

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE
Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)

THÈSE présentée par
HILAIRE MBA

soutenue le : **19 Novembre 2025**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**
Discipline/S spécialité : Physique de la Matière Condensée

**Microscopie Électronique
Ultrarapide des Nanomatériaux**

THÈSE dirigée par :

M. BANHART FLORIAN
CO-ENCADREMENT
M. PICHER MATTHIEU

Professeur, Université de Strasbourg

Ingénieur de Recherche, Université de
Strasbourg

RAPPORTEURS :

MME. LOISEAU ANNICK
M. DEMORTIÈRE ARNAUD

Directeur de Recherche, Onera - LEM, Paris
Directeur de Recherche, LRCS, Amiens

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. LAGRANGE THOMAS
MME. MEURET SOPHIE

Professeur Associé, EPFL, Suisse
Chargée de Recherche, CEMES, Toulouse

**« Si vous saviez combien de travail j'ai mis dans mon art,
vous ne diriez pas que c'est du génie ! »**

Michel-Ange

Abstract

This thesis focuses on the study of phase transitions and photoinduced phenomena at the nanoscale using ultrafast transmission electron microscopy (UTEM), a technique combining nanoscale spatial resolution with temporal resolution on the order of picoseconds to nanoseconds. The work examined various materials such as spin-crossover compounds (SCO), titanium oxide (Ti_3O_5), iron oxide (Fe_3O_4), and graphene oxide, whose structural and electronic properties change under laser excitation. After presenting the theoretical foundations of phase transitions and the operation of the UTEM at Strasbourg (IPCMS), the thesis investigated the photoinduced dynamics in these systems. The results showed that incorporating thermally active nanoparticles into SCO compounds strongly influences the transition kinetics, with non-plasmonic iron-based systems (Fe_3O_4 , Prussian Blue) proving photothermally efficient such as gold-based plasmonic systems. In the case of Ti_3O_5 , oscillatory transitions between the β and λ phases were observed for the first time following a single laser pulse in individual nanocrystals, while these oscillations disappear in focused ion beam (FIB)-prepared lamellae, highlighting the impact of material morphology and geometry. This work demonstrates the power and versatility of ultrafast electron microscopy for probing light-matter interactions in nanomaterials, while laying the foundation for future experimental and theoretical developments aiming at controlling matter with light.

Keywords: Ultrafast electron microscopy, Phase transitions, Ti_3O_5 , Spin crossover, Fe_3O_4 , Photothermal effects, Light-matter interactions

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude des transitions de phase et des phénomènes photoinduits à l'échelle nanométrique à l'aide de la microscopie électronique ultrarapide (UTEM), une technique combinant une résolution spatiale nanométrique à une résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde à nanoseconde. Les travaux ont porté sur différents matériaux tels que les composés à commutation de spin (SCO), l'oxyde de titane Ti_3O_5 , l'oxyde de fer Fe_3O_4 et l'oxyde de graphène dont les propriétés structurales et électroniques se modifient suite à une excitation laser. Après avoir présenté les fondements théoriques des transitions de phase et le fonctionnement de l'UTEM de Strasbourg (à l'IPCMS), la thèse s'est consacrée à étudier les dynamiques photoinduites dans ces systèmes. Les résultats préliminaires ont montré que l'incorporation de nanoparticules thermiques dans les composés SCO influence fortement la cinétique des transitions, et les systèmes non-plasmoniques à base de fer (Fe_3O_4 , bleu de Prusse) se sont révélés efficaces photothermiquement comme les systèmes plasmoniques à base d'or. Dans le cas du Ti_3O_5 , des transitions oscillatoires entre les phases β et λ ont été observées pour la première fois suite une impulsion laser dans un nanocristal individuel, tandis que ces oscillations ne se produisent pas lorsque le matériau est sous forme de lamelle préparée par faisceau d'ions focalisés (focused ion beam - FIB), mettant en évidence l'impact de la morphologie et de la géométrie du matériau. Ces travaux démontrent la puissance et la polyvalence de la microscopie électronique ultrarapide pour sonder les interactions lumière-matière dans les nanomatériaux, tout en posant les bases pour de futurs développements expérimentaux et théoriques visant à contrôler la matière par la lumière.

Mots-clés : Microscopie électronique ultrarapide, Transitions de phase, Ti_3O_5 , Commutation de spin, Fe_3O_4 , Effets photothermiques, Interactions lumière-matière

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu Tout-Puissant, pour Sa présence constante, Sa grâce et la force qu'il m'a accordée tout au long de ce parcours. Dans les moments de doute comme dans ceux de réussite, j'ai puisé en lui la sérénité, la patience et la clarté d'esprit nécessaires pour avancer. Il est écrit : << Que la lumière soit ! ... >>, et cette lumière, à la fois physique et spirituelle, a guidé mes pas dans cette recherche sur l'infiniment petit et rapide. Que sa sagesse continue d'éclairer mes pensées et mes actions, aujourd'hui comme demain. À celui qui donne la sagesse de comprendre, je dis humblement merci.

La thèse est un long voyage, parfois sinueux, souvent exigeant, mais toujours formateur. À l'image des électrons que nous accélérons pour percer le mystère du nanomonde, ces trois années furent une quête de précision, de patience, de passion et de compréhension. Trois années durant lesquelles le temps, celui que nous figeons dans les images ultrarapides et celui que nous vivons à travers nos expériences humaines, a pris un sens nouveau pour moi.

Je tiens donc tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Florian BANHART, qui m'a fait l'honneur de m'accueillir dans son équipe et de me confier ce projet de recherche. Je le remercie sincèrement pour sa confiance, son exigence scientifique, sa disponibilité et la richesse de ses enseignements. Son expérience, ses conseils avisés et sa vision claire de la recherche ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Travailler sous sa direction a été un privilège, j'ai beaucoup appris de sa manière d'aborder la science avec exigence, curiosité et simplicité à la fois, cela a profondément influencé ma façon de penser et de chercher.

Mes remerciements les plus sincères vont également au Docteur Matthieu PICHER, mon codirecteur de thèse. Plus qu'un mentor, il a été un véritable compagnon de route dans cette aventure scientifique. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, et sa confiance. Son sens du détail, sa persévérance dans la résolution des problèmes expérimentaux, et sa passion pour la microscopie ont été pour moi une source d'inspiration constante. Grâce à lui, j'ai appris à voir dans l'invisible non seulement à travers les électrons, mais aussi à travers les idées.

Je remercie également les membres de mon jury, les deux rapporteurs Mme. Annick LOISEAU, et M. Arnaud DEMORTIERE, et les deux examinateurs M. Thomas LAGRANGE et Mme. Sophie MEURET, qui ont accepté de consacrer de leur temps pour évaluer ce travail, d'enrichir la discussion scientifique et d'apporter leur regard critique et constructif.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers les organismes et institutions qui ont rendu ce travail possible grâce à leur soutien financier et logistique. Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 du CNRS et de l'Université de Strasbourg, dans le cadre d'un financement de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Je remercie également l'ensemble des personnels techniques, administratifs et scientifiques de l'IPCMS pour leur efficacité, leur dévouement et leur disponibilité. Leur travail, souvent discret mais essentiel, constitue le fondement même de nos ambitions scientifiques. Je remercie aussi le programme international QMat (Quantum Materials), qui m'a offert une bourse pour venir en France poursuivre mon Master, puis a apporté un précieux soutien durant ma thèse, pour la maintenance de nos équipements.

Mes pensées reconnaissantes vont aussi à mes amis, collègues doctorants et chercheurs, compagnons de couloirs, de pause-café salvatrice, de frustrations et de victoires partagées.

Merci pour les discussions scientifiques animées, pour vos conseils, vos encouragements, et vos moments d'amitié sincère. Ce sont ces instants, simples mais sincères, qui font la beauté et la richesse de la vie de laboratoire. Je pense en particulier ici à Mikael Cedric TAKOUSTIN, Dris IHIWAKRIM, Walid BAAZIZ, Aliou Sadia TRAORE, Steve Dave WANSI, Igor NGOUAGNIA, et Cheick Oumar DIARRA. J'ai également une pensée particulière à ceux avec qui j'ai partagé le même bureau, les doctorants et anciens doctorants de l'équipe 3D-TEM, et l'ensemble des chercheurs du département DSI.

J'aimerais également remercier les collaborateurs scientifiques internes et extérieurs à l'IPCMS avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, M. Guillaume CHASTANET, Mme. Nathalie DARO, M. Philippe RABILLER, M. Maciej LORENC, Mme Laure CATALA, et M. Benoit PICHON. Merci pour les échantillons synthétisés, pour les projets réalisés ensemble. Le dialogue entre disciplines, et le relationnel restent pour moi les plus grandes richesses de la recherche.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de suivi, M. Jean-François DAYEN, M. Mathieu GALLART, et Marc SCHMUTZ, pour leur accompagnement bienveillant et leurs conseils avisés tout au long de ma thèse. Leurs remarques constructives et leurs encouragements m'ont permis de prendre du recul sur mes travaux, d'affiner mes questionnements scientifiques et d'avancer avec plus de confiance. Leur regard extérieur, à la fois critique et stimulant, a été d'une grande aide dans les moments clés de ce projet.

Je n'oublie pas les enseignants qui ont jalonné mon parcours académique, depuis mes années du lycée, et d'université jusqu'à aujourd'hui. Leur passion pour la connaissance et leur exigence intellectuelle ont forgé en moi le goût de la rigueur et la curiosité scientifique. Je pense ici à M. NONGNI qui a été mon tuteur et mentor au lycée de Cité des Palmiers à Douala, de même que M. WANDA, et M. KENGNE. Je pense à M. ABOUEM qui m'a impressionné et motivé à mes débuts à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Yaoundé où j'ai obtenu mon agrégation en Physique et Chimie, à Mme. Etindelle KAKAILE mon encadreur de fin d'étude à l'ENS, qui m'a initié à la recherche. Je pense à M. Mebarek ALOUANI mon responsable de Master Matière Condensée et Nanophysique (MCN) qui à mon arrivée en France, a cru en moi dès le début, et n'a pas cessé de me suivre et de m'encourager jusqu'à présent.

Je veux enfin remercier ma famille, pour tout. À mes parents, ma chère mère bien aimée Maman Hélène KOUONGNE, Maman Elise KOUANG, Maman Jeanne d'Arc, Papa Silvestre, Maman Emily, Maman Clarisse, Maman Rosine, etc., pour leur amour, leurs sacrifices et leur foi indéfectible en moi. À mes frères et sœurs, pour leur affection et leurs encouragements. Vous êtes ma base solide, mon point d'ancrage, ma plus grande source de force.

Et à Blanche, ma compagne, ma lumière dans l'ombre des longues nuits passées au laboratoire et dans la rédaction. Merci pour ton amour, ton soutien indéfectible, et ta compréhension dans les moments d'absence. Tu as su m'accompagner avec douceur et courage dans chaque étape de cette aventure. Cette thèse t'appartient aussi, car sans toi, elle n'aurait pas eu le même sens.

Cette thèse n'est pas seulement la conclusion d'un travail scientifique sur la microscopie électronique ultrarapide des nanomatériaux, elle est aussi le témoignage d'une aventure humaine faite de curiosité, d'efforts, d'échanges et de passion. Si la science nous apprend à comprendre la matière, elle nous enseigne aussi la beauté du monde qui nous entoure.

À toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à cette aventure : Merci.

Table des matières

Abstract	i
Résumé	iii
Remerciements.....	iv
Introduction générale.....	1
Chapitre 1.....	4
Généralités sur les transitions de phases	4
1.1 Définition et concepts théoriques	4
1.1.1 Définition et contexte.....	4
1.1.2 Description thermodynamique de la transition de phase	5
1.1.3 Types de transitions de phase structurales	7
1.2 Dynamique des transitions de phase photoinduites.....	8
1.3 Description des Matériaux étudiés.....	9
1.3.1 Les matériaux à commutation de spin (SCO).....	10
1.3.2 L'oxyde de titane Ti_3O_5	16
1.4 Méthodes de détection de la transition de phase	18
Références :	20
Chapitre 2 :	28
La microscopie électronique ultrarapide	28
2.1 Etude des processus rapides	29
2.1.1 Echelles temporelles typiques.....	29
2.1.2 La méthode pompe-sonde	30
2.2 Méthode Pompe-sonde et Microscope électronique	32
2.2.1 Historique de l'UTEM/DTEM.....	33
2.2.2 Applications de l'UTEM/DTEM	36
2.3 Microscope électronique ultrarapide.....	37
2.3.1 Problématique de la répulsion coulombienne	38
2.3.2 Description générale du microscope électronique ultrarapide.....	39
2.3.3 Modes de fonctionnement	41
2.4 Présentation du setup UTEM de Strasbourg	43
2.4.1 Les lasers disponibles	44
2.4.2 Le canon à électrons	44
2.4.3 Modes de Fonctionnement du point de vue du type de laser utilisé.....	45
2.5 Indexation des clichés de diffraction.....	48

Références :	50
Chapitre 3.....	55
Étude des transitions de phase dans les matériaux à commutation de spin.....	55
3.1 Contexte de l'étude et description des systèmes étudiés	55
3.1.1 Contexte de l'étude.....	55
3.1.2 Aspects électroniques et magnétiques du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$	56
3.1.3 Structure cristalline.....	57
3.2 Résultats expérimentaux.....	59
3.2.1 Tests des propriétés de thermo-switch entre les phases LS et HS sur des particules de SCO pures avec un faisceau d'électrons continu.....	59
3.2.2 Etude des défauts structuraux dans les cristaux de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$	61
3.3 Etude des transitions de phases photoinduites dans nanoparticules de SCO contenant des nano-chauffeurs	68
3.3.1 Contexte et motivations.....	68
3.3.2 Conditions expérimentales.....	69
3.3.3 Tomographie des particules $\text{SCO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$	70
3.3.4 Mesures à résolution temporelle sur chaque système de $\text{SCO}@\text{nano-chauffeurs}$	71
Références :	77
Chapitre 4.....	80
Etudes de la photoexcitation des nanoparticules de Fe_3O_4	80
4.1 Méthodologie expérimentale.....	80
4.2 Photoexcitation résolution en temps du Fe_3O_4	82
Références :	85
Chapitre 5.....	86
Etude des transitions de phases dans le Ti_3O_5	86
5.1 Description structurale	86
5.2 Quelques études précédentes réalisées sur le Ti_3O_5	88
5.3 Etude de la transformation de phase de la phase β à la phase λ dans les nanocristaux de Ti_3O_5	90
5.3.1 Condition expérimentales	92
5.3.2 Transformation irréversible de phases bêta (β) et lambda (λ) sous impulsions laser de nanosecondes.....	93
5.3.3 Etudes de la transformation de phase réversible de la phase bêta (β) à la phase lambda (λ) sous impulsions laser de nanosecondes	98
5.4 Etude de la transformation de phase réversible de la phase β à la phase λ dans la lame FIB de Ti_3O_5	105
5.4.1 Etude de l'élasticité de la lame FIB de Ti_3O_5	106
5.4.2 Etude de la transformation de phase β à λ dans la lame FIB de Ti_3O_5	109

Références :	113
Conclusion générale	116
Contributions scientifiques	118

Introduction générale

Depuis les débuts de la science moderne, l'être humain n'a cessé de chercher à comprendre la matière et ses transformations. De la simple observation à l'œil nu jusqu'à l'imagerie atomique, chaque avancée instrumentale a repoussé les limites de notre regard sur le monde microscopique. Les microscopes optiques ont ouvert la voie à la découverte d'un univers invisible, et l'invention des microscopes électroniques a marqué une révolution : celle de pouvoir visualiser la structure atomique des matériaux. Mais observer la matière dans son état statique ne suffit plus. Pour comprendre les lois physiques qui régissent le monde nanométrique, il est nécessaire de saisir le mouvement même des atomes, d'observer comment la matière évolue dans le temps.

Cette quête rejoint un défi majeur : les processus physico-chimiques à l'échelle nanométrique tels que les transitions de phase, les commutations électroniques ou les réarrangements structuraux se produisent sur des échelles de temps extrêmement courtes, allant de la femtoseconde à la nanoseconde.¹⁻⁴ Ces échelles de temps ultrarapides ont longtemps échappé à notre observation directe, et ce n'est qu'avec les travaux d'Ahmed Zewail, pionnier de la femtochimie, qu'une nouvelle ère a vu le jour, celle où l'on ne se contente plus d'observer la matière figée, mais où l'on filme la dynamique du monde atomique.⁵

Cependant, si la plupart des techniques ultrarapides telles que les spectroscopies pompe-sonde optiques ou les sources synchrotron offrent une excellente résolution temporelle, elles souffrent d'un manque de résolution spatiale.⁶⁻⁸ Inversement, la microscopie électronique en transmission (TEM) permet une résolution spatiale nanométrique, mais avec un faisceau d'électrons continu incapable de suivre les dynamiques rapides.⁹ Pour combler ce fossé, une idée visionnaire est née : associer la haute résolution spatiale du TEM à la résolution temporelle de la femtochimie. C'est ainsi qu'est née la microscopie électronique ultrarapide (UTEM), dans laquelle un microscope électronique fonctionne en mode pompe-sonde, combinant une impulsion laser excitant l'échantillon et une impulsion d'électrons ultracourte permettant de sonder son évolution dans le temps.^{2,10,11}

L'instrument UTEM installé en 2014 à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre du programme national EQUIPEX, est un des premiers en France. Il offre la possibilité d'explorer, avec une précision nanométrique et une résolution temporelle pico & nanoseconde, les transformations structurales et électroniques dans une grande variété de matériaux fonctionnels. C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR NANOHEATERS, qui vise à étudier les dynamiques de transformations de phases dans les systèmes nanométriques.

