition.

Le modèle électro-élastique^{[176], [177]} réutilise en grande partie le modèle type Ising en changeant l'interaction par un potentiel élastique^[177]. Deux contributions, l'une électronique et l'autre élastique déterminent l'Hamiltonien:

$$H = V_{elec} + V_{elas}$$

Il est indispensable de mentionner que par souci de simplicité, l'énergie cinétique des atomes n'est pas intégrée dans l'équation.

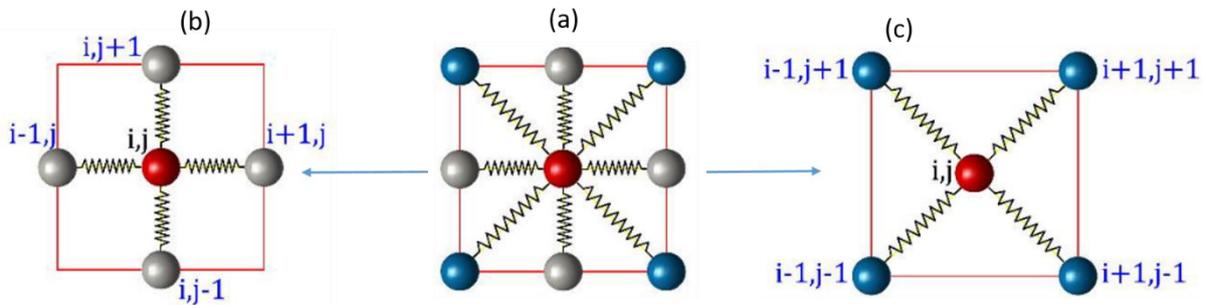


Figure IV.3: (a): Schéma des liaisons entre les sites, (b): liaisons entre le site (i, j) et ses premiers voisins et (c) liaisons entre le site (i, j) et ses seconds voisins.

Ainsi, les interactions élastiques entre les molécules à transition de spin sont modélisées par des ressorts dans un plan bidimensionnel de taille $L_x \times L_y$. La position des nœuds est représentée par les coordonnées (i, j) le vecteur position d'un site par rapport à l'origine du repère est représenté par:

$$\vec{r}(i, j) = x(i, j)\vec{u}_x + y(i, j)\vec{u}_y$$

La (figure IV.3) représente les interactions élastiques entre les paires proches (a): premiers voisins notés (nn) et repérés par les indices $i' = i, j' = j \pm 1$ et $i' = i \pm 1, j' = j$ et (b): second voisins notés (nnn) et repérés par les indices $i' = i \pm 1, j' = j \pm 1$;

Par suite, l'Hamiltonien peut être écrit de la façon suivante:

$$H = \underbrace{\left[\sum_i \frac{1}{2} (2\Delta - k_B T \ln g) \sigma_i \right]}_{V_{elec}} + \underbrace{\left[\frac{1}{2} \left[\sum_{\langle nn \rangle} \frac{A}{2} [r(i, j | i', j'') - R_{0,nn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 + \sum_{\langle nnn \rangle} \frac{B}{2} [r(i, j | i', j'') - R_{0,nnn}(\sigma_{i,j}, \sigma_{i',j'})]^2 \right]}_{V_{elas}^{nnn}} \right]}_{V_{elas}}$$

Avec, σ : états de spin fictif de la molécule ($\sigma_i = 1$ (HS) et $\sigma_i = -1$ (BS)), Δ champ du ligand, $k_B T \ln g$: terme entropique.

V_{elas}^{nn} et V_{elas}^{nnn} sont les contributions des premiers et seconds voisins, avec **A** et **B** les constantes élastiques qui les lient respectivement, R la longueur de liaison à l'équilibre entre deux sites proches voisins et le facteur $\frac{1}{2}$ a été introduit pour la composante élastique afin de compenser le double comptage sur les paires.

Les auteurs utilisent deux méthodes différentes pour résoudre cet Hamiltonien: la méthode de Monte-Carlo^[177] et celle de dynamique moléculaire^[178].

Le modèle électro-élastique permet d'observer les aspects spatiotemporels, de comprendre l'importance de l'élasticité dans les phénomènes de nucléation et de croissance de domaines haut et bas spin^{[179], [180]}, via la formation et la propagation d'une interface HS/BS lors de la transition de spin^[181].

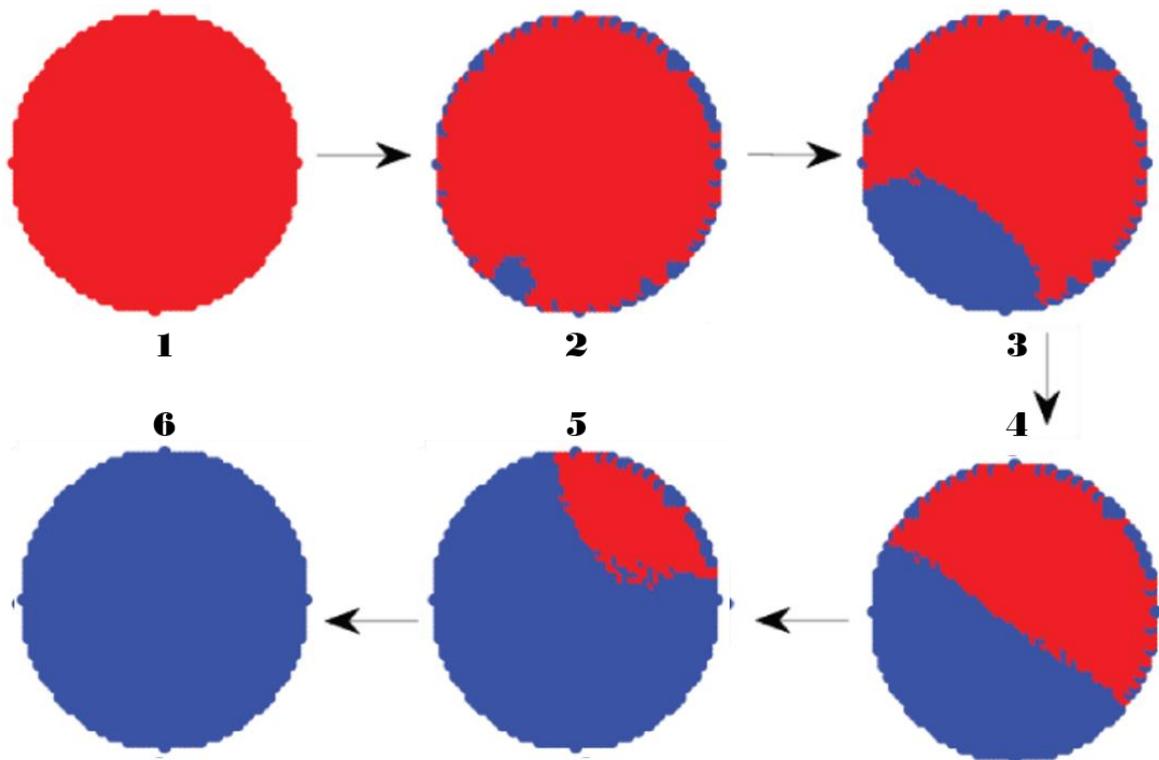


Figure IV.4: Nucléation et formation d'une interface HS(rouge)/BS(bleu) lors du processus de relaxation HS/BS à basse température à $T=1K$. Les images 1 à 6 sont prises au temps Monte Carlo $t=1, 200, 400, 500, 600$ et 800 MCS.

La (**figure IV.4**) montre la propagation d'une interface HS/BS dans un réseau circulaire avec des bords libres. Les résultats montrent l'adaptation de l'interface à la forme du réseau, ce qui confirme le caractère macroscopique de ce phénomène de nucléation, géré par des interactions à longue portée.

Références bibliographiques

- [1] J. McGarvey, M. JJ, and L. I, "photochemically-induced perturbation of the $1a \leftrightarrow 5t$ equilibrium in fepi complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band," *Photochem. PERTURBATION $1A \leftrightarrow 5T$ Equilib. FEPI COMPLEXES BY PULSED LASER Irradiat. Met. Charg. Absorpt. BAND*, 1982.
- [2] I. Lawthers and J. J. McGarvey, "Spin-state relaxation dynamics in iron(III) complexes: photochemical perturbation of the $2T \leftrightarrow 6A$ spin equilibrium by pulsed-laser irradiation in the ligand-to-metal charge-transfer absorption band," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 15, pp. 4280–4282, Jul. 1984, doi: 10.1021/ja00327a045.
- [3] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, "Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 1, pp. 1–4, Mar. 1984, doi: 10.1016/0009-2614(84)80403-0.
- [4] A. H.-S. C. in T. M. C. I and U. 2004, "Ligand field theoretical considerations," *Springer*, 2004.
- [5] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, and N. Amstutz, "Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds: The rule and exceptions to the rule," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 250, no. 13–14, pp. 1642–1652, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.ccr.2005.12.006.
- [6] A. Hauser, "Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 111, no. C, pp. 275–290, Dec. 1991, doi: 10.1016/0010-8545(91)84034-3.
- [7] J.-F. Létard *et al.*, "Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 17, pp. 4432–4441, Aug. 1998, doi: 10.1021/ic980107b.
- [8] A. Hauser, P. Guetlich, and H. Spiering, "High-spin \rightarrow low-spin relaxation kinetics and cooperative effects in the hexakis(1-propyltetrazole)iron bis(tetrafluoroborate) and $[Zn_{1-x}Fe_x(ptz)_6](BF_4)_2$ ($ptz = 1$ -propyltetrazole) spin-crossover systems," *Inorg. Chem.*, vol. 25, no. 23, pp. 4245–4248, Nov. 1986, doi: 10.1021/ic00243a036.
- [9] J.-F. Létard *et al.*, "A Guideline to the Design of Molecular-Based Materials with Long-Lived Photomagnetic Lifetimes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 11, no. 16, pp. 4582–4589, Aug. 2005, doi: 10.1002/chem.200500112.
- [10] G. Chastanet, C. Desplanches, C. Baldé, P. Rosa, M. Marchivie, and P. Guionneau, "A critical review of the T(LIESST) temperature in spin crossover materials – What it is and what it is not," *Chem. Squared*, vol. 2, p. 2, Jul. 2018, doi: 10.28954/2018.csq.07.001.
- [11] F. Renz, H. Spiering, H. A. Goodwin, and P. Gütllich, "Light-perturbed hysteresis in an iron(II) spin-crossover compound observed by the Mössbauer effect," in *Hyperfine Interactions*, 2000, vol. 126, no. 1–4, pp. 155–158, doi: 10.1023/A:1012609231853.
- [12] Y. Garcia *et al.*, "A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 8, no. 21, pp. 4992–5000, Nov. 2002, doi: 10.1002/1521-3765(20021104)8:21<4992::AID-CHEM4992>3.0.CO;2-8.
- [13] N. Ould Moussa *et al.*, "Bidirectional photo-switching of the spin state of iron(II) ions in a triazol based spin crossover complex within the thermal hysteresis loop," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 477, no. 1–3, pp. 156–159, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.06.065.
- [14] M. Palluel *et al.*, "The Interplay between Surface Plasmon Resonance and Switching Properties in Gold@Spin Crossover Nanocomposites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 17, p. 2000447, Apr. 2020, doi: 10.1002/adfm.202000447.
- [15] F. Guillaume, Y. A. Tobon, S. Bonhommeau, J.-F. Létard, L. Moulet, and E. Freysz, "Photoswitching of the spin crossover polymeric material $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ under continuous laser irradiation in a Raman scattering experiment," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 604, pp. 105–109, Jun. 2014, doi:

- 10.1016/j.cplett.2014.04.024.
- [16] J.-F. Létard, "Photomagnetism of iron(II) spin crossover complexes—the T(LIESST) approach," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 26, pp. 2550–2559, Jun. 2006, doi: 10.1039/B603473J.
- [17] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, and W. Nicolazzi, "Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 6, p. 3313, Jun. 2011, doi: 10.1039/c1cs15042a.
- [18] D. Collison *et al.*, "Soft X-ray induced excited spin state trapping and soft X-ray photochemistry at the iron L_{2,3} edge in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(phen)₂(NCSe)₂] (phen = 1,10-phenanthroline) ‡," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 22, pp. 4371–4376, 1997, doi: 10.1039/a703728g.
- [19] A. Sour, M. Boillot, E. Rivière, and P. Lesot, "First Evidence of a Photoinduced Spin Change in an Fe(III) Complex Using Visible Light at Room Temperature," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 12, pp. 2117–2119, Dec. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0682(199912)1999:12<2117::AID-EJIC2117>3.0.CO;2-P.
- [20] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, and R. Claude, "Toward Ligand-Driven Light-Induced Spin Changing. Influence of the Configuration of 4 Styrylpyridine (stpy) on the Magnetic Properties of Fe(II)(stpy)₄(NCS)₂ Complexes. Crystal Structures of the Spin-Crossover Species Fe(trans-stpy)₄(NCS)₂ and of the High-S," *Inorg. Chem.*, vol. 33, no. 10, pp. 2273–2279, May 1994, doi: 10.1021/ic00088a033.
- [21] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, and A. Sour, "Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect," Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 261–276.
- [22] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse, and J. Zarembowitch, "Ligand-Driven Light-Induced Spin Change in Transition-Metal Complexes: Selection of an Appropriate System and First Evidence of the Effect, in Fe(II)(4-styrylpyridine)₄(NCBPh)₃ 2," *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 13, pp. 3975–3980, Jan. 1996, doi: 10.1021/ic960015r.
- [23] B. Rösner *et al.*, "Reversible Photoswitching of a Spin-Crossover Molecular Complex in the Solid State at Room Temperature," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 44, pp. 12976–12980, Oct. 2015, doi: 10.1002/anie.201504192.
- [24] G. Chastanet, M. Lorenc, R. Bertoni, and C. Desplanches, "Light-induced spin crossover—Solution and solid-state processes," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 12, pp. 1075–1094, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.02.011.
- [25] D. Aguilà, P. Dechambenoit, M. Rouzières, C. Mathonière, and R. Clérac, "Direct crystallographic evidence of the reversible photo-formation and thermo-rupture of a coordination bond inducing spin-crossover phenomenon," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 84, pp. 11588–11591, Oct. 2017, doi: 10.1039/C7CC06215J.
- [26] P. Guionneau, F. Le Gac, A. Kaiba, J. S. Costa, D. Chasseau, and J.-F. Létard, "A reversible metal–ligand bond break associated to a spin-crossover," *Chem. Commun.*, no. 36, p. 3723, Sep. 2007, doi: 10.1039/b707836f.
- [27] C. Lochenie, K. G. Wagner, M. Karg, and B. Weber, "Modulation of the ligand-based fluorescence of 3d metal complexes upon spin state change," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 30, pp. 7925–7935, Aug. 2015, doi: 10.1039/C5TC00837A.
- [28] S. Thies *et al.*, "Coordination-Induced Spin Crossover (CISCO) through Axial Bonding of Substituted Pyridines to Nickel-Porphyrins: σ -Donor versus π -Acceptor Effects," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10074–10083, Sep. 2010, doi: 10.1002/chem.201000603.
- [29] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, and R. Herges, "Coordination-Induced Spin-State-Switch (CISSS) in water," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 83, pp. 12476–12478, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4CC05525J.
- [30] G. Heitmann, C. Schütt, J. Gröbner, L. Huber, and R. Herges, "Azoimidazole functionalized Ni-porphyrins for molecular spin switching and light responsive MRI contrast agents," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 28, pp. 11407–11412, Jul. 2016, doi: 10.1039/C6DT01727D.

- [31] S. Thies *et al.*, "Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching: Rational Design of Photodissociable Ligands," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 51, pp. 16358–16368, Dec. 2012, doi: 10.1002/chem.201201698.
- [32] S. GEORGE and N. LAMPROYE, "Caractérisation des nano-objets," *Ref TIP510WEB - "Constantes physico-chimiques,"* May 2014.
- [33] L. Moulet, "Designs rationnel et exploratoire de nanoparticules à transition de spin," Université de Bordeaux, Nov. 2015.
- [34] N. Paradis, "Transition de spin photo-induite : vers une synergie entre stabilité et métastabilité," <http://www.theses.fr>, Nov. 2013.
- [35] C. Etrillard, "Synthèse de nanoparticules à transition de spin et étude des propriétés. Application en électronique moléculaire," 2011.
- [36] N. Daro, "Polymères de Fe(II) à transition de spin à base de triazole : synthèse, étude des propriétés et nouvelles potentialités," <http://www.theses.fr>, Dec. 2013.
- [37] F. LOUCHET, J.-L. VERGER-GAUGRY, J. THIBAUT-DESSEAU, and P. GUYOT, "Microscopie électronique en transmission Transmission conventionnelle et balayage en transmission," *Ref TIP630WEB - "Techniques d'analyse,"* Apr. 1988.
- [38] M. KARLÍK and B. JOUFFREY, "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction," *Ref TIP551WEB - "Étude propriétés des métaux,"* Jun. 2008.
- [39] Z. L. Wang, "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, pp. 1153–1175, Feb. 2000, doi: 10.1021/jp993593c.
- [40] "Electron Microscopy of Thin Crystals, Robert E."
- [41] D. Williams and C. Carter, "Transmission Electron Microscopy: Spectrometry. IV," 1996.
- [42] M. Mario and M. Nicolas, "Croissance de multicouches périodiques métal/oxyde : relation structure / comportement électrique dans les systèmes à base de titane et de tungstène," 2014.
- [43] R. F. Egerton, "An Introduction to Microscopy," in *Physical Principles of Electron Microscopy*, Boston, MA: Springer US, 2005, pp. 1–25.
- [44] H. Kohl and L. Reimer, "Transmission electron microscopy: physics of image formation," 2008.
- [45] N. Brun, C. Colliex, J. Rivory, and Y.-Z. Kui, "Spatially Resolved EELS Fine Structures at a SiO₂/TiO₂ Interface," *Microsc. Microanal. Microstruct.*, vol. 7, no. 3, pp. 161–174, Jun. 1996, doi: 10.1051/mmm:1996112.
- [46] C. Plummer, *Caractérisation des polymères par microscopie électronique*. 2001.
- [47] J. R.-T. de l'ingénieur and undefined 2013, "Microscopie électronique à balayage-Images, applications et développements."
- [48] J. R.-T. de l'ingénieur and undefined 2013, "Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement."
- [49] H. R.-J. A. Crystallogr and undefined 1969, "The Rietveld Method," *cristal.org*.
- [50] S. Van Smaalen, *Incommensurate crystallography*. 2007.
- [51] V. Petricek, P. Coppens, and P. Becker, "Structure analysis of displacively modulated molecular crystals," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 41, no. 5, pp. 478–483, Sep. 1985, doi: 10.1107/S0108767385001027.
- [52] V. Petříček and P. Coppens, "Structure analysis of modulated molecular crystals. V. Symmetry restrictions for one-dimensionally modulated crystals," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1051–1055, Nov. 1988, doi: 10.1107/S0108767388007822.