Les matériaux fonctionnels présentent des propriétés physiques remarquables qui peuvent être modulées par des stimuli externes tels que la température, la pression, le champ électrique, magnétique ou encore la lumière. Ces phénomènes, souvent associés à des transitions de phase, se traduisent par des modifications de l'ordre électronique, magnétique ou structural du matériau. En particulier, les systèmes d'intérêt dans ce travail sont ceux dont la structure ou le volume se modifie sous l'effet d'une excitation externe, rendant possible l'étude directe dans le microscope. Parmi eux, les matériaux à commutation de spin (Spin Crossover, SCO),

composés à base de complexes métalliques pouvant passer d'un état de spin bas (BS) à un état de spin haut (HS) sous l'effet d'une stimulation thermique, de pression ou de lumière. Et cette transition s'accompagne généralement d'un changement de volume de l'ordre de quelques pourcents. Ces propriétés en font des candidats prometteurs pour des applications en mémoires optiques, capteurs moléculaires ou dispositifs de commutation bistables, où la lumière peut être utilisée pour contrôler l'état du matériau.¹²⁻¹⁴ Un autre système d'intérêt est le Ti_3O_5 , un oxyde métallique présentant une transition de phase réversible entre deux de ses phases β et λ à température ambiante suite à une excitation laser, ceci marqué par un changement de propriétés électroniques et structurales. Ce comportement en fait un matériau d'intérêt pour le stockage d'énergie thermique, les dispositifs à mémoire optique et les interrupteurs ultrarapides, où la stabilité et la rapidité de la commutation sont cruciales.^{15,16}

L'objectif général de cette thèse est donc d'étudier, à l'aide de la microscopie électronique ultrarapide, les dynamiques des transitions de phase dans différents nanomatériaux présentant des changements de structure ou de volume sous excitation optique, comme les matériaux à commutation de spin (SCO) et le Ti_3O_5 . Il s'agit d'identifier les mécanismes physiques qui gouvernent ces transitions, d'analyser les réponses structurales à l'échelle du nanomètre et de la nanoseconde, et d'établir des corrélations entre la nature du matériau, sa structure, et la cinétique observée. Ces travaux visent à contribuer à la compréhension fondamentale des processus de conversion énergie-lumière-matière et à ouvrir la voie à de nouvelles stratégies de contrôle ultrarapide des propriétés fonctionnelles des matériaux.

Plan de la thèse

La thèse est structurée en six chapitres principaux :

Chapitre 1 : Présente les généralités sur les transitions de phase, en abordant leurs classifications, leurs mécanismes fondamentaux et les principaux modèles théoriques permettant de les décrire, avec un accent particulier sur les systèmes étudiés dans cette thèse, les composés à commutation de spin (SCO) et le Ti_3O_5 .

Chapitre 2 : Présente les principes et développements de la microscopie électronique ultrarapide (UTEM), ainsi que spécificités expérimentales de l'instrument installé à l'IPCMS, qui constitue la plateforme expérimentale principale de ce travail.

Chapitre 3 : Présente l'étude des transitions de phase dans les matériaux à commutation de spin (SCO), en explorant les dynamiques photoinduites et l'influence de l'incorporation de nanoparticules thermiques dans ceux-ci.

Chapitre 4 : Présente une étude de la photoexcitation des nanoparticules de Fe_3O_4 , pour comprendre les mécanismes de génération de chaleur ces nanoparticules thermiques.

Chapitre 5 : Présente l'étude des transitions de phase dans le Ti_3O_5 , en particulier la transition réversible entre les phases β et λ , observée par microscopie électronique ultrarapide.

Conclusion générale : Résume les principaux résultats obtenus, met en perspective les avancées apportées par ce travail et ouvre des pistes de recherche pour la poursuite des études sur la dynamique des nanomatériaux et leurs applications.

Références :

1. Sinha, S. K. *et al.* Nanosecond electron pulses in the analytical electron microscopy of a fast irreversible chemical reaction. *Nat Commun* **10**, 3648 (2019).
2. Hu, Y. *et al.* Laser-Driven Transient Phase Oscillations in Individual Spin Crossover Particles. *Small* **19**, 2303701 (2023).
3. Mariette, C. *et al.* Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time-resolved X-ray powder diffraction. *Nat Commun* **12**, 1239 (2021).
4. Varret, F. *et al.* Real-Time Observation of Spin-Transitions by Optical Microscopy. in *Spin-Crossover Materials* 425–441 (Wiley, 2013). doi:10.1002/9781118519301.ch16.
5. Zewail, A. H. Laser Femtochemistry. *Science* **242**, 1645–1653 (1988).
6. Rischel, C. *et al.* Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature* **390**, 490–492 (1997).
7. Michalowicz, A., *et al.* 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). *Chemistry of Materials* **7**, 1833–1842 (1995).
8. Lloyd-Hughes, J. *et al.* The 2021 ultrafast spectroscopic probes of condensed matter roadmap. *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 353001 (2021).
9. Hu, Y. *et al.* Phase Transformations of Individual Ti₃O₅ Nanocrystals Studied by *In Situ* Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **128**, 13991–13997 (2024).
10. Khammari A. Etude des transformations irréversibles dans des nanosystèmes par microscopie électronique ultrarapide, thesis. (IPCMS, Strasbourg, 2020).
11. Hu, Y. Ultrafast electron microscopy of transient states in nanomaterials. thesis (IPCMS, Strasbourg, 2022).
12. Létard, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 221–249 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg). doi:10.1007/b95429.
13. Li, H. & Peng, H. Recent advances in self-assembly of spin crossover materials and their applications. *Curr Opin Colloid Interface Sci* **35**, 9–16 (2018).
14. Pavanello, F., Charbonnier, B. & Noe, P. Phase-change materials for photonic applications. *Photoniques* 45–49 (2024) doi:10.1051/photon/202412545.
15. Åsbrink, S. & Magnéli, A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti₃O₅. *Acta Crystallogr* **12**, 575–581 (1959).
16. Ohkoshi, S. *et al.* Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. *Nat Chem* **2**, 539–545 (2010).

Chapitre 1

Généralités sur les transitions de phases

Imaginez un matériau capable de changer radicalement ses propriétés, de passer d'un isolant électrique à un conducteur, ou d'altérer sa couleur et sa structure atomique simplement sous l'effet d'une excitation externe. Ces transformations, connues sous le nom de transitions de phase, ne sont pas seulement des curiosités scientifiques, elles sous-tendent de avancées technologiques révolutionnaires, du stockage d'énergie aux dispositifs optoélectroniques. Dans ce chapitre, nous explorons d'abord les principes fondamentaux et bases théoriques des transitions de phase, avant de plonger sur le contexte de nos recherches sur les dynamiques nano-échelles avec un focus sur les complexes à commutation de spin (SCO) et le pentaoxyde de titane (Ti_3O_5), tout en mettant en lumière leurs intérêts et applications.

1.1 Définition et concepts théoriques

1.1.1 Définition et contexte

Une transition de phase est le changement réversible ou irréversible des propriétés électroniques, magnétiques, et/ou structurales d'un matériau à la suite d'une modification des conditions externes de température, pression, champ électrique ou magnétique, et excitation lumineuse.¹⁻³ Quelques exemples de changements de propriétés sont par exemple : le réarrangement structural, modification du comportement magnétique et/ou optique, le changement d'état (fusion, solidification...), les brisures de symétries...

Au-delà de leur intérêt fondamental en physique et chimie du solide, les transitions de phase constituent le socle de nombreuses applications technologiques. Leur caractère abrupt et contrôlable en fait des leviers pour concevoir des dispositifs à fonction mémoire, capteurs, actionneurs, ou encore systèmes de conversion d'énergie.⁴⁻⁶ Par exemple, les transitions métal – isolant servent de base à des commutateurs rapides et à des transistors de nouvelle génération.^{7,8} Les transitions magnétiques sont exploitées dans l'enregistrement magnétique et le stockage d'énergie et d'information (via la chaleur latente), les capteurs et modulateurs d'affichages intelligents (détectant température ou pression).^{5,7,9} Les transitions structurales induites par la lumière ouvrent la voie à des matériaux photocommutables et photomécaniques, capables de convertir directement un stimulus optique en réponse fonctionnelle.¹⁰⁻¹⁴

Mais au cœur de ces enjeux applicatifs se posent des problématiques physiques fondamentales : comment une transition de phase naît-elle spatialement et évolue-t-elle temporellement ? Quelles sont les mécanismes élémentaires (nucléation, croissance, propagation d'interfaces) qui gouvernent sa cinétique (les temps caractéristiques de transformations) ? Quel est le rôle de la taille et de la géométrie ? Comment les interactions coopératives à longue portée influencent-elles la transition ?

Il existe à ce jour de nombreuses études qui répondent à certains de ces questionnements, et quelques-unes seront abordées par la suite. Mais le nombre d'études sur la dynamique de transformation à l'échelle du nanoobjet individuel reste limité à cause de la difficulté à pouvoir les suivre spatialement et temporellement. En effet, la réduction de taille des matériaux à l'échelle nanométrique ajoute une couche de complexité : les effets de surface, de confinement et la possible suppression de la nucléation homogène modifient profondément le paysage énergétique et la dynamique des transitions. Ce confinement amplifie les effets de taille, réduisant les barrières d'activation et altérant la coopérativité, posant des défis pour comprendre les mécanismes de transitions. Les études des transitions de phases à l'échelle du nanoobjet individuelle sont une approche particulièrement pertinente pour éclairer les questionnements.

1.1.2 Description thermodynamique de la transition de phase

La description thermodynamique des transitions de phase repose sur les principes fondamentaux de la thermodynamique classique, qui gouvernent l'évolution des systèmes macroscopiques vers l'équilibre en minimisant l'énergie libre appropriée sous des contraintes données¹⁵⁻¹⁷. Ces contraintes macroscopiques externes peuvent être la température T , la pression p , le champ électrique E ou magnétique B , etc. Et celles-ci sont susceptibles de faire varier les paramètres macroscopiques internes comme le volume V , la polarisation P ou la magnétisation M , etc. Cette approche permet de caractériser les transitions comme des points singuliers où des propriétés macroscopiques internes changent abruptement, reflétant une réorganisation microscopique collective. Dans cette section, le cadre général de la thermodynamique sera abordé, suivi de la classification d'Ehrenfest des ordres de transition,¹⁸ et la théorie de Landau.^{19,20}

1.1.2.1 Cadre thermodynamique général

L'équilibre d'un système thermodynamique soumis à des contraintes externes est déterminé par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs G . Elle est définie par :

$$G = H - TS \text{ où } H = U + pV \text{ soit } G = U + pV - TS$$

Où H est l'enthalpie, S l'entropie, U l'énergie interne, p la pression, V le volume et T la température.

Parmi plusieurs phases, celle stable est la phase qui minimise G . Dans le cas de deux phases notées par exemple α et β , la transition de phase survient lorsqu'elles ont des valeurs égales de G , soit $G^\alpha = G^\beta$ à la température de transition T_c . Cette égalité implique alors une coexistence des phases, avec une pente de la courbe $G(T)$ déterminant la chaleur latente de transition, donnée par :

$$\Delta H = T_c \Delta S \text{ où } \Delta S = S^\beta - S^\alpha$$

ΔS est le saut d'entropie, reflétant le changement de désordre lors de la transformation de phase. Durant cette transition, l'énergie libre G reste continue, mais les grandeurs macroscopiques comme le volume $V = -(\partial G / \partial p)_T$, l'entropie $S = -(\partial G / \partial T)_p$, le potentiel chimique

$\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T,P}$ peuvent présenter des changements discontinus. Ce qui amène à parler de l'ordre d'une transition de phase qui fut introduit pour la première fois par Ehrenfest en 1933.^{18,21} Il avait énoncé : « Dans une transition de phase d'ordre n, les dérivées n-ièmes et de niveau supérieur de l'énergie libre en fonction des variables thermodynamiques p et T présentent des discontinuités. » La classification des transitions de phase repose donc sur le comportement de des dérivées de l'énergie libre aux points de transition :^{22,23}

- **Pour les transitions de premier ordre** : la dérivée première selon une des variables thermodynamiques (T, P) de l'énergie libre est discontinue sur le volume et l'entropie :
 - Pour un changement d'entropie : $\Delta S = S^\beta - S^\alpha = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \neq 0$
 - Pour un changement de volume : $\Delta V = V^\beta - V^\alpha = - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \neq 0$

Cette discontinuité d'entropie implique qu'un échange de chaleur latente $L = T\Delta S$ est nécessaire pour effectuer la transition à température constante, appelée température de transition. La nouvelle phase se forme par nucléation hétérogène ou homogène.

- **Pour les transitions de second ordre** : la dérivée seconde selon l'une des variables thermodynamiques de l'énergie libre n'est pas continue. Elles ne présentent pas de discontinuité des premières dérivées de G, soit $\Delta S = 0$ et $\Delta V = 0$. Il n'y a donc pas de chaleur latente et pas de coexistence de phases. En revanche, les dérivées secondes de G présentent une discontinuité ou une divergence, comme :
 - La capacité calorifique à pression constante : $C_p = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$
 - La compression isotherme $\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$
 - Le coefficient de dilation thermique $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)$

Au point critique de transition T_c , les fluctuations du paramètre d'ordre deviennent infinies et corrélées à longue distance. Ehrenfest a étendu cette classification à des ordres supérieurs, théoriquement possibles pour des discontinuités dans des dérivées plus élevées,^{18,24} mais cette classification aux ordres supérieurs a été critiquée car elle ignore les fluctuations, et échoue à déterminer l'ordre lorsque les fluctuations dominent comme l'ont montré Onsager et Ginzburg.²⁵

1.1.2.2 Théorie phénoménologique de Landau

La théorie de Landau offre un cadre unificateur et puissant pour décrire les transitions de phase en se basant sur des principes de symétrie et le concept de paramètre d'ordre η , qui mesure le degré de brisure de symétrie entre phases (par exemple $\eta = M$ pour l'aimantation dans un ferromagnétique).^{19,26,27} L'idée centrale de Landau est de développer l'énergie libre G en une série de puissances de η au voisinage de la transition T_c , en assumant une invariance de symétrie, soit $G(\eta) = G(-\eta)$ qui entraîne une disparition des termes d'ordre impair, on obtient alors :

$$G(p, T, \eta) = G_0(p, T) + a_0(T - T_c)\eta^2 + b(p, T)\eta^4 + c(p, T)\eta^6 + \dots$$

Où $G_0(p, T)$ est l'enthalpie libre de la phase haute symétrie

- **Transition de premier ordre** : On a une transition de premier ordre lorsque $b < 0$, dans ce cas, ce terme tend à déstabiliser l'énergie libre, il faut donc aller jusqu'au terme en η^6 (avec $c > 0$) pour la stabiliser.²⁸ Dans ce cas, la minimisation de G conduit à trois solutions réelles pour η dans un certain intervalle de température. La transition se produit de manière discontinue à une température $T > T_c$ où à $T_c = 0$, avec une barrière énergétique finie entre le minimum $\eta = 0$ et les minima $\eta \neq 0$, et une chaleur latente non nulle. Le fait que le paramètre d'ordre subit un saut à cette transition montre qu'il s'agit bien d'une transition de premier ordre, avec une possible hystérèse.

L'expression de l'énergie libre peut être étendue à la théorie de Ginzburg-Landau en incluant le gradient $d(p, T)(\nabla\eta)^2$,²⁹ permettant de modéliser les interfaces de phase ou les domaines. Ce terme permet de rendre compte des inhomogénéités spatiales (coût énergétique des interfaces).

- **Transition de second ordre** : Pour décrire une transition continue, le développement se limite généralement aux trois premiers termes de cette expression de G .^{20,22} La condition pour avoir une transition de phase est que le coefficient $a_0(T - T_c)$ change de signe à la température critique T_c , tandis que $b(p, T) > 0$ pour assurer la stabilité. La minimisation de G par rapport à η donne alors :

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 2a_0(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 = 0$$

Qui donne comme solutions : $\eta = 0$ si $T > T_c$ pour la phase désordonnée et l'énergie libre a un seul minimum, et $\eta = \pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2b}}$ pour $T < T_c$ pour la phase à basse température ou ordonnée, et l'énergie libre a deux minima, qui représentent la brisure de symétrie. Le fait que la dérivée seconde de G présente une discontinuité à T_c démontre bien la transition de second ordre.

Il ressort donc que, dans les transitions de phase du premier ordre, les deux phases ont des structures différentes à la température critique de transition T_c , et présente une hystérèse : le mécanisme de transition est du type germination et croissance, et sont dites transitions discontinues. Pour les transitions de second ordre, les deux phases ont une structure identique au point critique de transition, il n'y a pas d'hystérèse, et la transition est continue.

1.1.3 Types de transitions de phase structurales

Les transitions de phases peuvent être dans certains cas des transitions de phase structurales. Ce sont des transitions qui impliquent un réarrangement de la structure cristalline, et peuvent être classées en deux catégories : les transitions displacives et celles reconstructives.^{26,30,31}

- **Les transitions displacives** : Elles sont caractérisées par un déplacement coordonné et collectif des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre dans la phase de haute symétrie à haute température. Ces déplacements sont faibles par rapport aux paramètres de maille, ne brisent pas de liaisons chimiques fortes et se produit sans

diffusion atomique (les atomes voisins conservent leurs voisins).^{32,33} Ce mécanisme est typiquement associé à des transitions de second ordre ou faiblement de premier ordre, où la symétrie est brisée de manière continue sans réarrangement majeur des liaisons chimiques.

- **Les transitions reconstructives ou ordre-désordre** : Elles sont caractérisées par une rupture et reconstruction d'une partie des liaisons chimiques lors de la transition.^{26,31,34} La phase haute température ou haute symétrie est désordonnée, et la phase basse température est ordonnée. Thermodynamiquement, ces transitions présentent des discontinuités dans la première dérivée de l'énergie libre G par rapport au volume ou l'entropie, c'est donc des transitions de premier ordre qui se font avec une chaleur latente, et une hystérèse thermique.

1.2 Dynamique des transitions de phase photoinduites

Les dynamiques des transitions photo-induites représentent une extension non-équilibre des principes thermodynamiques classiques, où l'excitation laser perturbe le système loin de l'équilibre, initiant une série de processus sur des échelles temporelles multiples. Ce phénomène est connu sous le nom de transitions de phase photo-induites, et suscite beaucoup d'intérêt, car elles impliquent la transformation des propriétés structurales, électronique ou magnétiques d'un matériau, ouvrant ainsi la voie à des perspectives de manipulation et de contrôle du comportement des matériaux. Dans les nanosystèmes, ces dynamiques sont particulièrement riches en raison des effets de confinement, qui amplifient les inhomogénéités spatiales et temporelles. Après une excitation laser femtosecondes fs, il se produit :

- **A l'échelle de la femtoseconde fs (10^{-15} s)** : L'absorption photonique entraîne l'excitation électronique où les photons créent des porteurs de charge excités, modifiant la population des états quantiques et en affaiblissant les liaisons chimiques.^{35,36}
- **A l'échelle de la picoseconde ps (10^{-12} s)** : les électrons précédemment excités transfèrent leur énergie au réseau via le couplage électron-phonon, chauffant ainsi les vibrations atomiques ; les gradients de température et de pression ainsi induits génèrent des ondes de phonons optiques ou acoustiques qui se propagent dans le matériau.^{37,38}
- **A l'échelle de la nanoseconde ns (10^{-9} s)** : La chaleur diffuse à travers le matériau et vers son environnement sur des échelles de temps nanosecondes ns à microsecondes μ s (et même jusqu'à une échelle infinie, en fonction de la taille du système). La cinétique de la transition est alors gouvernée par les mécanismes de germination et de croissance de la nouvelle phase qui peuvent être affectés par les contraintes, les défauts et les surfaces. Les effets de taille sont critiques à échelle : la taille finie d'un nanocristal confine les phonons, modifie les barrières énergétiques de germination et peut stabiliser des phases métastables. Cette taille finie augmente aussi le rapport surface sur le Volume du nanocristal, ce qui accélère les dynamiques de transformation à cette échelle, et raccourcit les temps de relaxation de l'énergie thermique avec l'environnement pour le retour à l'état fondamental à une échelle entre la microseconde μ s et la milliseconde ms ou plus. La figure 1.1 ci-dessous présente ces différentes échelles.³⁹

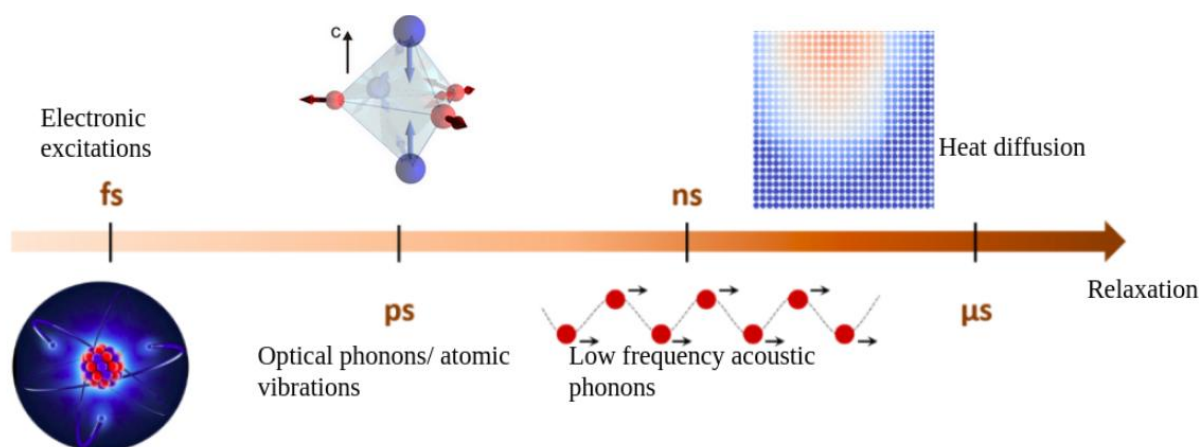


Figure 1.1 : Représentation des différents processus se produisant à différentes échelles de temps suite à une photo-excitation. Image tirée de la thèse de Ritwika Mandal.⁴⁰

1.3 Description des Matériaux étudiés

Les transitions de phase électroniques, vibroniques et structurales induites par stimulation externe (lumière, température, pression) ont été étudiées intensivement dans une large variété de matériaux (oxydes corrélés tels que VO_2 , chalcogénures, perovskites, les complexes moléculaires SCO, les oxydes, etc.⁴¹⁻⁴³). Certaines recherches se sont focalisées principalement sur la dynamique temporelle de transformations (techniques pompe-sonde optiques, diffraction des rayons-X résolue en temps, spectroscopie ultrarapide, etc.^{40,44,45}), permettant de décomposer la réponse d'un système à un stimulus en étapes électroniques, vibroniques et thermiques sur des échelles allant de la femtoseconde à la microseconde.^{35,37,39} D'autres travaux ont privilégié l'analyse des propriétés structurales et thermodynamiques à l'équilibre (diffraction des rayons-X, microscopie électronique, calorimétrie, etc.),^{42,46,47} fournissant des descriptions détaillées de phases, des chemins de transition et des hystères thermiques. Toutefois, la majorité de ces études reste basée sur des mesures d'ensemble (moyenne sur un grand nombre de grains, ou de particules), ce qui masque souvent l'hétérogénéité intrinsèque, la distribution des tailles et l'effet des interfaces sur la cinétique et le mécanisme de transformation.⁴⁸

L'étude à l'échelle du nano-objet individuel d'une particule, d'un cristal nanométrique ou d'un domaine isolé est encore relativement peu répandue mais présente des intérêts majeurs pour la science. Elle permet de s'affranchir des effets de moyenne qui masquent la diversité comportementale (nucléation localisée, propagation d'interfaces, influence des bords et surfaces, etc.) et d'accéder à la vraie physique locale : la façon dont le confinement spatial, la morphologie, la présence d'interfaces ou la proximité de défauts modulent la thermodynamique locale (température de transition, l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS) et la cinétique (nucléation ou croissance, vitesses de propagation d'interface) de la transition.^{48,49}

La technique expérimentale utilisée dans nos travaux, la microscopie électronique ultrarapide (UTEM), décrite et présentée au chapitre 2, nous permet d'observer directement la structure cristalline et de suivre la dynamique des processus photodéclenchés avec une résolution spatio-

temporelle combinée à l'échelle du nanomètre et de la nanoseconde⁴⁸⁻⁵⁰. Cette capacité unique nous oriente naturellement vers des matériaux présentant un changement de structure cristalline clair et mesurable durant leur transition de phase. Les matériaux à commutation de spin (SCO) et l'oxyde de titane Ti_3O_5 répondent parfaitement à ces critères. Ils présentent une importante expansion de volume lors de leur transition induite par laser ou température.^{51,52} Aussi leurs intérêts applicatifs renforcent la motivation du choix porté sur eux, comme les mémoires moléculaires, capteurs optiques, et magnétiques, les actionneurs nanométriques, etc.^{5-7,9,11}

Nous présentons donc dans cette partie comment les concepts théoriques fondamentaux des transitions de phase s'appliquent spécifiquement à ces matériaux.

1.3.1 Les matériaux à commutation de spin (SCO)

Les matériaux à commutation de spin dit spin crossover (SCO), sont des complexes à base de métaux de transition de configuration électronique comprise entre $3d^4$ et $3d^7$ qui changent d'état de spin sous l'effet d'une excitation externe. Cette caractéristique a été observée pour la première fois en 1930 par Cambi et *al.* dans les composés de Fe(III) en solution, mais ils conclurent qu'il s'agissait d'un comportement magnétique anormal après avoir observé le changement du moment magnétique en fonction de la température.^{53,54} Ce n'est qu'en 1964 que Baker et *al.* travaillant sur des composés de Fe(II) sous forme de poudre ont observé pour la première fois la transition de spin à l'état solide sous l'effet d'une variation de la température.⁵⁵ Cela a marqué le début des recherches très actives sur les matériaux présentant cette caractéristique. Ceci à cause de nombreuses applications qu'ils offrent en électronique, spintronique, informatique, stockage de chaleur ou d'informations etc.^{4,7,14,56-59}

Cette section présente comment les concepts théoriques des transitions de phase s'appliquent aux matériaux à commutation de spin (SCO). Plus de détails sur les types de matériaux SCO étudiés dans cette thèse sont présentés au chapitre 3.

1.3.1.1 Théorie du champ de ligand

La théorie du champ de ligand (TCL) développée en grande partie par Van Vleck en 1932^{60,61} et par d'autres pionniers de la chimie quantique, fournit un cadre microscopique fondamental pour comprendre l'origine électronique de la bistabilité entre deux états de spin (un état bas-spin (BS) faiblement magnétique et un état haut-spin fortement magnétique (HS)) observée dans les complexes métalliques, et comment ces états peuvent transitionner entre eux suite à une excitation externe. Cette théorie décrit la structure électronique des complexes de coordination, formés d'un ion central de métal de transition, de configuration électronique $3d$ partiellement remplie, généralement de $3d^4$ à $3d^7$ incluant les ions comme (Cr^{2+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , ou Fe^{2+} et Fe^{3+}) entouré de ligands. Parmi eux, les complexes de Fe(II) ($3d^6$) sont les plus explorés dans les recherches sur les matériaux à transition de spin à cause des applications technologiques, et feront donc l'objet de cette section.

A l'état libre, les cinq orbitales électroniques $3d$ d'un ion Fe(II) (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 représentées à la figure 1.4 ci-dessous) sont dégénérées, c'est-à-dire possèdent la même énergie.

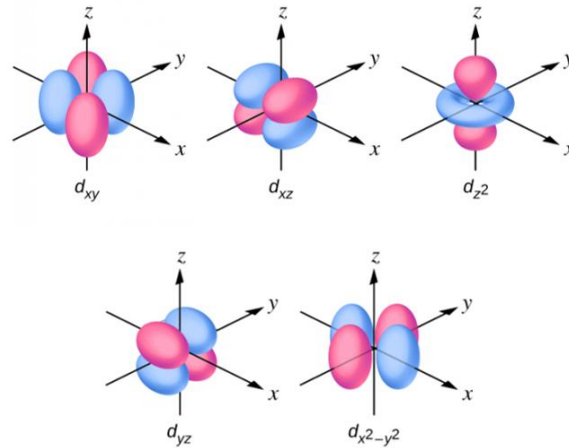


Figure 1.2 : Représentation des orbitales électroniques de la couche 3d du Fe (II) ¹²⁷.

Cependant, en présence de ligands créant un environnement octaédrique, l'interaction électrostatique et covalente avec les six ligands entraîne une levée de dégénérescence. Les orbitales se séparent en deux groupes d'énergie différentes,^{62,63} tout en conservant une énergie moyenne constante, comme représenté à la figure 1.5 :

- **Les orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz})** : Triplement dégénérées, elles pointent entre les six ligands et sont donc orientées à un angle de 45° par rapport aux axes x, y, z. Un électron situé sur t_{2g} aura une plus faible énergie dû à l'interaction moindre avec les ligands.
- **Les orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})** : Doublement dégénérées, elles pointent directement sur les ligands situés sur les axes x, y, et z. Un électron situé sur e_g aura une plus grande énergie dû la forte répulsion électrostatique avec les ligands.

La différence d'énergie entre les e_g et t_{2g} est noté Δ et appelé champ de ligand est donnée :

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g})$$

Elle dépend de la nature du métal central (son numéro atomique), et surtout de la nature du ligand (champ fort ou faible). L'origine de la bistabilité des complexes à commutation de spin, réside donc dans la compétition entre le champ de ligand Δ , et l'énergie d'appariement des électrons notée π (qui est l'énergie requise pour l'appariement de deux électrons sur une même orbitale). Trois scénarios émergent alors^{62,63} :

- **$\Delta \gg \pi$ (Champ de ligands fort)** : Dans cette configuration e_g se trouve à très haute énergie par rapport à t_{2g} , il est donc énergétiquement favorable pour les électrons de s'apparier dans les orbitales t_{2g} de basse énergie plutôt que de peupler les orbitales e_g . La règle de Hund est alors sacrifiée, et la configuration électronique résultante est $t_{2g}^6 e_g^0$. Tous les électrons sont appariés, et le spin total est $S = 0$. C'est l'état Bas Spin (BS), et le complexe est dit diamagnétique.
- **$\Delta \ll \pi$ (Champ de ligands faible)** : Dans cette configuration, l'énergie d'appariement π des électrons est élevée, il est donc énergétiquement moins coûteux de placer les électrons dans les orbitales e_g , que de les appairer. Les électrons se répartissent alors dans les deux niveaux t_{2g} et e_g pour maximiser leur spin total, respectant la règle

de Hund. La configuration électronique résultante est $t_{2g}^4 e_g^2$, avec quatre électrons célibataires, et un spin total de $S = 2$. C'est l'état Haut Spin (HS), le complexe est dit paramagnétique.

- $\Delta = \pi$ (**Régime intermédiaire : phénomène de spin crossover (SCO)**) : C'est ici que naît la bistabilité des matériaux SCO. Lorsque l'intensité du champ des ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons, on obtient donc la coexistence des deux configurations précédentes, l'état Bas Spin (HS) et l'état Haut Spin (HS), et on peut basculer d'une configuration à l'autre sous l'effet d'une perturbation externe comme la température, la pression, la lumière, etc., c'est ce qui donne naissance au phénomène de spin crossover (SCO).

Cette théorie du champ de ligand comme brièvement présentée dans cette section apporte donc un début de compréhension des phénomènes de transition de phase dans les matériaux. Une de ses implications se traduit au niveau structural. En effet, le fait que dans l'état Haut Spin (HS), les électrons du métal central occupent les orbitales e_g qui pointent vers les ligands, entraîne une plus grande répulsion métal – ligand, et rallonge par la longueur des liaisons Métal – ligand et une augmentation du volume du complexe par rapport à l'état Bas Spin (BS) qui présente des liaisons plus courtes et un volume plus petit. Ces modifications de géométrie se répercutent sur les propriétés magnétiques, optiques, etc. du matériau. La prochaine section présente les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la transition ($\Delta H, \Delta S$) définissant la température d'équilibre $T_{1/2}$ où les fractions HS et LS sont égales.

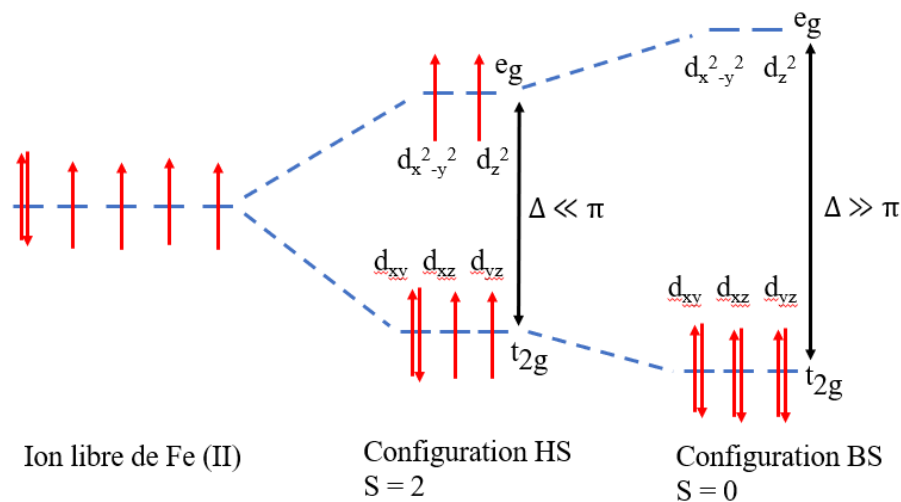


Figure 1.3: Levée de dégénérescence des orbitales 3d du Fe (II) complexé et configuration électronique des états HS et BS ¹²⁶.

1.3.1.2 Description thermodynamique

Au-delà de la perspective électronique offerte par la théorie du champ de ligand, la bistabilité des matériaux SCO peut être également décrite à travers le prisme de la thermodynamique, révélant comment l'équilibre entre enthalpie et entropie conduit au basculement entre les états bas spin (BS) et haut spin (HS). Dans cette section, nous explorons comment la thermodynamique permet une compréhension de transitions de phase dans les SCO.

En considérant un système isobare (pression constante), la transformation de phase de l'état bas spin (BS) à l'état haut spin (HS) est régie par la variation de l'énergie libre de Gibbs, définie comme dans la section 1.1.2.1 sur le cadre de la thermodynamique générale :

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

Où ΔH et ΔS sont respectivement la variation d'enthalpie et d'entropie entre les deux états pour une mole de complexe, et T est la température absolue.

Chacun de ces termes se compose comme une somme des contributions électronique et vibrationnelle. On peut donc écrire :

$$\Delta H = \Delta H_{el} + \Delta H_{vib}$$

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}$$

Dans la plupart des cas, ΔH peut être réduit à sa contribution électronique (représentant la différence d'énergie entre la configuration électronique $t_{2g}^4 e_g^2$ (HS) et $t_{2g}^6 e_g^0$ (BS)), car elle est 10 à 100 fois supérieure à sa contribution vibrationnelle (représentant l'énergie associée aux changements dans les fréquences vibrationnelles intra-intermoléculaires associées à l'allongement des liaisons métal-ligand dans l'état haut spin (HS) ^{64,65}.

Dans l'expression de ΔS , les contributions rotationnelles et translationnelles ont été négligées car elles sont considérées comme nulles dans le cas des solides cristallins. La contribution ΔS_{el} est la somme des contributions provenant du changement des moments de spin noté ΔS_{el}^{spin} et orbital noté ΔS_{el}^{orb} lors du passage de l'état BS à l'état HS, on écrit alors ⁶⁵ :

$$\Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{orb} + \Delta S_{el}^{spin}$$

Avec :

$$\Delta S_{el}^{orb} = R \ln \frac{(2L_{HS} + 1)}{(2L_{BS} + 1)}$$

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln \frac{(2S_{HS} + 1)}{(2S_{BS} + 1)}$$

R est la constante des gaz parfaits, les valeurs de L et S sont telles que : S= 2 et L=1 dans l'état HS, et S=0 et L=0 dans l'état BS. Dans la réalité, lors de la transformation BS vers HS le moment orbital L ne change pas du fait des distorsions de Jahn-Teller, ^{66,67} ce qui fait que $L_{HS} = L_{BS} = 0$, d'où la contribution électronique de l'entropie se réduit à celle de la contribution du moment de spin ΔS_{el}^{spin} .