- [53] V. Petříček, A. van der Lee, and M. Evain, "On the use of crenel functions for occupationally modulated structures," *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 51, no. 4, pp. 529–535, Jul. 1995, doi: 10.1107/S0108767395000365.
- [54] J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [55] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, "Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, Apr. 1987, doi: 10.1107/S0021889887087090.
- [56] J. Jeltic *et al.*, "A helium-gas-pressure apparatus with optical-reflectivity detection tested with a spin-transition solid," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 11, pp. 1059–1064, Nov. 1999, doi: 10.1088/0957-0233/10/11/314.
- [57] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, and L. Sommier, "Spin-Transition Molecular Materials for Display and Data Processing," 1996, pp. 298–310.
- [58] W. Morscheidt *et al.*, "Optical detection of the spin transition by reflectivity: application to," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 8, pp. 1311–1315, Aug. 1998, doi: 10.1088/0957-0233/9/8/025.
- [59] F. Paul, W. Menesklou, G. Link, X. Zhou, J. Haußelt, and J. R. Binder, "Impact of microwave sintering on dielectric properties of screen printed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 3, pp. 687–694, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.009.
- [60] P. Yadoji, R. Peelamedu, D. Agrawal, R. R.-M. S. and, and undefined 2003, "Microwave sintering of Ni–Zn ferrites: comparison with conventional sintering," *Elsevier*.
- [61] M. Oghbaei, O. M.-J. of A. and Compounds, and undefined 2010, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *Elsevier*.
- [62] M. Oghbaei and O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
- [63] S. Ramesh *et al.*, "Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 8922–8927, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.02.086.
- [64] D. Bernache-Assollant and J. Bonnet, *Frittage: aspects physico-chimiques*. 2005.
- [65] R. Chaim, R. Reshef, G. Liu, Z. S.-M. S. and E. A, and undefined 2011, "Low-temperature spark plasma sintering of NiO nanoparticles," *Elsevier*.
- [66] J. Reis, R. C.-M. S. and E. A, and undefined 2008, "Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects," *Elsevier*.
- [67] Z. A. Z. Munir *et al.*, "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method," *Springer*, vol. 4, no. 6, pp. 3–7, Feb. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- [68] T. VASILOS and R. M. SPRIGGS, "Pressure Sintering: Mechanisms and Microstructures for Alumina and Magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. 10, pp. 493–496, Oct. 1963, doi: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb13781.x.
- [69] M. N. R. and L. C. De Jonghe, "Sintering of Ceramics," *Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop.*, pp. 187–264, 2003.
- [70] A. G. Bloxam, "GB Patent," 27002, 1906.
- [71] G. Weintraub, H. Rush, "US Patent," No. 1,071,488, 1913.
- [72] K. Inoue, "US Patent 3241956," 3241956, 1966.

- [73] K. Inoue, "US Patent," 3250892, 1966.
- [74] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao, "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 63, no. 4–6, pp. 127–287, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.003.
- [75] S. Grasso *et al.*, "A review of cold sintering processes," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 119, no. 3, pp. 115–143, Apr. 2020, doi: 10.1080/17436753.2019.1706825.
- [76] H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, "Hydrothermal Reaction-Sintering of Monoclinic HfO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 9, pp. c159–c160, Sep. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10527.x.
- [77] S.-I. HIRANO and S. SOMIYA, "Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 11–12, pp. 534–534, Nov. 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09432.x.
- [78] E. Y. Gutmanas, A. Rabinkin, and M. Roitberg, "Cold sintering under high pressure," *Scr. Metall.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–15, Jan. 1979, doi: 10.1016/0036-9748(79)90380-6.
- [79] G. EY, "Design of alloys and materials using cold sintering. 1985 - Google Scholar," 1985. [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=en&as_sdt=0%2C5&q=Design+of+alloys+and+materials+using+cold+sintering.+1985&btnG=. [Accessed: 20-Dec-2020].
- [80] D. M. Roy, G. R. Gouda, and A. Bobrowsky, "Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques," *Cem. Concr. Res.*, vol. 2, no. 3, pp. 349–366, May 1972, doi: 10.1016/0008-8846(72)90075-0.
- [81] H. NISHIZAWA, N. YAMASAKI, K. MATSUOKA, and H. MITSUSHIO, "Crystallization and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, no. 7, pp. 343–346, Jul. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10467.x.
- [82] K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Crystallization of Amorphous Hydrous Titania under Hydrothermal Hot-Pressing Conditions."
- [83] K. Yanagisawa, K. Ioku, and N. Yamasaki, "Formation of Anatase Porous Ceramics by Hydrothermal Hot-Pressing of Amorphous Titania Spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 5, pp. 1303–1306, Jan. 2005, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x.
- [84] N. Yamasaki, W. Tang, and J. Ke, "Low-temperature sintering of calcium carbonate by a hydrothermal hot-pressing technique," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, no. 13, pp. 934–936, Jan. 1992, doi: 10.1007/BF00729099.
- [85] N. Yamasaki, T. Kai, M. Nishioka, K. Yanagisawa, and K. Ioku, "Porous hydroxyapatite ceramics prepared by hydrothermal hot-pressing," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 1150–1151, Oct. 1990, doi: 10.1007/BF00721872.
- [86] A. Ndayishimiye, A. Largeteau, ... S. M.-J. of the E., and undefined 2018, "Hydrothermal sintering for densification of silica. Evidence for the role of water," *Elsevier*.
- [87] N. Arnaud, "Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique," Université de Bordeaux, Dec. 2017.
- [88] A. Ndayishimiye, A. Largeteau, M. Prakasam, S. P.-S. Materialia, and undefined 2018, "Low temperature hydrothermal sintering process for the quasi-complete densification of nanometric α -quartz," *Elsevier*.
- [89] C. Vakifahmetoglu *et al.*, "Reactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification (rHLPD) of Ceramics – A Study of the BaTiO₃[TiO₂] Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 12, pp. 3893–3901, Dec. 2016, doi: 10.1111/jace.14468.
- [90] Q. Li, S. Gupta, L. Tang, S. Quinn, V. Atakan, and R. E. Riman, "A Novel Strategy for Carbon Capture and Sequestration by rHLPD Processing," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. JAN, p. 53, Jan. 2016, doi: 10.3389/fenrg.2015.00053.