La contribution ΔS_{vib} quant à elle est aussi la somme de deux contributions, les vibrations intramoléculaires et intermoléculaire. C'est la contribution la plus importante à l'entropie totale souvent 2 à 3 fois plus grande que ΔS_{el} ^{65,68}. Cette différence est dû à l'allongement des liaisons métal-ligand, qui abaisse les fréquences vibratoires et augmente l'entropie vibratoire en HS.

Quand la température augmente, l'entropie totale augmente aussi, le terme $T\Delta S$ devient dominant dans l'énergie libre de Gibbs, favorisant l'état HS, à basse température, c'est l'inverse, le terme ΔH domine, et l'état BS est favorisé. Il existe donc une température de passage entre les deux états, appelée température de transition, ou d'équilibre thermodynamique notée $T_{1/2}$ où les proportions HS et BS sont égales, il vient que :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T_{1/2}\Delta S = 0,$$

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S},$$

Ainsi en connaissant ΔH et ΔS $T_{1/2}$ d'une transition peut être calculée. La thermodynamique fournit donc un cadre unifié pour décrire l'équilibre entre les états bas spin et haut spin, et permet de remonter aux paramètres essentiels (T , ΔH , ΔS) pour caractériser les SCO. Cependant elle n'est pas suffisante pour expliquer les propriétés macroscopiques les plus remarquables des matériaux SCO à savoir le caractère abrupt de la transition et l'hystérèse, qui peut être expliqué par les interactions coopératives comme présenté dans la prochaine section.

1.3.1.3 Coopérativité

Le caractère coopératif décrit comment une transition de spin, initiée au niveau d'un centre métallique isolé, se propage comme une onde collective à travers l'ensemble du matériau, transformant ainsi un événement local en un phénomène macroscopique synchronisé.⁶⁹⁻⁷¹ Plus cette propagation est collective et simultanée, plus la coopérativité est prononcée, menant à des transitions abruptes, hystérétiques ou multi-étapes. Cette section explore les mécanismes interactifs à l'origine de ce caractère coopératif et leur impact sur les dynamiques de transition.

Le caractère coopératif émerge principalement des interactions inter- et intramoléculaires de nature élastique (allongement ou contraction des liaisons métal-ligand) et électronique (interaction d'échange super-exchange, et couplages électroniques) entre les centres métalliques des complexes de Fe(II), lors de la transition BS \rightarrow HS^{72,73}. Ces interactions sont amplifiées par des interactions élastiques provenant des contacts intermoléculaires tels que les liaisons d'hydrogène, les interactions π - π et les forces de Van der Waals, et elles déterminent la nature de la transition⁷⁴⁻⁷⁶. Ainsi, suivant le degré de coopérativité, nous avons :

- **La transition graduelle** : Lorsque les interactions intermoléculaires sont faibles, chaque centre métallique évolue indépendamment, sans influence significative du réseau, donnant lieu à une faible coopérativité.^{70,77-79}
- **La transition abrupte** : Lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes, du fait de la présence des liaisons du type hydrogène, ou des interactions π - π , qui entraîne une transition rapide et raide, du premier ordre, le système est donc plus coopératif^{80,81}.
- **La transition avec hystérèse** : Lorsque le système est très coopératif, une boucle d'hystérèse thermique est observée. La température à laquelle le système passe de BS à HS à chaud est supérieure à celle où il revient à BS à froid. Cette bistabilité thermique est cruciale pour les applications en mémoire et en capteur. Généralement la transition est liée à un changement structural ou à une transition de phase cristallographique, induite par des variations de volume due aux interactions élastiques^{74,80,82-84}.
- **La transition en deux ou plusieurs étapes** : Observées dans des systèmes binucléaires ou avec des sites cristallographiques inéquivalents, elle présente des plateaux intermédiaires, reflétant un mélange organisé des deux états HS et LS. Ces comportements découlent d'interactions antagonistes à courtes et longue portée^{80,85,86}.
- **La transition incomplète** : Lorsque la transition est partielle, en raison de sites cristallographiques non convertibles ou d'effets de frustration dans le réseau^{85,87,88}.

Les représentations de ces différentes situations se trouvent aux références suivantes^{70,89-91}. La coopérativité des matériaux SCO en systèmes dynamiques collectifs, et est la propriété qui les confère leur utilité fonctionnelle, et leur caractère abrupt et bistable.

1.3.1.4 Transitions photo-induites : Effet LIESST

L'une des propriétés fascinantes des composés SCO est leur capacité à changer d'état de manière réversible sous l'effet d'un stimulus lumineux. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet LIESST (Light-Induced Excited Spin-State Trapping), a été rapporté pour la première fois en 1984 par Silvio Decurtins et Philipp Güthlich, ils ont pu observer la transition de phase de l'état BS vers l'état HS en irradiant avec de la lumière verte le complexe $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ à basse température ($< 100 \text{ K}$).^{92,93} Différemment des transitions thermiques classiques, il ouvre la voie vers le contrôle optique ultrarapide des propriétés magnétiques, et structurales de la matière à l'échelle moléculaire et donc des technologies émergentes.^{92,94,95} Dans cette section, nous aborderons les paramètres importants et mécanismes qui soutiennent ce phénomène.

Contrairement aux transitions thermiques, qui reposent sur l'augmentation progressive de l'entropie, les excitations photo-induites injectent de l'énergie non-thermique, qui perturbe l'équilibre électronique et déclenche une série de processus vibrationnelles et élastiques qui conduisent finalement à la transition de phase. Cet effet est particulièrement prononcé dans les matériaux SCO, où le splitting du champ de ligand place les états BS et HS dans des fenêtres énergétiques accessibles aux photons visibles ou infrarouges. Ce processus est dit de Franck-Condon consiste à une excitation optique sélective qui propulse le système d'un état fondamental BS vers des états excités, suivis d'une relaxation non-adiabatique et non-radiative vers un état HS métastable.^{96,97} Le mécanisme peut être résumé en plusieurs étapes, du photon absorbé jusqu'au piégeage à l'état HS suivi de la relaxation retour vers l'état BS⁹⁸ :

- **Absorption photonique** : Le complexe dans l'état BS absorbe un photon (visible ou IR) conduisant à une transition d-d ou une transition métal \rightarrow ligand avec transfert de charge (MLCT), ce qui entraîne le complexe dans un état électronique excité.
- **Relaxation non radiative ou croisement inter-système (ISC)** : Le système catalysé par un fort couplage spin-orbite passe par des états excités grâce à un double transfert triplet et quintet qui facilitent la conversion vers l'état HS métastable. Une fois dans cet état, le système se trouve piégé dans un puits de potentiel métastable, l'énergie thermique $k_B T$ est insuffisante pour franchir la barrière énergétique qui sépare les états HS et BS.
- **Relaxation et effet LIESST inverse** : Lorsque la température est élevée au-dessus de la limite critique dite température de LIESST (T_{LIESST}),⁹⁹ l'agitation thermique devient suffisante pour permettre la relaxation vers l'état BS. Il est aussi possible de forcer le retour vers l'état BS via une irradiation lumineuse de longueur d'onde différente de celle utilisée pour l'excitation, ce processus est appelé LIESST inverse.

L'effet LIESST représente une démonstration du contrôle dynamique de la matière avec la lumière. C'est un mécanisme de commande optique des états de spin dans les matériaux SCO. Il permet un basculement à basse température de l'état BS vers l'état HS métastable avec la lumière. Et avec ce processus, il devient possible de comprendre les barrières électroniques et vibroniques, la dynamique de relaxation, la cohésion du réseau et l'effet du confinement.

1.3.2 L'oxyde de titane Ti₃O₅

Le pentaoxyde de titane (Ti₃O₅) appartient à la famille des oxydes de titane de formule générale Ti_nO_{2n-1}, connus sous le nom de phases de Magnéli.¹⁰⁰ Ces phases se forment par réduction contrôlée du dioxyde de titane (TiO₂), conduisant à l'insertion d'un nombre défini de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) qui s'ordonnent en plans de cisaillement, conférant à ces matériaux de nombreuses propriétés électroniques, et optiques. Le Ti₃O₅ fascine la communauté scientifique en raison de ses multiples polymorphismes (α , β , γ , δ , λ) et en particulier des transitions de phase réversibles ou persistantes entre les deux phases beta (β , semiconductrice) et lambda (λ , métallique) sous divers stimuli externes, tels que la température, la pression, ou la lumière avec un changement de volume, une hystérèse et une chaleur latente importantes.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Ces caractéristiques font du Ti₃O₅ un matériau d'intérêt pour des applications en stockage d'énergie thermique, en optoélectronique et dans les mémoires.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

Cette section présente comment les concepts théoriques des transitions de phase s'appliquent au Ti₃O₅. Plus de détails sur ce matériau sont présentés au chapitre 5.

1.3.2.1 Description thermodynamique des transitions de phase dans le Ti₃O₅

La thermodynamique offre un cadre rigoureux et quantitatif pour analyser les transitions de phase dans le Ti₃O₅. Elle démontre la bistabilité entre les deux phases β et λ dans une certaine plage de température de 300 K à 460 K la température de transition^{104,107,109}. Cette transition s'accompagne d'une importante variation de volume de 6.4 %, ¹⁰⁷ ce qui montre qu'elle présente une discontinuité des dérivées premières de l'énergie libre G par rapport au volume et l'entropie. La transformation de phase présente aussi une importante chaleur latente d'environ $230 \pm 20 \text{ kJ.L}^{-1}$ rapporté par les travaux de Tokoro et *al.*,¹⁰⁷ et une hystérèse de l'ordre 40 à 50 K.¹⁰⁶ Ces caractéristiques montrent que la transition $\beta \rightarrow \lambda$ est de premier ordre.

La transition de phase de $\beta \rightarrow \lambda$ dans le Ti₃O₅ est du type restructurant, il y a une réorganisation des liaisons Ti-O de deux des trois atomes de titane, passant d'un état avec liaisons Ti-Ti localisées à un état délocalisé, plus d'amples informations sont fournies au chapitre 3.¹¹⁰ Ce qui amène à transformer l'expression de l'énergie libre de la transformation donnée dans la section 1.1.2.1, sur le cadre thermodynamique général, en une expression donnée par le modèle de champ moyen de Slichter et Drickamer.^{111,112} Ce modèle macroscopique permet d'expliquer l'ensemble des divers comportements rencontrés en phase solide, comme c'est le cas ici avec les nanocristaux de Ti₃O₅. Il est basé sur une répartition aléatoire des phases β et λ dans le solide.

$$\Delta G = G_\lambda - G_\beta = x(\Delta H) + \gamma x(1-x) + T\{R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] - x(\Delta S)\}$$

Où x est le rapport de l'unité de charge délocalisée, correspondant à λ - Ti₃O₅, c'est la fraction de λ dans le système. γ est le paramètre d'interactions intermoléculaires entre les phases β et λ . R est la constante des gaz parfaits.

La transition de phase entre β et λ est une transition de phase semiconducteur vers métal, on a donc une variation de charges localisée en β à délocalisée en λ . Pour exprimer la fraction de phase λ dans le système, la condition d'équilibre du système est utilisée : $(\frac{\partial G}{\partial x})_{T,P} = 0$, et dans le

cas limite où les interactions intermoléculaires sont considérées nulles, le terme γ disparaît, on obtient alors x :

$$x = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right]\right)}$$

Cette expression permet donc d'exprimer la fraction de phase λ dans le système à une température donnée, et de démontrer la bistabilité et la coexistence à la température de transition $T_{1/2}$ des deux états β et λ en quantité égale, car pour $T = T_{1/2}$ obtient bien $x = 1/2$. Notons que dans cette expression x , $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{1/2}}$ tel que définie à la section **1.3.1.2**.

De la même façon, la température en fonction de la fraction de λ peut être exprimée, les interactions intermoléculaires sont prises en considération, et on résout l'équation $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T,P} = 0$:

$$T = \frac{\Delta H + \gamma(1 - 2x)}{R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) + \Delta S}$$

A la température de transition $T_{1/2}$, les deux états étant équiprobables ($x = 1/2$ en remplaçant dans l'expression de $T_{1/2}$), on retombe bien sur $T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

La thermodynamique fournit donc un cadre pertinent pour expliquer et comprendre les transitions de phases observées entre les phases β et λ du Ti_3O_5 . Il reste encore à comprendre le caractère abrupt de la transition, le changement de volume et la largeur de l'hystérèse que seules les interactions coopératives peuvent expliquer comme le montre la section suivante.

1.3.2.2 Interactions coopératives lors des transitions de phase dans le Ti_3O_5

Les interactions coopératives transforment les transitions locales en phénomènes collectifs dans le Ti_3O_5 , où des interactions élastiques et électroniques synchronisent la restructuration des liaisons Ti-O entraînant des distorsions du réseau qui se propagent à travers le matériau sous forme de contraintes élastiques (phonons acoustiques), amplifiées par l'anisotropie du cristal de réseau monoclinique.^{38,107} Ceci conduit à une transformation abrupte et collective. La nouvelle phase λ se forme alors par nucléation et croissance au sein de la matrice β , avec une forte barrière énergétique associée à la création de l'interface entre les deux phases. Cette barrière est responsable de la large hystérèse observée, et la variation de volume.

Des études récentes de Liu et *al.* sur les dynamiques de transformation de phase dans le Ti_3O_5 ont montré un mécanisme particulier de transformation couche-couche par le plan, qui passe par des phases métastables intermédiaires, ce qui réduit la barrière cinétique et favorise une transformation rapide et réversible.¹¹⁰ A l'échelle nanométrique, la coopérativité est influencée par les effets de surface et les contraintes interfaciales, qui peuvent supprimer la nucléation homogène, modifier la température de transition et l'hystérèse thermique¹¹⁰.

1.3.2.3 Transitions photoinduites dans le Ti_3O_5

Comme pour les SCO, la transition de phase dans le Ti_3O_5 peut être déclenchée par une impulsion laser brève, ouvrant la voie à un contrôle optique ultrarapide de ses propriétés. C'est un système peu étudié, et la transition de phase dans ce matériau n'est pas encore comprise en détail. Un débat sur le mécanisme exact de transition de phase persiste, pour d'autres il s'agit d'un processus non thermique (fs-ps),^{38,113} alors que certains affirment un processus thermique (ns- μ s).^{114,115} Nous présentons en détail les études de transitions photoinduites dans le Ti_3O_5 au chapitre 5, et décrivons le scénario le prédominant.

1.4 Méthodes de détection de la transition de phase

La caractérisation complète d'une transition de phase nécessite le choix efficacement de la ou les techniques expérimentales, chacune sensible à un ou plusieurs paramètres spécifiques (magnétisme, structure, chaleur, etc.). Ce choix dépend de la nature de la transition, et de l'échelle spatio-temporelle que l'on souhaite sonder. Cette section présente quelques méthodes les plus courantes, et le choix justifier de la technique utilisée dans ces travaux.

Les techniques les plus courantes sont :

- **Mesure de la susceptibilité magnétique** : Exploite la réponse d'un matériau à un champ magnétique externe, en détectant les changements de moment magnétiques quantifiés par la susceptibilité magnétique χ . Elle permet de déterminer les températures de transition, le caractère abrupt et la présence d'une hystérèse. Mais elle fournit une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon (et donc insensible aux hétérogénéités nanométriques), ne fournit aucune information structurale, et est inadaptée aux matériaux non magnétiques, et n'offre pas la résolution temporelle.^{116,117}
- **Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)** : Mesure la chaleur absorbée ou dégagée lors d'une transition de phase (chaleur latente), et les variations de capacité calorifique. Une transition de phase du premier ordre avec chaleur latente apparaît comme un pic endothermique (à l'échauffement) ou exothermique (au refroidissement). C'est une méthode directe pour quantifier les paramètres thermodynamiques importants comme ΔH , ΔS , $T_{1/2}$. Mais elle présente les mêmes limites que la précédente technique^{118,119}.

Spectroscopie vibrationnelle (Raman, IR, spectroscopie micro-ondes, etc.) : Mesure les changements des modes phononiques, des fréquences vibratoires, et détectent la présence de nouveaux modes ou disparition de certains à la transition de phase. Elle permet de suivre les changements structuraux local, la dynamique du réseau, et le couplage électron-phonon. Mais la résolution spatiale est limitée de l'ordre du μm , et l'interprétation des spectres peut être complexe.^{120,121}

- **Mesure optique (absorption, réflectivité, luminescences, etc.)** : Mesure les changements dans le gap électronique, la couleur, la réflectivité ou l'absorptivité etc.

Utile quand la transition électronique ou le changement dans l'état de spin modifie le spectre optique. Elle est adaptée pour l'étude des dynamiques de transformation de phase. Mais c'est une mesure indirecte qui ne révèle pas la nature du changement structural, car les mesures sont moyennées sur la zone éclairée par le spot laser (généralement des dizaines de μm) masquant les hétérogénéités nano-locales.^{122,123}

- **Mesure par diffraction des rayons-X** : Mesure les changements structuraux sur un ensemble de particules, et les résultats sont moyennés sur cet ensemble. Elle est adaptée aux études des dynamiques de transformation de phase, mais n'offre pas la résolution spatiale suffisante pour l'étude des particules individuelles.¹²⁴⁻¹²⁶

- **Mesure par imagerie et diffraction électronique ultrarapide** : Combine images réelles (espace réel) et diffraction électroniques (espace réciproque) en permettant d'observer à la fois la morphologie, la taille, la forme, les défauts, les zones de contrainte et les changements dans la maille cristalline (réflexions de diffraction, distances inter-plans, symétrie etc.). Elle offre la possibilité d'une résolution spatiale nanométrique et résolution temporelle (picoseconde à nanoseconde) permettant de capturer les étapes de transformation de phase, et donc de sa dynamique.¹²⁷⁻¹²⁹ Il y a la possibilité de suivre la transition dans un nano-objet individuel, ce qui évite les effets de moyennes, hétérogénéités, distribution de tailles comme les précédentes techniques. Quelques limites peuvent être la dose électronique pour les matériaux sensibles, la synchronisation et la résolution temporelle car générer des impulsions d'électrons très courtes synchronisées à l'impulsion d'excitation du matériau est très exigeant, il y a souvent un compromis entre intensité (signal) et durée et dispersion des impulsions. C'est cette technique qui a été utilisée pour réaliser ces travaux, et elle sera décrite en détail au chapitre 2.

Références :

1. Fleury, P. A. Phase Transitions, Critical Phenomena, and Instabilities. *Science* 211, 125–131 (1981).
2. Chomaz, Ph. & Gulminelli, F. Generalized definitions of phase transitions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **305**, 330–335 (2002).
3. Casquilho, J. P. & Teixeira, P. I. C. Phase transitions and critical phenomena. in *Introduction to Statistical Physics and to Computer Simulations* 269–297 (Cambridge University Press, Cambridge), 2014. doi:10.1017/CBO9781107284180.011.
4. Molnár, G., Salmon, L., Nicolazzi, W., Terki, F. & Bousseksou, A. Emerging properties and applications of spin crossover nanomaterials. *J. Mater. Chem. C* **2**, 1360–1366 (2014).
5. Ismail, K. A. R. *et al.* New potential applications of phase change materials: A review. *J Energy Storage* **53**, 105202 (2022).
6. Tokoro, H. *et al.* External stimulation-controllable heat-storage ceramics. *Nat Commun* **6**, 7037 (2015).
7. Li, H. & Peng, H. Recent advances in self-assembly of spin crossover materials and their applications. *Curr Opin Colloid Interface Sci* **35**, 9–16 (2018).
8. Kumar, B., Tripathy, K., Bhattacharjee, M. & Konar, S. Spin crossover-driven thermochromic temperature sensor for monitoring heat transfer *via* image analysis. *J Mater Chem C Mater* **13**, 12830–12836 (2025).
9. Jagadeeswara Reddy, V., Fairusham Ghazali, M. & Kumarasamy, S. Innovations in phase change materials for diverse industrial applications: A comprehensive review. *Results Chem* **8**, 101552 (2024).
10. ZHAO, P. *et al.* Progress in Ti₃O₅: Synthesis, properties and applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **31**, 3310–3327 (2021).
11. Kaushik, K. *et al.* Stimuli-responsive magnetic materials: impact of spin and electronic modulation. *Chemical Communications* **59**, 13107–13124 (2023).
12. Jütten, S. & Bredow, T. Doping Effect on the Electronic Structure and Heat-Storage Properties of Ti₃O₅. *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 10445–10452 (2023).
13. Ohkoshi, S., Yoshikiyo, M., MacDougall, J., Ikeda, Y. & Tokoro, H. Long-term heat-storage materials based on λ -Ti₃O₅ for green transformation (GX). *Chemical Communications* **59**, 7875–7886 (2023).
14. Pavanello, F., Charbonnier, B. & Noe, P. Phase-change materials for photonic applications. *Photoniques* 45–49 (2024) doi:10.1051/photon/202412545.
15. Pelton, A. D. Thermodynamics and Phase Diagrams of Materials. in *Phase Transformations in Materials* 1–80 (Wiley, 2001). doi: 10.1002/352760264X.ch1.

16. Jiang, Q. & Wen, Z. Thermodynamics of Phase Transitions. in *Thermodynamics of Materials* 157–206 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011). doi:10.1007/978-3-642-14718-0_5.
17. Fultz, B. *Phase Transitions in Materials*. (Cambridge University Press, 2014). doi:10.1017/CBO9781107589865.
18. Ehrenfest, P. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classificiert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales. *NV Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij*, (1933).
19. Landau, L. D. et al. *Statistical Physics: Theory of the Condensed State*. vol. Vol. 9. (1980).
20. Tolédano, J. C. & Tolédano, P. *The Landau Theory of Phase Transitions*. vol. 3 (WORLD SCIENTIFIC, 1987).
21. Sauer, T. A look back at the Ehrenfest classification. *Eur Phys J Spec Top* **226**, 539–549 (2017).
22. Ågren, J. On the classification of phase transformations. *Scr Mater* **46**, 893–898 (2002).
23. Coopersmith, M. H. The Thermodynamic Description of Phase Transitions. in 43–61 (1970). doi:10.1002/9780470143636.ch2.
24. Phase Transitions and Critical Phenomena. in *Thermodynamics and Introductory Statistical Mechanics* 119–126 (Wiley, 2004). doi:10.1002/047168175X.ch12.
25. Fatkullin, I. & Slastikov, V. A Note on the Onsager Model of Nematic Phase Transitions. *Commun Math Sci* **3**, 21–26 (2005).
26. Tolédano, P. & Dmitriev, V. *Reconstructive Phase Transitions*. (WORLD SCIENTIFIC, 1996). doi:10.1142/2848.
27. Fujimoto, M. Thermodynamical Principles and the Landau Theory of Phase Transitions. in *The Physics of Structural Phase Transitions* 3–27 (Springer New York, New York, NY, 1997). doi:10.1007/978-1-4757-2725-8_1.
28. PHENOMENOLOGICAL THEORY OF FIRST-ORDER PHASE TRANSITIONS. in *Reconstructive Phase Transitions* 1–142 (WORLD SCIENTIFIC, 1996). doi:10.1142/9789812830715_0001.
29. GINZBURG, V. and A. P. Levanyuk. RAMAN SCATTERING OF LIGHT NEAR 2ND-ORDER PHASE-TRANSITION POINTS. *SOVIET PHYSICS JETP-USSR* **12.1** (1961).
30. R. Smoluchowski Chairman, J. E. M. W. A. W. *Phase Transformations in Solids*. (1948).
31. Dmitriev, V. P., Rochal, S. B., Gufan, Yu. M. & Toledano, P. Definition of a Transcendental Order Parameter for Reconstructive Phase Transitions. *Phys Rev Lett* **60**, 1958–1961 (1988).
32. Salje, E. K. H. & Bussmann-Holder, A. From Phonons to Domain Walls, the Central Peak and “Critical Slowing Down”. *Condens Matter* **9**, 39 (2024).
33. Pérez-mato, J. M., Ivantchev, S., García, A. & Etxebarria, I. Displacive vs. order-disorder in structural phase transitions. *Ferroelectrics* **236**, 93–103 (2000).

34. Goc, R. & Wąsicki, J. W. Computer Simulation of the Order-Disorder Transition in Ammonium Chloride. *Zeitschrift für Naturforschung A* **52**, 609–613 (1997).
35. Lloyd-Hughes, J. *et al.* The 2021 ultrafast spectroscopic probes of condensed matter roadmap. *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 353001 (2021).
36. Zewail, A. H. Laser Femtochemistry. *Science (1979)* **242**, 1645–1653 (1988).
37. de la Torre, A. *et al.* Nonthermal pathways to ultrafast control in quantum materials. *Rev Mod Phys* **93**, 041002 (2021).
38. Mariette, C. *et al.* Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time-resolved X-ray powder diffraction. *Nat Commun* **12**, 1239 (2021).
39. Sinha, S. K. *et al.* Nanosecond electron pulses in the analytical electron microscopy of a fast irreversible chemical reaction. *Nat Commun* **10**, 3648 (2019).
40. Ritwika Mandal. Time-resolved XRD study of size dependence in the photoinduced phase change in transition metal oxides. (Université de Rennes, 2023).
41. Maaza, M. *et al.* Phase transition in a single VO₂ nano-crystal: potential femtosecond tunable opto-electronic nano-gating. *Journal of Nanoparticle Research* **16**, 2397 (2014).
42. Hu, Y. *et al.* Phase Transformations of Individual Ti₃O₅ Nanocrystals Studied by *In Situ* Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **128**, 13991–13997 (2024).
43. Otto, M. R. *et al.* How optical excitation controls the structure and properties of vanadium dioxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116**, 450–455 (2019).
44. Beaud, P. *et al.* A time-dependent order parameter for ultrafast photoinduced phase transitions. *Nat Mater* **13**, 923–927 (2014).
45. Rischel, C. *et al.* Femtosecond time-resolved X-ray diffraction from laser-heated organic films. *Nature* **390**, 490–492 (1997).
46. Zhang, Y. *et al.* Real-space visualization of order-disorder transition in BaTiO₃. *Sci Adv* **11**, (2025).
47. Arcís-Castillo, Z. *et al.* Structural, magnetic and calorimetric studies of a crystalline phase of the spin crossover compound [Fe(tzpy)₂(NCSe)₂]. *CrystEngComm* **15**, 3455 (2013).
48. Yaowei Hu. Ultrafast electron microscopy of transient states in nanomaterials. (IPCMS, Strasbourg, 2022).
49. KHAMMARI A. Etude des transformations irréversibles dans des nanosystèmes par microscopie électronique ultrarapide, online thesis. (IPCMS, Strasbourg, 2020).
50. Bücker, K. *et al.* Electron beam dynamics in an ultrafast transmission electron microscope with Wehnelt electrode. *Ultramicroscopy* **171**, 8–18 (2016).
51. Grosjean, A. *et al.* 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**, 796–802 (2013).

52. Guionneau, P., Marchivie, M., Bravic, G., Létard, J.-F. & Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIII_n(NCS)₂] Complexes. in 97–128 doi:10.1007/b95414.
53. Cambi, L. & Szegő, L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **64**, 2591–2598 (1931).
54. Cambi, L. & Malatesta, L. Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **70**, 2067–2078 (1937).
55. Baker, W. A. & Bobonich, H. M. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II). *Inorg Chem* **3**, 1184–1188 (1964).
56. Kahn, O. & Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science (1979)* **279**, 44–48 (1998).
57. Létard, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* 221–249 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg). doi:10.1007/b95429.
58. Mahfoud, T. *et al.* Electric-Field-Induced Charge-Transfer Phase Transition: A Promising Approach Toward Electrically Switchable Devices. *J Am Chem Soc* **131**, 15049–15054 (2009).
59. Mahfoud, T. *et al.* Electrical properties and non-volatile memory effect of the [Fe(HB(pz)₃)₂] spin crossover complex integrated in a microelectrode device. *Appl Phys Lett* **99**, (2011).
60. Van Vleck, J. H. On the Theory of the Structure of CH₄ and Related Molecules. Part II. *J Chem Phys* **1**, 177–182 (1933).
61. Van Vleck, J. H. On the Theory of the Structure of CH₄ and Related Molecules: Part II. *J Chem Phys* **1**, 219–238 (1933).
62. Gütlich, Philipp. & Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*. (Springer, 2004).
63. Figgis, B. N. . & Hitchman, M. A. *Ligand Field Theory and Its Applications*. (Wiley-VCH, 2000).
64. König, E. Nature and dynamics of the spin-state interconversion in metal complexes. in 51–152 (1991). doi:10.1007/3-540-53499-7_2.
65. Gütlich, P., Hauser, A. & Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **33**, 2024–2054 (1994).
66. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* **161**, 220–235 (1937).
67. Kambara, T. Theory of high-spin⇌low-spin transitions in transition metal compounds induced by cooperative molecular distortions and lattice strains. *J Chem Phys* **74**, 4557–4565 (1981).
68. 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. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35**, 555–570 (1974).

69. Köhler, C. P. *et al.* Nature of the phase transition in spin crossover compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 239–247 (1990).
70. Gülich, P., Hauser, A. & Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **33**, 2024–2054 (1994).
71. Ndiaye, M. *et al.* Isomorphism between the electro-elastic modeling of the spin transition and Ising-like model with competing interactions: Elastic generation of self-organized spin states. *J Appl Phys* **129**, (2021).
72. Murray, K. S. & Kepert, C. J. Cooperativity in Spin Crossover Systems: Memory, Magnetism and Microporosity. in 195–228 (2004). doi:10.1007/b13536.
73. Garcia, Y., Niel, V., Muñoz, M. C. & Real, J. A. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks. in 229–257 (2004). doi:10.1007/b95408.
74. Nowak, R., Bauer, W., Ossiander, T. & Weber, B. Slow Self-Assembly Favors Hysteresis above Room Temperature for an Iron(II) 1D-Chain Spin-Crossover Complex. *Eur J Inorg Chem* **2013**, 975–983 (2013).
75. Kuroda-Sowa, T., Kimura, K., Kawasaki, J., Okubo, T. & Maekawa, M. Effects of weak interactions on spin crossover properties of iron(II) complexes with extended π -conjugated Schiff-base ligands. *Polyhedron* **30**, 3189–3192 (2011).
76. 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* **236**, 121–141 (2003).
77. Spiering, H., Meissner, E., Köppen, H., Müller, E. W. & Gülich, P. The effect of the lattice expansion on high spin \rightleftharpoons low spin transitions. *Chem Phys* **68**, 65–71 (1982).
78. Sanner, I., Meissner, E., Köppen, H., Spiering, H. & Gülich, P. The Metal dilution effect on the High-spin($5T_2$) \rightleftharpoons Low-Spin ($1A_1$) Transition in $[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$. *Chem Phys* **86**, 227–233 (1984).
79. Reeves, M. G. *et al.* Mapping the cooperativity pathways in spin crossover complexes. *Chem Sci* **12**, 1007–1015 (2021).
80. M. Sy, “Étude par microscopie optique des comportements spatio-temporels thermoet photo-induits et de l’auto-organisation dans les monocristaux à transition de spin,” Theses, Université Paris Saclay, 2016.
81. Ndiaye, M. *et al.* Isomorphism between the electro-elastic modeling of the spin transition and Ising-like model with competing interactions: Elastic generation of self-organized spin states. *J Appl Phys* **129**, (2021).
82. Fedoui, D. *et al.* Complexation of 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridine–Bis(thiocyanato)iron(II) with a Bridging 4,4'-Bipyridine: A New Example of a Dinuclear Spin Crossover Complex. *Eur J Inorg Chem* **2008**, 1022–1026 (2008).
83. Real, J. A., Gaspar, A. B. & Muñoz, M. C. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Transactions* 2062 (2005) doi:10.1039/b501491c.

84. Shatruck, M., Phan, H., Chrisostomo, B. A. & Suleimenova, A. Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes. *Coord Chem Rev* **289–290**, 62–73 (2015).
85. Paez-Espejo, M., Sy, M. & Boukheddaden, K. Elastic Frustration Causing Two-Step and Multistep Transitions in Spin-Crossover Solids: Emergence of Complex Antiferroelastic Structures. *J Am Chem Soc* **138**, 3202–3210 (2016).
86. Romstedt, H., Spiering, H. & Gütllich, P. Modelling of two step high spin \rightleftharpoons low spin transitions using the cluster variation method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **59**, 1353–1362 (1998).
87. Zhang, C.-J. *et al.* Hysteretic four-step spin-crossover in a 3D Hofmann-type metal–organic framework with aromatic guest. *Chemical Communications* **55**, 11033–11036 (2019).
88. C.-J. Zhang, K.-T. Lian, S.-G. Wu, Y. Liu, G.-Z. Huang, Z.-P. Ni, and M.-L. Tong, “The substituent guest effect on four-step spin-crossover behavior,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, pp. 911–917, 2020.
89. Gütllich, P., Gaspar, A. B. & Garcia, Y. Spin state switching in iron coordination compounds. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **9**, 342–391 (2013).
90. Pittala, N. *et al.* Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover Fe^{II} Material With Exceptional Mechanical Resilience. *Chemistry of Materials* **29**, 490–494 (2017).
91. Moliner, N. *et al.* Spin-crossover in the [Fe(abpt)₂(NCX)₂] (X=S, Se) system: structural, magnetic, calorimetric and photomagnetic studies. *Inorganica Chim Acta* **291**, 279–288 (1999).
92. 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* **105**, 1–4 (1984).
93. Decurtins, S., Gutlich, P., Hasselbach, K. M., Hauser, A. & Spiering, H. Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study. *Inorg Chem* **24**, 2174–2178 (1985).
94. Létard, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* 221–249 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg). doi:10.1007/b95429.
95. Bertoni, R. *et al.* Ultrafast Light-Induced Spin-State Trapping Photophysics Investigated in Fe(phen)₂(NCS)₂ Spin-Crossover Crystal. *Acc Chem Res* **48**, 774–781 (2015).
96. Hauser, A. Intersystem crossing in the [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ spin crossover system (ptz=1-propyltetrazole). *J Chem Phys* **94**, 2741–2748 (1991).
97. Boukheddaden, K. & Sy, M. Direct Optical Microscopy Observation of Photo-Induced Effects and Thermal Relaxation in a Spin Crossover Single Crystal. *Current Inorganic Chemistry* **6**, 40–48 (2016).
98. Wu, C.-C., Jung, J., Gantzel, P. K., Gütllich, P. & Hendrickson, D. N. LIESST Effect Studies of Iron(II) Spin-Crossover Complexes with Phosphine Ligands: Relaxation Kinetics and Effects of Solvent Molecules. *Inorg Chem* **36**, 5339–5347 (1997).