- [91] R. Riman, 313,802 V Atakan - US Patent 8, and undefined 2012, "PHASE SINTERING OF CERAMC EE 7386 E," 2012.
- [92] H. Guo, T. Bayer, J. Guo, ... A. B.-J. of the E., and undefined 2017, "Cold sintering process for 8 mol% Y2O3-stabilized ZrO2 ceramics," *Elsevier*.
- [93] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 7115–7121, Oct. 2016, doi: 10.1002/adfm.201602489.
- [94] H. Guo, J. Guo, A. Baker, and C. A. Randall, "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 32, pp. 20909–20915, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07481.
- [95] J. Guo, H. Guo, D. Heidary, ... S. F.-J. of the E., and undefined 2017, "Semiconducting properties of cold sintered V2O5 ceramics and Co-sintered V2O5-PEDOT: PSS composites," *Elsevier*.
- [96] A. Baker, H. Guo, J. Guo, and C. Randall, "Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible-Printable Electroceramic Device Fabrication," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 10, pp. 3202–3204, Oct. 2016, doi: 10.1111/jace.14467.
- [97] J. Guo, A. L. Baker, H. Guo, M. Lanagan, and C. A. Randall, "Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 2, pp. 669–677, Feb. 2017, doi: 10.1111/jace.14603.
- [98] S. Funahashi *et al.*, "Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 2, pp. 546–553, Feb. 2017, doi: 10.1111/jace.14617.
- [99] H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C. A. Randall, "Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 11, pp. 3489–3507, Nov. 2016, doi: 10.1111/jace.14554.
- [100] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 38, pp. 11457–11461, Sep. 2016, doi: 10.1002/anie.201605443.
- [101] H. Guo, A. Baker, J. Guo, and C. A. Randall, "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process," *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 10606–10614, Nov. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b03800.
- [102] T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, and C. A. Randall, "High permittivity BaTiO3 and BaTiO3-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)2·8H2O," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 409–417, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070.
- [103] X. Zhao *et al.*, "Cold sintering ZnO based varistor ceramics with controlled grain growth to realize superior breakdown electric field," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 1, pp. 430–435, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.023.
- [104] T. Sada *et al.*, "In situ doping of BaTiO₃ and visualization of pressure solution in flux-assisted cold sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 96–104, Jan. 2021, doi: 10.1111/jace.17461.
- [105] K. Tsuji, T. Herisson de Beauvoir, A. Ndayishimiye, K. Wang, and C. A. Randall, "Cold sintering of yttria-stabilized cubic bismuth oxide: Conductivity and microstructural evolution of metastable grain boundaries with annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 21, p. 215104, Dec. 2020, doi: 10.1063/5.0014287.
- [106] J.-H. Seo *et al.*, "Broad temperature dependence, high conductivity, and structure-property relations of cold sintering of LLZO-based composite electrolytes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 15, pp. 6241–6248, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.050.
- [107] D. Wang, K. Tsuji, C. A. Randall, and S. Trolier-McKinstry, "Model for the cold sintering of lead zirconate