99. Chastanet, G. *et al.* A critical review of the T(LIESST) temperature in spin crossover materials – What it is and what it is not. *Chem Sq* **2**, 2 (2018).
100. Ekanayake, S. A., Mai, H., Chen, D. & Caruso, R. A. Recent advances in synthesis and application of Magnéli phase titanium oxides for energy storage and environmental remediation. *Chem Sci* **16**, 2980–3018 (2025).
101. Iwasaki, H., Bright, N. F. H. & Rowland, J. F. The polymorphism of the oxide Ti₃O₅. *Journal of the Less Common Metals* **17**, 99–110 (1969).
102. Åsbrink, S. & Magnéli, A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti₃O₅. *Acta Crystallogr* **12**, 575–581 (1959).
103. Åsbrink, S., Magnéli, A., Moutschen-Dahmen, M., Noer, B. & Reio, L. Note on the Crystal Structure of Trititanium Pentoxide. *Acta Chem Scand* **11**, 1606–1607 (1957).
104. Ohkoshi, S. *et al.* Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. *Nat Chem* **2**, 539–545 (2010).
105. Ohkoshi, S. *et al.* Low-pressure-responsive heat-storage ceramics for automobiles. *Sci Rep* **9**, 13203 (2019).
106. Ohkoshi, S., Yoshikiyo, M., MacDougall, J., Ikeda, Y. & Tokoro, H. Long-term heat-storage materials based on λ-Ti₃O₅ for green transformation (GX). *Chemical Communications* **59**, 7875–7886 (2023).
107. Tokoro, H. *et al.* External stimulation-controllable heat-storage ceramics. *Nat Commun* **6**, 7037 (2015).
108. ZHAO, P. *et al.* Progress in Ti₃O₅: Synthesis, properties and applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **31**, 3310–3327 (2021).
109. Ohkoshi, S. *et al.* Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. *Nat Chem* **2**, 539–545 (2010).
110. Liu, M. *et al.* Layer-by-layer phase transformation in Ti₃O₅ revealed by machine-learning molecular dynamics simulations. *Nat Commun* **15**, 3079 (2024).
111. Slichter, C. P. & Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J Chem Phys* **56**, 2142–2160 (1972).
112. Drickamer, H. G. & Frank, C. W. . *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids [by] H.G. Drickamer and C.W. Frank.* (Chapman and Hall Distributed in the U.S.A. by Halsted Press], 1973).
113. Asahara, A., Watanabe, H., Tokoro, H., Ohkoshi, S. & Suemoto, T. Ultrafast dynamics of photoinduced semiconductor-to-metal transition in the optical switching nano-oxide Ti_3O_5 . *Phys Rev B* **90**, 014303 (2014).
114. Tasca, K. R. *et al.* Time-Resolved X-Ray Powder Diffraction Study of Photoinduced Phase Transitions in Ti₃O₅ Nanoparticles. *ChemPhysChem* **18**, 1385–1392 (2017).

115. Ould-Hamouda, A., Tokoro, H., Ohkoshi, S.-I. & Freysz, E. Single-shot time resolved study of the photo-reversible phase transition induced in flakes of Ti₃O₅ nanoparticles at room temperature. *Chem Phys Lett* **608**, 106–112 (2014).
116. Milin, E. *et al.* Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg Chem* **55**, 11652–11661 (2016).
117. Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments* **30**, 548–557 (1959).
118. Fourati, H. *et al.* Interplay between a crystal's shape and spatiotemporal dynamics in a spin transition material. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 10142–10154 (2018).
119. Sorai, M., Nagano, Y., Conti, A. J. & Hendrickson, D. N. Calorimetric study of spin-state transformation of ferric spin-crossover complexes in the solid state—2. Heat capacity of [Fe(3-OEt-SalAPA)₂]ClO₄ · C₆H₅Cl. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **55**, 317–326 (1994).
120. Tobon, Y. A. *et al.* Resonance Raman Study of Spin-Crossover [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)·H₂O Particles Coated with Gold. *Eur J Inorg Chem* **2012**, 5837–5842 (2012).
121. Bousseksou, A. *et al.* 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 the associated entropy change. *Chem Phys Lett* **318**, 409–416 (2000).
122. Benaïcha, B. *et al.* Interplay between spin-crossover and luminescence in a multifunctional single crystal iron(II) complex: towards a new generation of molecular sensors. *Chem Sci* **10**, 6791–6798 (2019).
123. Varret, F. *et al.* Real-Time Observation of Spin-Transitions by Optical Microscopy. in *Spin-Crossover Materials* 425–441 (Wiley, 2013). doi:10.1002/9781118519301.ch16.
124. Bücken, K. *et al.* Electron beam dynamics in an ultrafast transmission electron microscope with Wehnelt electrode. *Ultramicroscopy* **171**, 8–18 (2016).
125. Picher, M., Sinha, S. K., LaGrange, T. & Banhart, F. Analytics at the nanometer and nanosecond scales by short electron pulses in an electron microscope. *ChemTexts* **8**, 18 (2022).
126. Hu, Y. *et al.* Laser-Driven Transient Phase Oscillations in Individual Spin Crossover Particles. *Small* **19**, (2023).
126. Houcem Fourati. Etude par microscopie optique des comportements à longue portée et des effets spatiotemporels thermo- et photo-induits dans les monocristaux à transition de spin. Physique [Thèse]. Université Paris-Saclay; Université de Sfax (Tunisie), 2021. Français. ffNNT : 2021UPAST072 tel03289261ff
127. Y. Jean et F. Volatron, Structure électronique des molécules 1. De l'atome aux molécules simples, Dunod (2003)

Chapitre 2 :

La microscopie électronique ultrarapide

Depuis l'essor de la microscopie optique, les chercheurs se sont heurtés à une barrière de résolution imposée par la diffraction de la lumière. Alors pour pouvoir voir plus petit, il s'est avéré nécessaire de sortir du domaine de la lumière visible et recourir à des particules de plus courte longueur d'onde. L'électron s'est imposé comme un candidat idéal. Découvert par Joseph John Thomson en 1897, ses propriétés furent élucidées notamment grâce à l'expérience de Millikan (gouttes d'huile) en 1909 et de Louis de Broglie qui énonça en 1924 la dualité onde-particule,¹ avec une longueur d'onde de l'électron donnée par :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}$$

Où λ la longueur d'onde de l'électron, h la constante de Planck = 6.63×10^{-34} J.s, p la quantité de mouvement de l'électron, m_e la masse de l'électron, e la charge de l'électron, et V la tension accélératrice appliquée. Cette expression montre que pour des tensions accélératrices très élevées, il est possible d'avoir de très petites longueurs d'ondes de l'électron.

Comme illustration, pour $V = 200 \text{ kV}$, la longueur d'onde de l'électron vaut $\lambda = 2.73 \text{ pm}$ (6 ordres de grandeur plus petit que la longueur d'onde de la lumière), d'où tout l'intérêt d'utiliser les électrons pour observer les systèmes très petits inaccessibles avec la lumière.

C'est dans ce contexte que Max Knoll et Ernst Ruska construisirent en 1931 le premier microscope électronique (TEM, pour Transmission Electron Microscopy) avec une résolution de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (image 2.1 ci-dessous).¹ Cela fut le point de départ de la microscopie électronique moderne, et Ernst Ruska reçut en 1986 le prix Nobel de physique pour cette invention.² Par la suite, de nombreux développements ont été impulsés par des fabricants tels que Siemens, Hitachi, JEOL, Philips et Zeiss, améliorant progressivement la résolution jusqu'à atteindre aujourd'hui environ 50 pm dans des conditions optimales.^{1,3-5}



Figure 2.1 : Ernst Ruska (à droite), and Max Knoll (à gauche) développant le premier prototype de Microscopie électronique.⁵

La microscopie électronique en transmission est une technique d'imagerie qui utilise un faisceau d'électrons pour observer des échantillons ultra-minces (typiquement < 100 nm d'épaisseur) jusqu'à l'échelle atomique. Elle fournit des informations sur la morphologie, et la structure cristalline, ainsi que la composition chimique de l'échantillon étudié.¹ Son principe de fonctionnement repose sur un faisceau d'électrons généré à partir d'une cathode, accéléré par une haute tension généralement comprise entre 20 et 300 kV, et focalisé sur l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. Les interactions entre l'échantillon et le faisceau d'électrons permettent d'obtenir des informations sur la structure atomique et la composition de l'échantillon. Les lentilles situées au-dessus de l'échantillon contrôlent les conditions d'illumination par le faisceau d'électrons. Après l'échantillon, la lentille objective et les lentilles de projection transfèrent l'information générée (image, cliché de diffraction, spectre d'énergie, etc.) sur un écran fluorescent ou une caméra numérique.

La grande qualité du TEM réside dans sa capacité à fournir, en un seul instrument, des données dans l'espace réel (imagerie), dans l'espace réciproque (diffraction) et en énergie (spectroscopies), offrant ainsi une caractérisation riche et variée de la matière. Cependant, malgré ces capacités spectaculaires, le TEM classique présente une limitation majeure lorsqu'on souhaite étudier des processus dynamiques rapides : sa résolution temporelle est limitée par la fréquence d'acquisition des détecteurs (caméras CCD/CMOS, etc.). Typiquement, on peut acquérir quelques centaines à quelques milliers d'images par seconde dans les meilleurs cas. Or, les phénomènes d'intérêt comme la nucléation, la croissance de nanostructures, les transitions de phase, les transformations thermiques, inversions magnétiques, reconfiguration cristalline, etc., se déroulent à des échelles de temps très courtes (de la nanoseconde à la picoseconde voir la femtoseconde) dès lors que les objets considérés sont de dimension nanométrique.⁶ Ces phénomènes échappent donc par construction à l'œil d'un microscope électronique classique. C'est pourquoi il est apparu nécessaire de combiner la résolution spatiale du TEM avec une méthode permettant d'atteindre une résolution temporelle plus poussée.

2.1 Etude des processus rapides

On appelle généralement processus rapides ou ultrarapides ceux qui se déroulent sur des échelles de temps allant de la nanoseconde (10^{-9} s) à la femtoseconde (10^{-15} s) voire l'attoseconde (10^{-18} s) dans certains cas extrêmes.⁷⁻⁹ À l'échelle nanométrique, une multitude de phénomènes déterminants pour les propriétés des matériaux entrent dans cette catégorie. Cette section cite quelques phénomènes rapides et présente l'approche instrumentale clé pour les investiguer.

2.1.1 Echelles temporelles typiques

Les échelles temporelles des processus rapides varient en fonction de la nature du phénomène et du système étudié. Le tableau 2.1 ci-dessous présente l'échelle de temps et d'espace de nombreux processus physiques.

Tableau 2.1 : Echelles temporelles et spatiales de quelques processus physiques ¹⁰

Échelle de temps (s)	Échelle de distance (m)	Phénomène / Domaine d'application
1 à 10 ⁻³	10 ⁻³ à 10 ⁻⁹	Dynamique des dislocations dans les cristaux
10 ⁻³ à 10 ⁻⁸	10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹⁰	Nucléation et croissance de défauts structuraux
10 ⁻³ à 10 ⁻¹²	10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁹	Changements structuraux dans les objets biologiques
10 ⁻³ à 10 ⁻¹¹	10 ⁻⁷ à 10 ⁻¹⁰	Amorce des phénomènes de fusion et de solidification
10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹²	10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁹	Inversions magnétiques
10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹³	10 ⁻⁵ à 10 ⁻¹⁰	Amorce de changement de phase dans un solide
10 ⁻¹¹ à 10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁸ à 10 ⁻¹⁰	Formation et rupture de liaisons chimiques

Quelques études issues de la littérature pour illustrer les échelles de temps de la nanoseconde et picoseconde sont : la fusion induite par choc dans le germanium sous haute pression obtenue en moins de 7 ns par R. Pritha *et al.*,¹¹ les transitions de phases solide-solide obtenues en près de 10 ps dans des films minces de zirconium par compression de choc induite par une impulsion laser, réalisées par P. Grivickas *et al.*,¹² la réduction de l'oxyde de nickel en nickel élémentaire obtenue en moins de 5 μ s par chauffage laser, réalisée par S. K. Sinha *et al.*,⁹ la commutation photoinduite de nanoparticules à changement de spin activées plasmoniquement obtenue en 20 ns réalisée par Y. Hu *et al.*¹³ Les échelles temporelles de ces exemples sont plus rapides que la fréquence d'acquisition des détecteurs de TEM conventionnels (de l'ordre de la milliseconde). Ainsi, observer la cinétique de la matière à l'échelle atomique nécessite une approche qui contourne cette limite instrumentale, l'approche pompe-sonde.

2.1.2 La méthode pompe-sonde

La technique pompe-sonde est une approche instrumentale mise en œuvre dans les techniques de spectroscopie ultrarapide qui permet d'étudier la dynamique des processus ultra-rapides, en s'affranchissant des limitations temporelles des instruments de détection conventionnels. Elle repose sur l'utilisation de deux impulsions laser, séparées par un délai temporel réglable Δt . La première impulsion, dite impulsion pompe, excite l'échantillon pour initier le processus d'intérêt (par exemple en induisant un chauffage, un changement de phase, une excitation électronique, etc).¹⁴⁻¹⁶ La seconde impulsion, dite impulsion sonde, interagit avec l'échantillon après un délai

donné, capturant l'état transitoire du système. En répétant l'expérience pour une série de délais différents, il est possible de reconstruire la dynamique du phénomène étudié.¹⁷ La résolution temporelle dans cette méthode est déterminée par la durée des impulsions (pompe et sonde) et par l'incertitude sur le contrôle du délai. Le principe de cette technique est illustré dans la Figure 2.2 ci-dessous.

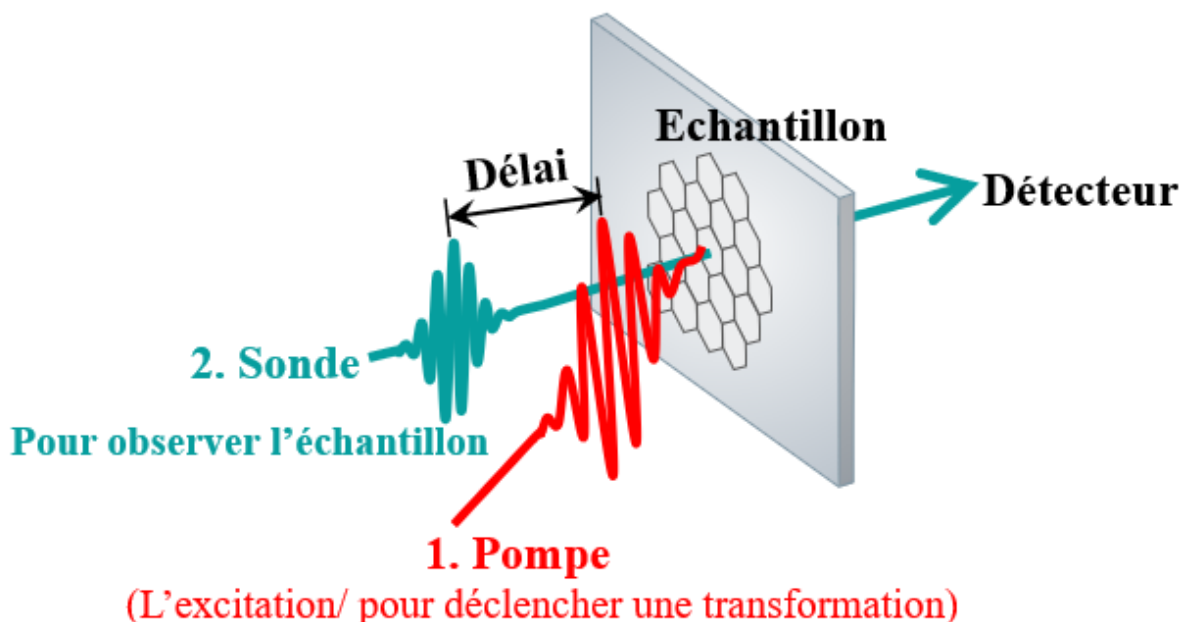


Figure 2.2 : Illustration de technique Pompe - Sonde. Après l'arrivée de l'impulsion pompe (1), l'impulsion sonde permet d'observer à un délai donné ce qui se passe au niveau de l'échantillon (2). Avec le détecteur on peut recueillir les signaux transmis et l'analyser.

Le pionnier de cette méthode est Ahmed Zewail dans le domaine de la femtochimie, pour laquelle il a reçu le prix Nobel de chimie en 1999, ce qui a révolutionné l'étude des réactions chimiques et des dynamiques moléculaires.⁸ Zewail a développé des techniques laser pour observer les mouvements atomiques lors de réactions chimiques, en utilisant des flashes ultracourts pour filmer les transitions en temps réel.⁸ Aujourd'hui, elle permet d'investiguer une variété de phénomènes, tels que la dynamique de réactions chimiques en solution, les transformations de phase dans des matériaux, ou les changements de propriétés magnétiques.^{7,13,18} Pour l'excitation (pompe), divers rayonnements électromagnétiques peuvent être employés, incluant des impulsions visibles, UV, IR, ainsi que des impulsions ultrasonores ou électriques. Pour la sonde, on utilise la lumière UV-visible-IR (très utilisé pour les phénomènes électroniques ou optiques, mais limité en résolution spatiale ou sensibilité structurale), les rayons X (diffraction ou spectroscopie), ou des impulsions d'électrons qui grâce à leur section efficace d'interaction plus élevée que les photons X permettent de faire de l'imagerie en outre de la diffraction et la spectroscopie.

L'aspect révolutionnaire de cette technique réside dans sa capacité à découpler la résolution temporelle des contraintes instrumentales du détecteur. La résolution temporelle ne dépend plus de la fréquence d'acquisition du détecteur, mais principalement de la durée des impulsions pompe et sonde, et de la précision du contrôle du délai entre elles. Par exemple, s'il existe une ligne de retard optique entre les deux impulsions, en considérant la vitesse de la lumière $c = 3 * 10^8$ m/s, un allongement du trajet optique d'une des deux impulsions de 1 mm induit un

retard de 3 ps. Des avancées récentes ont poussé cette résolution jusqu'à l'attoseconde (10^{18} s), comme démontré par les travaux d'Anne L'Huillier sur les impulsions attosecondes, pour lesquels elle a partagé le prix Nobel de physique en 2023 avec Pierre Agostini et Ferenc Krausz.¹⁹⁻²¹ Ces impulsions attosecondes, générées par des harmoniques d'ordre élevé dans des gaz, permettent de capturer les mouvements électroniques intra-atomiques, ouvrant de nouvelles perspectives pour l'étude des dynamiques quantiques.²²⁻²⁴

Dans la mise en œuvre de la méthode pompe-sonde, deux modes de fonctionnement principaux sont utilisés, selon que le phénomène étudié est réversible ou irréversible.

- **Le mode stroboscopique** (ou mode répétitif) consiste à répéter de nombreux cycles pompe-sonde identiques, en accumulant le signal sur plusieurs impulsions. Cette approche permet d'atteindre les résolutions temporelles les plus élevées, mais elle exige que le système revienne à son état initial entre deux excitations. Ce mode a par exemple permis de visualiser la dynamique d'aimantation ultrarapide dans les alliages ferromagnétiques dans une expérience de pompe-sonde à rayons-X avec une résolution proche de 15 fs par X. Liu et *al.*,²⁵ de même pour montrer comment les ondes de contrainte mènent à la transition de phase dans le Ti_3O_5 par diffraction des rayons-X résolue en temps par C. Mariette et *al.*⁷
- **Le mode single-shot** (ou coup unique) est utilisé lorsque le processus étudié est irréversible. Ce mode requiert une impulsion sonde unique suffisamment intense pour obtenir un signal exploitable en un seul cycle pompe-sonde. Sa résolution spatiotemporelle est moindre mais ce mode présente l'avantage de permettre l'étude des processus irréversibles tels que réactions chimiques, nucléation et croissance de phases, la dynamique de dommages dans les matériaux, ou les transitions structurales dans les systèmes biologiques.^{26,27}

Le choix entre ces deux modes représente donc un compromis fondamental entre résolution temporelle, résolution spatiale, et applicabilité aux processus réversibles ou irréversibles, un aspect qui sera au cœur de la section suivante qui décrit comment cette technique pompe-sonde est appliquée dans un microscope électronique.

2.2 Méthode Pompe-sonde et Microscope électronique

L'application de la méthode pompe-sonde à la microscopie électronique en transmission (TEM) représente une avancée majeure pour surmonter les limitations temporelles des TEM conventionnels, en intégrant des lasers impulsions directement dans l'instrument. L'idée fondamentale consiste à transformer le faisceau d'électrons continu d'un TEM standard en impulsions d'électrons brèves synchronisées avec une excitation laser. De façon pratique, l'impulsion laser pompe excite l'échantillon, et après un retard Δt une seconde impulsion laser (laser UV) génère des photoélectrons au niveau de la cathode du microscope par effet photoélectrique (sonde électronique). Cet interfaçage permet d'opérer le TEM en mode pompe-sonde, où la pompe déclenche un processus dynamique (généralement un processus thermiquement activé), et la sonde capture l'état transitoire de l'échantillon à un délai donné. Les interactions électrons-matière génèrent images, clichés de diffraction, et/ou spectres de

perte d'énergie (EELS), et fournissent alors des informations avec une haute résolution spatiotemporelle. Un schéma général de cette implémentation est proposé à la Figure 2.3 ci-dessous, montrant l'intégration des lasers dans la colonne du TEM pour générer des impulsions électroniques et exciter l'échantillon. Cette approche hybride, souvent dénommée microscopie électronique ultrarapide (UTEM pour Ultrafast Transmission Electron Microscopy) pour les résolutions temporelles supérieure à la picoseconde ou TEM dynamique (DTEM pour Dynamic Transmission Electron Microscopy) pour les résolutions temporelles nanosecondes, étend les capacités du TEM à des dynamiques ultrarapides tout en préservant sa résolution spatiale.

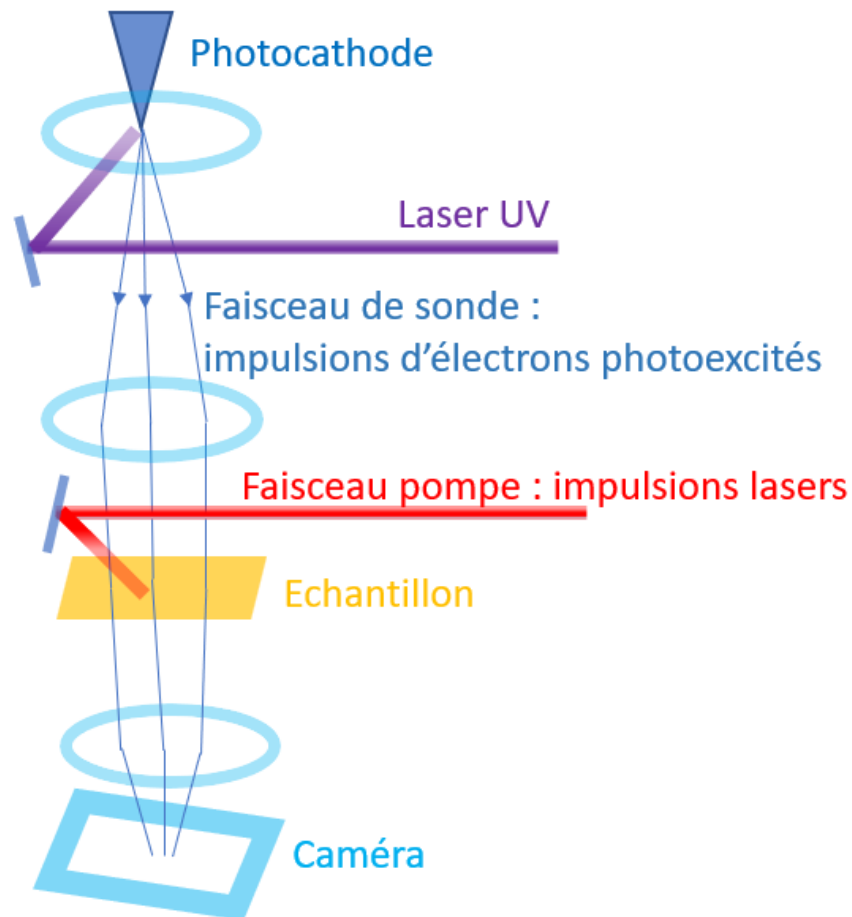


Figure 2.3 : Schéma représentatif de l'implémentation de la technique pompe-sonde dans le TEM. Le laser en rouge excite l'échantillon pour déclencher un processus, et un autre laser UV est utilisé pour produire des photoélectrons d'une cathode qui sondent l'échantillon, et les informations sont recueillies sur une caméra.

2.2.1 Historique de l'UTEM/DTEM

Le développement des TEM résolus en temps s'est articulé autour de deux philosophies instrumentales distinctes pour répondre au compromis fondamental entre intensité du faisceau et résolution temporelle.

- Le TEM Dynamique (DTEM) en mode single shot

Les premiers développements de microscopes électroniques résolus en temps remontent aux travaux pionniers d'Oleg Bostanjoglo et son équipe à l'Université technique de Berlin dans les années 1970-1980.²⁸⁻³⁰ Ils ont modifié un TEM Siemens (figure 2.4 ci-dessous) pour atteindre une résolution spatio-temporelle de 200 nm / 50 ns, permettant d'observer pour la première fois des renversements magnétiques induits par ultrasons dans le NiFe.²⁸ En ajoutant un système de découpage du faisceau (shutter), ils ont ouvert la voie au mode single-shot (coup unique), produisant des clichés de diffraction de processus irréversibles à l'échelle de la nanoseconde. Cet instrument, baptisé TEM Dynamique (DTEM), utilisait des impulsions électroniques uniques et intenses pour étudier la dynamique de fusion, de solidification et d'instabilités hydrodynamiques dans les métaux.³¹⁻³⁶ Une limitation majeure de ces premiers DTEM était la dégradation de la résolution spatiale et temporelle due aux fortes répulsions coulombiennes entre électrons au sein de l'impulsion.

Inspirés par ces travaux précurseurs, des chercheurs du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) aux États-Unis ont optimisé le DTEM dans les années 2000, en améliorant le système optique d'illumination et les capacités d'acquisition d'images, et en introduisant un mode vidéo sur un TEM JEOL 2000FX opérant à 200 kV pour capturer plusieurs images en une seule excitation grâce à un système de déflectrices^{37,38}. Pour minimiser les pertes de courant sans compromettre la résolution spatiotemporelle, Reed et *al.* ont introduit une lentille de condensation supplémentaire (C0) dans le système d'illumination, permettant d'augmenter d'un facteur 20 le courant électronique par impulsion sans dégrader la résolution.³⁹ Ce mode single-shot a permis d'acquérir des images, des clichés de diffraction ou des spectres EELS en une seule impulsion, avec les résolutions spatiales et temporelles de 10 nm et 15 ns et une impulsions d'électrons contenant $5 * 10^7$ électrons,⁴⁰ idéal pour les processus irréversibles, bien que les répulsions coulombiennes persistent comme limite principale.

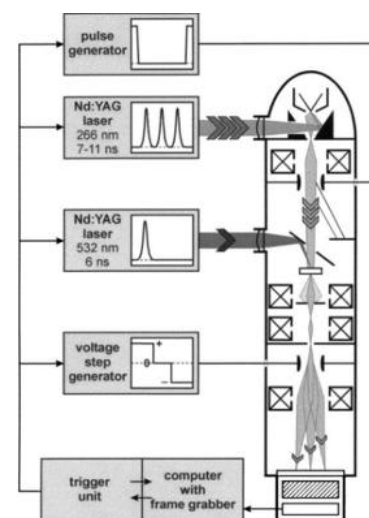


Figure 2.4 : TEM Dynamique (DTEM) dans le laboratoire d'Oleg Bostanjoglo basé sur un TEM Siemens commercial de résolution spatio-temporelle 200ns & 10ns.³⁴

- UTEM en mode stroboscopique

Une avancée majeure a été réalisée dans les années 2000 au California Institute of Technology (Caltech) par Ahmed Zewail et son équipe, s'appuyant sur leurs travaux antérieurs en spectroscopie optique ultrarapide et diffraction électronique ultrarapide.⁴¹ Leur approche radicale consistait à utiliser une impulsion laser femtoseconde pour générer des impulsions électroniques contenant très peu d'électrons (de 1 à 10), limitant drastiquement les interactions coulombiennes et permettant ainsi d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtosecondes.⁴² La rançon de cette qualité est une intensité résultante extrêmement faible : pour être obtenus, les images et clichés de diffraction nécessitent une accumulation sur des millions de cycles pompe-sonde (impliquant une grande stabilité instrumentale et une stricte réversibilité du processus étudié). La première génération (UEM1 figure 2.5 (B)) a démontré la faisabilité de la technique, permettant notamment d'étudier la transition de phase métal-isolant dans le VO₂.⁴³ La deuxième génération (UEM2 figure 2.5 (A, C))^{44,45}, a marqué une étape cruciale en atteignant la résolution nanométrique et en offrant la possibilité de fonctionner soit en mode stroboscopique (UTEM) pour les processus réversibles, soit en mode single-shot (DTEM) pour les processus irréversibles.

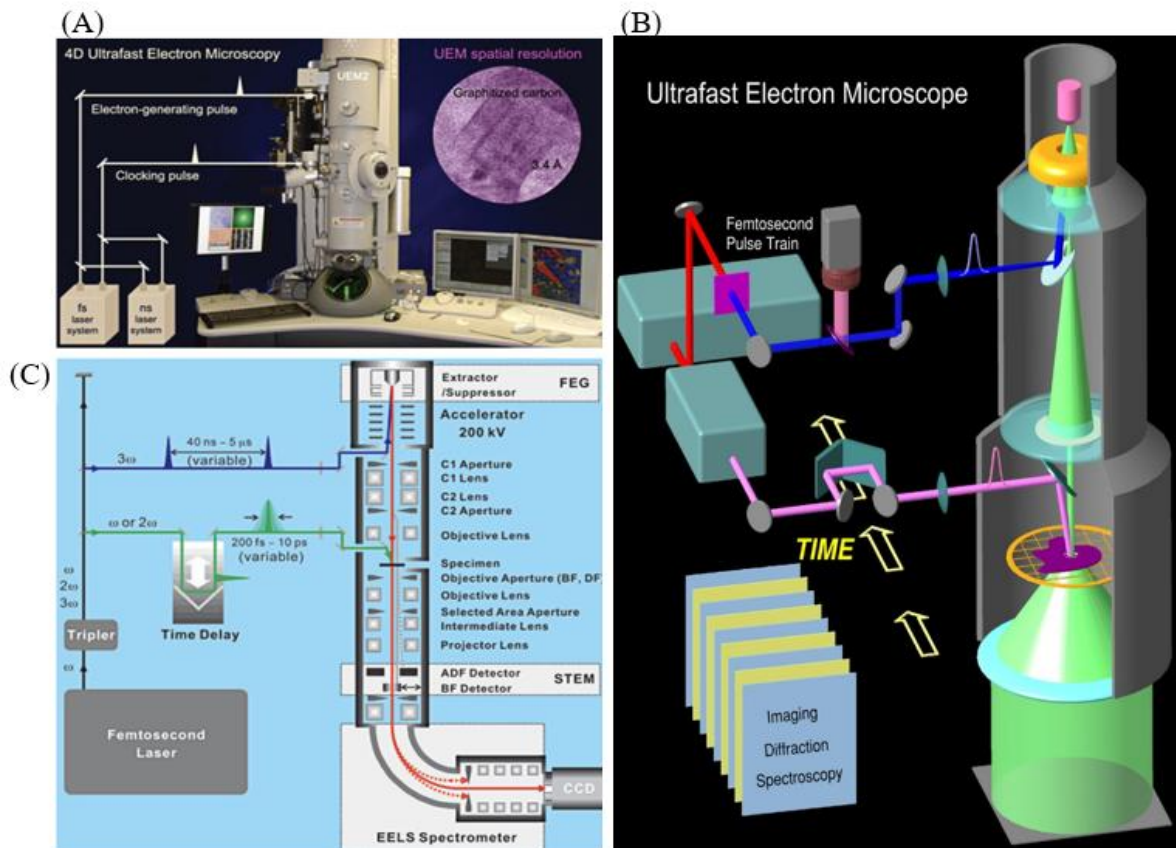


Figure 2.5 : (A) Le microscope électronique à transmission ultrarapide de deuxième génération de Caltech, (B) Microscope électronique à transmission de première génération du Caltech, (C) Schéma de l'instrument.^{42,44,45}

Un défi instrumental majeur a émergé avec les premiers UTEM à photocathodes : leur brillance limitée et leur importante dispersion en énergie les rendaient inadaptés aux applications les plus exigeantes en cohérence, telles que l'holographie électronique et les phénomènes quantiques,^{19,22,46} qui nécessitent des faisceaux d'électrons à la fois ultra-courts, dotés d'une brillance élevée et d'une faible dispersion en énergie -typiques des sources à émission de champ

conventionnelles. Pour relever ce défi, une innovation instrumentale cruciale a été introduite : l'utilisation de photocathodes en forme de pointes, des émetteurs SFEG et CFEG.⁴⁷⁻⁴⁹ Cette approche a été concrétisée par deux développements majeurs. En 2014, l'équipe de Göttingen dirigé par C. Ropers a réalisé la première démonstration d'un UTEM basé sur un canon Schottky (SFEG) sur un JEOL 2100-FEG.⁵⁰ Puis, en 2018, le projet FemtoTEM à Toulouse dirigé par C. Houdellier et A. Arbouet a poussé la logique plus loin en développant un UTEM basé sur un canon à émission de champ froid (CFEG) sur un Hitachi HF2000, utilisant une pointe en tungstène et un système optique de focalisation serrée spécialement conçu pour maximiser la brillance de la source.^{49,51}

Aujourd'hui, les microscopes électroniques ultrarapides sont présents dans plus d'une vingtaine de laboratoires à travers le monde.⁵² Les efforts se portent sur l'amélioration ultime des résolutions, l'intégration de correcteurs d'aberrations et de nouveaux détecteurs, et l'exploitation de ces instruments pour sonder la dynamique de la matière dans des domaines allant de la science des matériaux, la chimie à la biologie et la nanophotonique.

2.2.2 Applications de l'UTEM/DTEM

L'UTEM/DTEM fournit des informations spatiotemporelles de la μs à la fs, essentielles pour les sciences des matériaux, la chimie et la biologie. Dans le cadre de cette thèse, l'accent est mis sur les transitions de phase et les processus thermiques. En chimie et sciences des matériaux, l'UTEM a été largement appliqué aux transitions de phase, comme la transition métal-isolant dans VO_2 , où des études en diffraction ont révélé des changements structuraux ultrarapides induits par laser, combinant des régimes temporels rapides (phénomène acoustiques, optiques ou magnétiques) avec des régimes plus lents (relaxation thermique).⁴³

Par exemple, van der Veen et *al.* (2013) ont visualisé la dynamique de croisement de spin dans des nanoparticules de $\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Pt}(\text{CN})_4$, observant une transition de bas spin à haut spin via des changements en diffraction et imagerie, impliquant des processus thermiques à l'échelle nanoseconde et picoseconde.²⁶ Des processus thermiques, comme le chauffage plasmonique et la relaxation thermique dans des nanomatériaux, ont été investigués, révélant des transitions induites par chaleur dans des métaux-organiques ou des hydrures, avec des dynamiques de nucléation et croissance sur des échelles ns.^{53,54}

Pour les phénomènes nanomécaniques liés à des processus thermiques, des techniques comme SAED et CBED ultrarapides ont quantifié des vibrations dans des films d'or et de graphite, montrant des modulations de taches de Bragg sur 100 ps dues à des excitations optiques et à la propagation d'ondes mécaniques thermiquement induites.⁵⁵ En imagerie, des cantilevers $\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ ont révélé des flexions/torsions post-excitation, permettant des mesures de déplacements atomiques, températures locales et constantes élastiques, avec des relaxations thermiques sur ns- μs .⁵⁶ Des études sur des nanotubes de carbone ont montré des expansions radiales et axiales anisotropes induites thermiquement.⁵⁷

Il ressort donc que la fusion de la méthode pompe-sonde avec le TEM a donné naissance à une famille d'instruments (DTEM/UTEM) qui ont transformé notre capacité à observer et à quantifier les dynamiques de la matière, de la nucléation de phases aux vibrations atomiques. Les développements récents sur les sources à haute brillance (émetteurs SFEG et CFEG) et les

techniques de contrôle cohérent promettent de repousser encore les limites de résolution vers l'échelle sub-femtoseconde. La section suivante apporte plus de détails sur les modes de fonctionnements des microscopes électroniques ultrarapides.

2.3 Microscope électronique ultrarapide

Le microscope électronique ultrarapide (UTEM) représente l'aboutissement de plus de quatre décennies de développement instrumental visant à combiner la résolution spatiale atomique du TEM conventionnel avec la résolution temporelle. Comme illustré dans la Figure 2.6, sa conception interface des lasers pulsés dans la colonne électronique, transformant le TEM en un instrument capable de sonder la dynamique de la matière. Nous ne détaillerons pas ici les composants standards d'un TEM (système de lentilles, chambre à échantillon, détecteurs), mais nous concentrerons sur les éléments spécifiques qui permettent l'acquisition résolue en temps et les défis physiques associés.