- titanate ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 9, pp. 4894–4902, Sep. 2020, doi: 10.1111/jace.17269.
- [108] T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, and C. A. Randall, "Enhanced high permittivity BaTiO₃–polymer nanocomposites from the cold sintering process," *J. Appl. Phys.*, vol. 128, no. 8, p. 084103, Aug. 2020, doi: 10.1063/5.0021040.
- [109] D. Wang, S. Dursun, L. Gao, C. S. Morandi, C. A. Randall, and S. Trolrier-McKinstry, "Fabrication of bimorph lead zirconate titanate thick films on metal substrates via the cold sintering-assisted process," *Acta Mater.*, vol. 195, pp. 482–490, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.05.053.
- [110] S. Dursun, K. Tsuji, S. H. Bang, A. Ndayishimiye, and C. A. Randall, "A Route towards Fabrication of Functional Ceramic/Polymer Nanocomposite Devices Using the Cold Sintering Process," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 1917–1924, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsaelm.0c00225.
- [111] Z. M. Grady, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, J. Hwan-Seo, and C. A. Randall, "Densification of a Solid-State NASICON Sodium-Ion Electrolyte Below 400 °C by Cold Sintering With a Fused Hydroxide Solvent," *ACS Publ.*, vol. 3, no. 5, pp. 4356–4366, May 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00047.
- [112] S. H. Bang, A. Ndayishimiye, and C. A. Randall, "Anisothermal densification kinetics of the cold sintering process below 150 °C," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 17, pp. 5668–5672, 2020, doi: 10.1039/D0TC00395F.
- [113] T. H. Zaengle *et al.*, "Single-step densification of nanocrystalline CeO₂ by the cold sintering process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 5, pp. 2979–2985, May 2020, doi: 10.1111/jace.17003.
- [114] S. H. Bang *et al.*, "Toward a size scale-up cold sintering process at reduced uniaxial pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 4, pp. 2322–2327, Apr. 2020, doi: 10.1111/jace.16976.
- [115] K. Tsuji *et al.*, "Single step densification of high permittivity BaTiO₃ ceramics at 300 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1280–1284, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022.
- [116] A. Ndayishimiye *et al.*, "Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 4, pp. 1312–1324, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049.
- [117] T. Hérisson de Beauvoir, K. Tsuji, X. Zhao, J. Guo, and C. Randall, "Cold sintering of ZnO-PTFE: Utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth," *Acta Mater.*, vol. 186, pp. 511–516, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.002.
- [118] A. Ndayishimiye, K. Tsuji, K. Wang, S. H. Bang, and C. A. Randall, "Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x) SiO₂ - x PTFE composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 15, pp. 4743–4751, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.048.
- [119] T. Ibn-Mohammed *et al.*, "Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 16, pp. 5213–5235, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.011.
- [120] J.-H. Seo, K. Verlinde, R. Rajagopalan, E. D. Gomez, T. E. Mallouk, and C. A. Randall, "Cold sintering process for fabrication of a high volumetric capacity Li₄Ti₅O₁₂ anode," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 250, p. 114435, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.114435.
- [121] M. Y. Sengul, J. Guo, C. A. Randall, and A. C. T. van Duin, "Water-Mediated Surface Diffusion Mechanism Enables the Cold Sintering Process: A Combined Computational and Experimental Study," *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 36, pp. 12550–12554, Sep. 2019, doi: 10.1002/ange.201904738.
- [122] D. Wang, D. Zhou, K. Song, A. Feteira, C. A. Randall, and I. M. Reaney, "Cold-Sintered COG Multilayer Ceramic Capacitors," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 7, p. 1900025, Jul. 2019, doi: 10.1002/aelm.201900025.
- [123] W. Lee *et al.*, "Ceramic–Salt Composite Electrolytes from Cold Sintering," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 20, p. 1807872, May 2019, doi: 10.1002/adfm.201807872.
- [124] S. H. Bang, T. Herisson De Beauvoir, and C. A. Randall, "Densification of thermodynamically unstable tin

- monoxide using cold sintering process," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1230–1236, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.026.
- [125] H. Nakaya, M. Iwasaki, T. H. de Beauvoir, and C. A. Randall, "Applying cold sintering process to a proton electrolyte material: CsH_2PO_4 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 2–3, pp. 396–401, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.001.
- [126] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 49, no. 1, pp. 275–295, Jul. 2019, doi: 10.1146/annurev-matsci-070218-010041.
- [127] S. Nayir, D. R. Waryoba, R. Rajagopalan, C. Arslan, and C. A. Randall, "Cold Sintering of a Covalently Bonded MoS_2 /Graphite Composite as a High Capacity Li-Ion Electrode," *ChemNanoMat*, vol. 4, no. 10, pp. 1088–1094, Oct. 2018, doi: 10.1002/cnma.201800342.
- [128] S. FUNAHASHI, E. KOBAYASHI, M. KIMURA, K. SHIRATSUYU, and C. A. RANDALL, "Chelate complex assisted cold sintering for spinel ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 127, no. 12, pp. 899–904, Dec. 2019, doi: 10.2109/jcersj2.19140.
- [129] J. Guo *et al.*, "Recent Progress in Applications of the Cold Sintering Process for Ceramic-Polymer Composites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 39, p. 1801724, Sep. 2018, doi: 10.1002/adfm.201801724.
- [130] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ Ceramic with Poly(ether imide) (PEI) Polymer to Realize High-Performance Composites and Integrated Multilayer Circuits," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3837–3844, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00609.
- [131] J. Guo *et al.*, "Cold Sintered Ceramic Nanocomposites of 2D MXene and Zinc Oxide," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 32, p. 1801846, Aug. 2018, doi: 10.1002/adma.201801846.
- [132] X. Zhao, J. Guo, K. Wang, T. Herisson De Beauvoir, B. Li, and C. A. Randall, "Introducing a ZnO -PTFE (Polymer) Nanocomposite Varistor via the Cold Sintering Process," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 7, p. 1700902, Jul. 2018, doi: 10.1002/adem.201700902.
- [133] D. Sohrobi Baba Heidary, M. Lanagan, and C. A. Randall, "Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 1018–1029, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015.
- [134] J.-H. Seo *et al.*, "Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO_4 cathode with high volumetric capacity," *Scr. Mater.*, vol. 146, pp. 267–271, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.12.005.
- [135] D. Wang, H. Guo, C. S. Morandi, C. A. Randall, and S. Trolrier-McKinstry, "Cold sintering and electrical characterization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics," *APL Mater.*, vol. 6, no. 1, p. 016101, Jan. 2018, doi: 10.1063/1.5004420.
- [136] R. Boston, J. Guo, S. Funahashi, A. L. Baker, I. M. Reaney, and C. A. Randall, "Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 36, pp. 20372–20378, Jun. 2018, doi: 10.1039/C8RA03072C.
- [137] W.-T. Chen, A. E. Gurdal, S. Tuncdemir, J. Guo, H. Guo, and C. A. Randall, "Considering the possibility of bonding utilizing cold sintering for ceramic adhesives," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 12, pp. 5421–5432, Dec. 2017, doi: 10.1111/jace.15098.
- [138] J. H. Seo *et al.*, "Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO_4 -composite with high volumetric capacity," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15370–15374, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.077.
- [139] J.-P. P. Maria *et al.*, *Cold sintering: Current status and prospects*, vol. 32, no. 17. Cambridge University Press, 2017, pp. 3205–3218.
- [140] S. Funahashi *et al.*, "Cold sintering and co-firing of a multilayer device with thermoelectric materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 8, pp. 3488–3496, Aug. 2017, doi: 10.1111/jace.14852.
- [141] H. Guo, T. J. M. Bayer, J. Guo, A. Baker, and C. A. Randall, "Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO_2 -based ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 136, pp. 141–148, Jul. 2017, doi:

- 10.1016/j.scriptamat.2017.02.004.
- [142] S. S. Berbano, J. Guo, H. Guo, M. T. Lanagan, and C. A. Randall, "Cold sintering process of Li 1.5 Al 0.5 Ge 1.5 (PO 4) 3 solid electrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 5, pp. 2123–2135, May 2017, doi: 10.1111/jace.14727.
- [143] J.-H. Seo *et al.*, "Cold sintering, enabling a route to co-sinter an all-solid-state lithium-ion battery," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 3, p. 037001, Mar. 2021, doi: 10.35848/1347-4065/abdd4c.
- [144] L. Meddar *et al.*, "Effect of Nonmagnetic Substituents Mg and Zn on the Phase Competition in the Multiferroic Antiferromagnet MnWO 4," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 5203–5214, Nov. 2009, doi: 10.1021/cm9021358.
- [145] L. Meddar *et al.*, "Increasing the Phase-Transition Temperatures in Spin-Frustrated Multiferroic MnWO 4 by Mo Doping," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 353–360, Jan. 2012, doi: 10.1021/cm2031653.
- [146] M. Josse *et al.*, "Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic Mn1-x(Mg,Zn)xWO4 ceramics Dielectric study of unexpected transitions in multiferroic Mn 1-x (Mg,Zn) x WO 4 ceramics," *Public Heal. Titles*, vol. 428, no. 1, pp. 94–100, 2012, doi: 10.1080/00150193.2012.675822i.
- [147] A. Rotaru *et al.*, "Nano-electromanipulation of Spin Crossover Nanorods: Towards Switchable Nanoelectronic Devices," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 1745–1749, Mar. 2013, doi: 10.1002/adma.201203020.
- [148] A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, and A. Bousseksou, "Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 35, pp. 4163–4165, Apr. 2012, doi: 10.1039/C2CC30528C.
- [149] F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, and H. S. J. van der Zant, "Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1545–1549, Apr. 2011, doi: 10.1002/adma.201003821.
- [150] J. Kroeber *et al.*, "Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) and [Fe(Htrz)3](BF4)2.cntdot.H2O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato)," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 1404–1412, Aug. 1994, doi: 10.1021/cm00044a044.
- [151] C. Lefter *et al.*, "Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex [Fe(Htrz) 2 (trz)](BF 4)," *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 2, pp. 191–193, Feb. 2014, doi: 10.1002/pssr.201308256.
- [152] A. Bousseksou, G. Molnár, P. D... of M. Chemistry, and undefined 2003, "Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices," *pubs.rsc.org*.
- [153] K. F. Purcell and M. P. Edwards, "Cooperativity in thermally induced intersystem crossing in solids: Fe(phen)2(NCR)2, R = BH3, BPh3, S, Se," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 17, pp. 2620–2625, Aug. 1984, doi: 10.1021/ic00185a016.
- [154] C. Cantin, J. Kliava, A. Marbeuf, and D. Mikailitchenko, "Cooperativity in a spin transition ferrous polymer: Interacting domain model, thermodynamic, optical and EPR study," *Eur. Phys. J. B*, vol. 12, no. 4, pp. 525–540, Dec. 1999, doi: 10.1007/s100510051035.
- [155] R. Jakobi, H. Spiering, and P. Gütllich, "Thermodynamics of the spin transition in [FexZn1-x(2-pic)3]Cl2 · EtOH," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 2, pp. 267–275, Feb. 1992, doi: 10.1016/0022-3697(92)90055-I.
- [156] P. Ganguli, P. Guetlich, and E. W. Mueller, "Effect of metal dilution on the spin-crossover behavior in [FexM1-x(phen)2(NCS)2] (M = Mn, Co, Ni, Zn)," *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 3429–3433, Sep. 1982, doi: 10.1021/ic00139a032.
- [157] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. M.-C. Physics, and undefined 1982, "The effect of the lattice expansion on high spin ⇌ low spin transitions," *Elsevier*.
- [158] H. Spiering and N. Willenbacher, "Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-

- crossover compounds. II," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, no. 50, pp. 10089–10105, Dec. 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/50/011.
- [159] H. Bolvin and O. Kahn, "Ising model for low-spin high-spin transitions in molecular compounds; within and beyond the mean-field approximation," *Chem. Phys.*, vol. 192, no. 3, pp. 295–305, Mar. 1995, doi: 10.1016/0301-0104(94)00409-4.
- [160] R. Zimmermann and E. König, "A model for high-spin/low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 38, no. 7, pp. 779–788, Jan. 1977, doi: 10.1016/0022-3697(77)90072-5.
- [161] S. Ohnishi and S. Sugano, "Strain interaction effects on the high-spin-low-spin transition of transition-metal compounds," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 14, no. 1, pp. 39–55, Jan. 1981, doi: 10.1088/0022-3719/14/1/007.
- [162] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, and F. Varret, "Total free energy of a spin-crossover molecular system," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 18, p. 184106, Nov. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.184106.
- [163] N. Willenbacher and H. Spiering, "The elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, no. 8, pp. 1423–1439, Mar. 1988, doi: 10.1088/0022-3719/21/8/017.
- [164] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, and P. Gütllich, "The effect of the lattice expansion on high spin \rightleftharpoons low spin transitions," *Chem. Phys.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 65–71, Jun. 1982, doi: 10.1016/0301-0104(82)85080-5.
- [165] J. D. Eshelby, "The Continuum Theory of Lattice Defects," in *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*, vol. 3, no. C, 1956, pp. 79–144.
- [166] W. L.-Z. Phys. and U. 1920, "Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern," *cds.cern.ch*, 1920.
- [167] S. G. BRUSH, "History of the Lenz-Ising Model," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 4, pp. 883–893, Oct. 1967, doi: 10.1103/RevModPhys.39.883.
- [168] M. E. N. Physique, "Etude du model Ashkin-Teller à spins mélangés (1,3/2)," 2017.
- [169] J. Wajnflasz, "Etude de la transition „Low Spin”-„High Spin” dans les complexes octaédriques d’ion de transition," *Phys. status solidi*, vol. 40, no. 2, pp. 537–545, Jan. 1970, doi: 10.1002/pssb.19700400212.
- [170] R. A. Bari and J. Sivardidre, "Low-Spin-High-Spin Transitions in Transition-Metal-Ion Compounds," 1972.
- [171] R. Zimmermann, "A model for high-spin/low-spin transitions with an interpretation of thermal hysteresis effects," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 44, no. 2, pp. 151–158, Jan. 1983, doi: 10.1016/0022-3697(83)90164-6.
- [172] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, "Ising-like model for the two-step spin-crossover," *J. Phys. I*, vol. 2, no. 7, pp. 1381–1403, Jul. 1992, doi: 10.1051/jp1:1992217.
- [173] T. Kambara, "Theory of high-spin \rightleftharpoons low-spin transitions in transition metal compounds induced by cooperative molecular distortions and lattice strains," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 8, pp. 4557–4565, Apr. 1981, doi: 10.1063/1.441644.
- [174] T. K.-J. of the P. S. of Japan and U. 1980, "The Effect of Iron Concentration on the (Remark: Graphics omitted.) Transitions in Iron Compounds," *jstage.jst.go.jp*, 1980.
- [175] T. Kambara, "Theory of high-spin \rightleftharpoons low-spin transitions in transition metal compounds induced by the Jahn–Teller effect," *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 9, pp. 4199–4206, May 1979, doi: 10.1063/1.438044.
- [176] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, M. Nishino, and S. Miyashita, "Properties of the low-spin high-spin interface during the relaxation of spin-crossover materials, investigated through an electro-elastic model," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 19, p. 194706, Nov. 2013, doi: 10.1063/1.4829462.

- [177] A. Slimani, K. Boukheddaden, F. Varret, H. Oubouchou, M. Nishino, and S. Miyashita, "Microscopic spin-distortion model for switchable molecular solids: Spatiotemporal study of the deformation field and local stress at the thermal spin transition," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 1, p. 014111, Jan. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.014111.
- [178] M. Nishino, K. Boukheddaden, and S. Miyashita, "Molecular dynamics study of thermal expansion and compression in spin-crossover solids using a microscopic model of elastic interactions," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 1, p. 012409, Jan. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.012409.
- [179] C. Chong, A. Slimani, F. Varret, ... K. B.-C. P., and U. 2011, "(ClO4) 2 single crystals: Size effect and," *Elsevier*.
- [180] F. Varret *et al.*, "The propagation of the thermal spin transition of [Fe(btr)2(NCS)2]·H2O single crystals, observed by optical microscopy," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 10, p. 2333, 2011, doi: 10.1039/c1nj20332k.
- [181] A. Slimani, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Garrot, H. Oubouchou, and S. Kaizaki, "Velocity of the High-Spin Low-Spin Interface Inside the Thermal Hysteresis Loop of a Spin-Crossover Crystal, via Photothermal Control of the Interface Motion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 8, p. 087208, Feb. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.087208.

Titre : Développement de nouvelles Céramiques Moléculaires Fonctionnelles à Conversion de Spin (SCO) par Cool-SPS.

Résumé : Le complexe de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ est probablement le plus étudié, dans la communauté de SCO, car il présente une bonne stabilité chimique et sa commutation entre les deux états haut et bas spin se fait de manière réversible, avec une large hystérèse aux alentours de l'ambiante. Alors que la structure cristalline de son polymorphe I est déjà connue, nous rapportons, ici, celle de son polymorphe II. Cependant, l'ambition d'utiliser ces composés dans des dispositifs appliqués est liée à leur mise en forme. Parmi celles-ci, l'élaboration de céramiques n'avait jamais été envisagée pour des raisons évidentes de fragilité thermodynamique. Grâce au Cool-SPS, nous avons réussi à obtenir les premières céramiques moléculaires fonctionnelles (SCO). Une optimisation des paramètres expérimentaux de frittage (température, pression, puissance, rampes...) a été faite et leurs influences sur les propriétés structurales et microstructurales et leurs comportements de commutation ont été étudiés. Et dans le but d'élaborer le diagramme de phase (T/P), un suivi fin de la transition de spin, révélant une piezo-hystérèse, a été fait grâce à la diffraction des rayons X sur poudre, sous pression *in situ* à l'aide du rayonnement synchrotron. Ce travail nous a amené, notamment à effectuer une étude thermodynamique approfondie, basée sur des modèles théoriques existants (Slichter-Drickamer, Sorai-Seki), afin de mieux comprendre les effets provoqués par le frittage de ces composés à conversion de spin.

Mots clés : Conversion de spin, Molécules commutables, Céramiques moléculaires fonctionnelles, Cool-SPS, Relation structure-propriétés, Polymorphisme.

Title : Development of new Functional Molecular Spin-Crossover Ceramics by Cool-SPS

Abstract : The $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ complex is probably the most studied, in the SCO community, because it exhibits good chemical stability and reversible switching between the two high and low spin states, with large hysteresis around ambient. While the crystal structure of its polymorph I is already known, we report here that of its polymorph II. However, the ambition to use these compounds in applied devices is related to their shaping. Among these, the ceramic aspect had never been studied due to their thermodynamic fragility. Thanks to Cool-SPS, we succeed to obtain the first SCO functional molecular ceramic. An optimization of the experimental sintering parameters (temperature, pressure, power, ramps, etc.) was carried out and their influences on the structural and microstructural properties and their switching behaviors were studied. And in order to develop the phase diagram (T/P), a fine follow-up of the spin transition, on the powder, with a synchrotron radiation, under high-pressure X-ray diffraction provides a fine track of the pressure-induced SCO and showed a piezo-hysteresis. This work lead us, to a detailed thermodynamic study, based on existing theoretical models (Slichter-Drickamer, Sorai-Seki), in order to better understand the effects caused by the sintering of these spin-conversion compounds.

Keywords : Spin-crossover, Switchable molecules, Functional molecular ceramics, Cool-SPS, Structure-properties relationship, Polymorphism.

Unité de recherche

[ICMCB, UMR 5026, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer 3600 Pessac]