Dans l'UTEM, le faisceau d'électrons, habituellement continu dans le TEM classique consiste en de brèves impulsions d'électrons appelés photoélectrons, capables de capturer la dynamique des processus à l'échelle atomique. Le mode pompe-sonde = pulsé, l'intensité du courant est par construction beaucoup plus faible qu'en TEM conventionnelle = continu. Ce déficit de courant ne peut pas être facilement compensé par une intensification des impulsions à cause de la répulsion coulombienne entre les électrons. Cette partie aborde la problématique des interactions entre les électrons et les modes fonctionnement de l'UTEM.

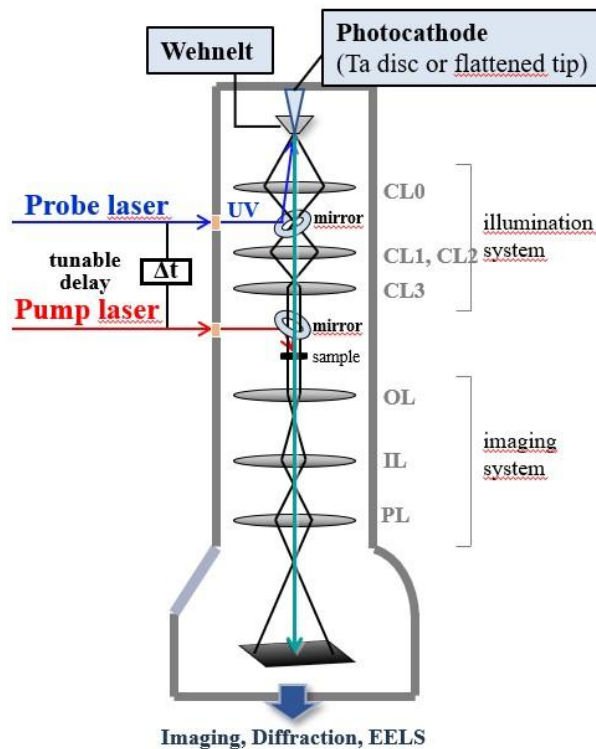


Figure 2.6 : Schéma de l'UTEM, deux lasers synchronisés sont interfacés dans le microscope, le laser pompe en rouge pour exciter l'échantillon, et le laser sonde en bleu pour observer l'échantillon l'échantillon.⁵⁸

2.3.1 Problématique de la répulsion coulombienne

L'interaction électron-électron est négligeable dans la MET conventionnelle où il n'y a presque jamais deux électrons en même temps dans la colonne. Le défi central dans la conception d'un UTEM réside dans la génération d'impulsions électroniques à la fois courtes (pour la résolution temporelle), intenses (pour le rapport signal/bruit), et de cohérente spatialement (pour la résolution spatiale et énergétique). Ces exigences sont contrariées par les interactions coulombiennes entre électrons, car des milliers à des millions de ceux-ci chargés négativement coexistent dans un paquet confiné spatialement et temporellement (dans le cas d'un fonctionnement en mode single-shot). Et ces interactions altèrent les propriétés du faisceau : émittance, brillance (cohérence spatiale), cohérence temporelle et spatiale.

Considérons une impulsion électronique comme un nuage de N électrons se propageant dans la colonne. La qualité du faisceau est quantifiée par son émittance, une mesure de son volume dans l'espace des phases, renseignant si le faisceau d'électrons est focalisable et sur son parallélisme. Le théorème de Liouville stipule que, pour un système hamiltonien conservatif, le volume dans l'espace des phases (position et impulsion) reste invariant le long des trajectoires des particules.⁵⁹ En optique électronique, cela se traduit par la conservation de l'émittance, dont son expression transverse normalisée dans la direction x s'exprime comme :⁶⁰

$$\varepsilon_{n,x} = \frac{1}{m_0 c} \sqrt{\langle x^2 \rangle \langle p_x^2 \rangle - \langle x p_x \rangle^2}$$

Où m_0 est la masse au repos de l'électron, c la vitesse de la lumière, et les crochets $\langle \rangle$ désignent la moyenne sur l'ensemble des électrons, x est la position transverse, p_x et p_y sont les impulsions transverses.

Dans le cas de l'UTEM les interactions coulombiennes entre électrons introduisent des forces non conservatives qui augmentent irréversiblement l'émittance *i.e.*, élargissement spatial de l'impulsion (x , y , perte de cohérence et résolution spatiale), détériorent la résolution temporelle et la résolution en énergie. Pour avoir une émittance plus faible, il faut réduire le nombre d'électrons afin de limiter les interactions coulombiennes. Or réduire le nombre de ces derniers impacte la brillance du faisceau et le rapport signal sur bruit. La brillance du faisceau est le courant par unité de surface et par unité d'angle solide. Pour un faisceau isotrope de courant I , de rayon moyen r , d'angle de divergence θ , et d'émittance moyen ε , la brillance s'exprime comme :^{1,60}

$$B = \frac{1}{(\pi r^2)(\pi \theta^2)} = \frac{I}{\pi^2 \varepsilon^2}$$

Une brillance élevée est essentielle pour un bon rapport signal-bruit (S/N), mais les impulsions denses la compromettent, car elles augmentent l'émittance.

2.3.2 Description générale du microscope électronique ultrarapide

- Canon d'électrons

Le canon de l'UTEM de l'IPCMS inclut un émetteur d'électrons, une électrode « Wehnelt » et une anode accélératrice. Mais contrairement aux canons typiques en TEM conventionnel (cathode en W, LaB6), le métal émetteur d'électrons est ici du Ta, et la génération des impulsions d'électrons repose sur l'effet photoélectrique par irradiation laser. Un photon incident d'énergie E_{ph} éjecte un électron si $E_{ph} > W$, la fonction de travail du matériau, avec une énergie cinétique initiale E_c , suivant la relation :

$$E_{ph} = h\nu = E_c + W$$

W dépend de la nature du métal utilisé, pour le LaB₆, $W = 2.6$ eV, pour le Tantale polycristallin (Ta), $W = 4.1$ eV, pour le Tantale monocristallin $W[110] = 4.95$ eV.⁶¹ Le choix de la photocathode est critique : une surface plus grande donne plus d'électrons mais moins de cohérence, une pointe ou un microémetteur donne une meilleure cohérence mais limite la densité de courant.

- L'électrode de Wehnelt

L'électrode de Wehnelt, inventée par Arthur Wehnelt, joue un rôle crucial dans l'UTEM que dans les TEM conventionnels.⁶² Elle est portée à un potentiel négatif ajustable (de -80 V à -1000 V) par rapport à la cathode. Cette lentille électrostatique remplit trois fonctions essentielles : i) la focalisation des électrons en un premier cross-over qui devient la source virtuelle pour le système d'illumination, ii) le contrôle du courant d'émission et de la cohérence spatiale via la formation d'une barrière de potentiel qui limite les trajectoires parasites, iii) le filtrage chromatique. Cette dernière fonction est capitale pour l'UTEM, car un bias élevé crée un champ électrostatique plus fort à la surface de la cathode, formant un filtrage en énergie dans un plan dispersif en énergie sous le Wehnelt. Bücken *et al.* ont montré que le réglage du bias Wehnelt a un effet décisif sur l'étalement temporel et l'étendue d'énergie des paquets d'électrons, grâce au filtrage chromatique induit par les aberrations du Wehnelt⁶³. La figure 2.7 montre le profil du faisceau d'électrons pour différents bias.

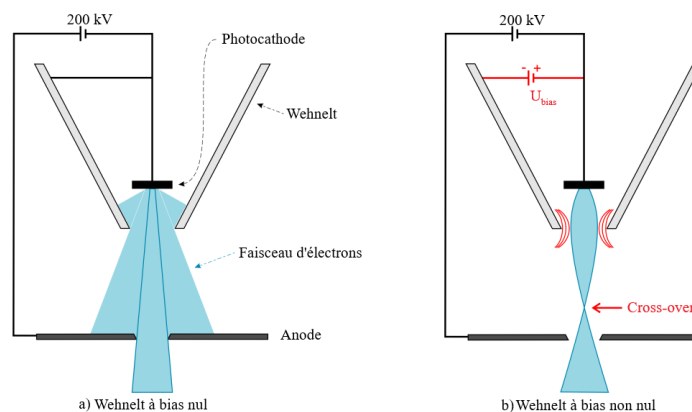


Figure 2.7 : Schéma du profil du faisceau d'électrons émis de la photocathode à l'intérieur du Wehnelt et de l'anode. En a) on a un potentiel nul, et en b) un potentiel non nul donnant lieu à une focalisation du faisceau au cross-over.⁵⁸

- Charge d'espace et effet Boersch

L'effet de charge d'espace survient après la photoémission près de la photocathode, où les électrons émis à faible énergie cinétique s'accumulent, formant un nuage chargé qui repousse les suivants. Ces répulsions coulombiennes à la surface de la cathode induisent une expansion de l'impulsion, à la fois dans l'espace transverse (élargissement du profil) et longitudinal (étalement temporel).^{64,65}

L'effet Boersch, découvert par Hans Boersch en 1954,⁶⁶ domine aux cross-over du canon d'électrons et de toutes les autres lentilles, où les électrons subissent des interactions coulombiennes inévitables dans les régions de haute densité électronique.^{27,67} Cet effet se manifeste par un élargissement énergétique (ΔE) dû aux interactions longitudinales, une augmentation de l'émittance transverse due aux interactions transversales, et un étalement temporel de l'impulsion. Ces effets imposent des limites fondamentales aux performances de l'UTEM. En mode single-shot avec des impulsions intenses, on observe l'élargissement énergétique qui dégrade la résolution. En mode stroboscopique avec des impulsions contenant peu d'électrons, ces effets sont minimisés, permettant une meilleure résolution, au prix d'un temps d'acquisition long. La figure 2.8 ci-dessous donne une représentation de ces deux effets.

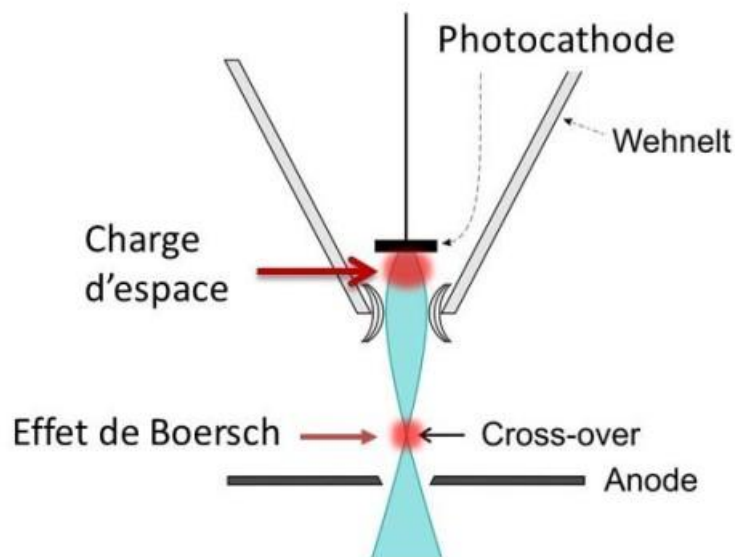


Figure 2.8: Représentations de l'effet de charges d'espace au niveau de la photocathode et l'effet de Boersch au niveau du cross-over sur le profil du faisceau dans le canon d'électrons pour une polarisation du Wehnelt non nulle.⁶⁸

- Les lentilles d'illumination

Le système de lentilles d'illumination comprend deux lentilles condenseur CL1, CL2, et parfois une troisième CL3 dans certains microscopes, et une ouverture condenseur comme le TEM conventionnel. La particularité de UTEM est la présence en plus d'une lentille CL0 supplémentaire sous l'anode accélérateur avant la lentille CL1, qui augmente l'angle de collection des électrons de CL1, et donc l'intensité du faisceau d'électrons.³⁹

- Les lentilles d'imagerie et de projection

Le système d'imagerie et de projection est le même que celui du TEM conventionnel. Les électrons collectés en fin du parcours de la colonne sont recueillis sur un écran fluorescent d'observation, ou sur une caméra CCD sous forme d'images, de clichés de diffraction ou spectres EELS (Energy Electrons Loss Spectra).

2.3.3 Modes de fonctionnement

Le microscope électronique ultrarapide opère selon deux modes, stroboscopique et single shot, représentés schématiquement dans la Figure 2.9. Ce choix instrumental détermine la nature des phénomènes physiques accessibles à l'étude et impose des compromis fondamentaux entre résolution temporelle, résolution spatiale et énergétique.

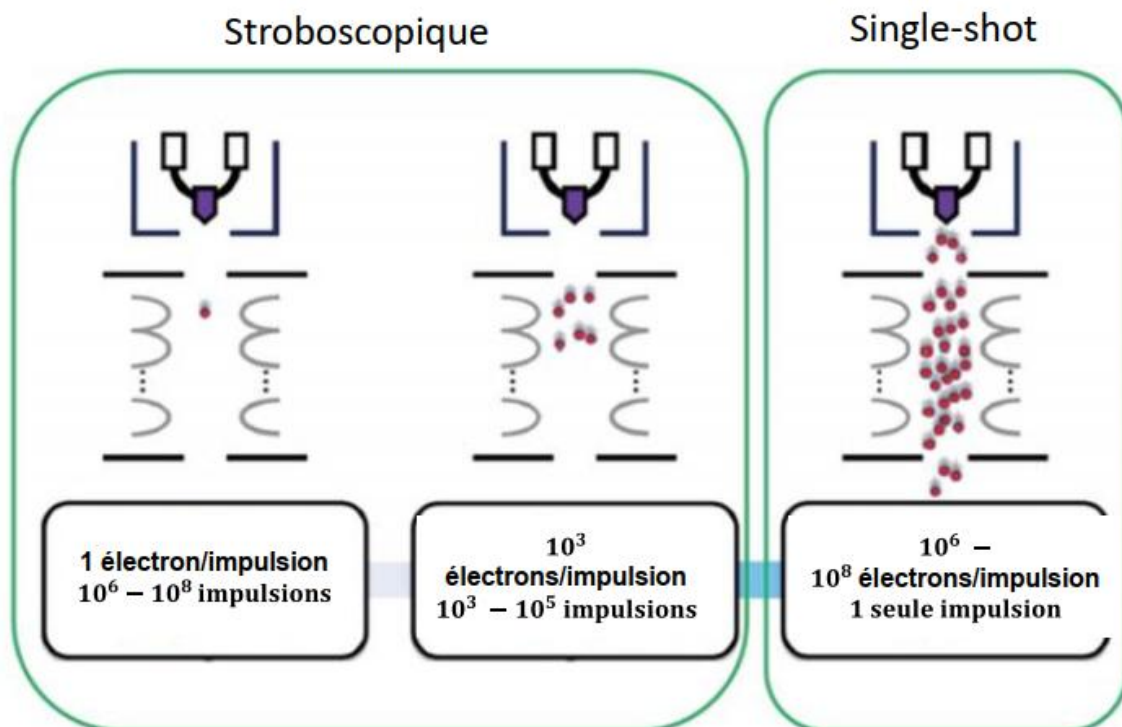


Figure 2.9 : Les deux modes de fonctionnement dans le microscope électronique ultrarapide, à gauche le mode stroboscopique, et à droite le mode single-shot.⁶⁹

- Le mode Stroboscopique

Développé principalement par le groupe d'A. Zewail au Caltech, le mode stroboscopique vise à maximiser les résolutions spatiale et temporelle en minimisant les interactions coulombiennes.⁴¹ L'idée maîtresse est de générer des impulsions électroniques contenant un faible nombre d'électrons de 1 à 10^3 électrons par impulsion pour éviter les répulsions qui élargissent les paquets et dégradent la cohérence. Dans ce régime, les effets Boersch et de charge d'espace sont minimisés et la résolution temporelle est essentiellement limitée par la

durée de l'impulsion laser. La contrepartie est que le signal par impulsion est extrêmement faible. Pour former une image ou un cliché de diffraction nécessitant environ 10^8 électrons d'après le critère de Rose, il faut accumuler le signal sur des millions à milliards de cycles pompe-sonde identiques. Cette exigence réduit le champ d'application de ce mode stroboscopique aux processus parfaitement réversibles : après chaque cycle d'excitation, l'échantillon doit retourner intégralement à son état initial, sans dommage ni dérive.

La mise en œuvre de ce mode dans le microscope peut se faire avec deux lasers nanosecondes ou un laser femtoseconde qui est scindé en deux : une branche infrarouge ou visible qui excite l'échantillon (pompe), tandis qu'une branche UV (obtenue dans le cas d'un scindement par doublement ou quadruplement de fréquence) génère les photoélectrons (sonde).

Dans ce régime fs, la synchronisation par une ligne à retard optique (de précision $100\mu\text{m}$, soit 300fs) repose sur la technique PINEM (Photon-Induced Near-field Electron Microscopy), qui exploite les interactions entre impulsions électroniques et champs évanescents plasmoniques à la surface de nanostructures comme l'argent et l'or.⁷⁰⁻⁷² Lorsque l'impulsion électronique et l'impulsion laser se chevauchent temporellement au niveau de ces nanostructures, les électrons peuvent échanger des quanta d'énergie avec le champ optique proche. Cela se manifeste dans le spectre EELS par l'apparition de pics latéraux symétriques autour du pic de perte nulle (ZLP), séparés par l'énergie d'un photon $h\nu$ (Figure 2.10 ci-dessous). L'intensité de ces pics satellites est maximale lors du chevauchement temporel parfait, permettant un réglage précis de la synchronisation. Dans le cas de l'utilisation d'impulsions ns la synchronisation peut être obtenue simplement avec un générateur de délais électroniques et un oscilloscope permettant de visualiser les signaux des deux impulsions pour trouver le temps zéro.

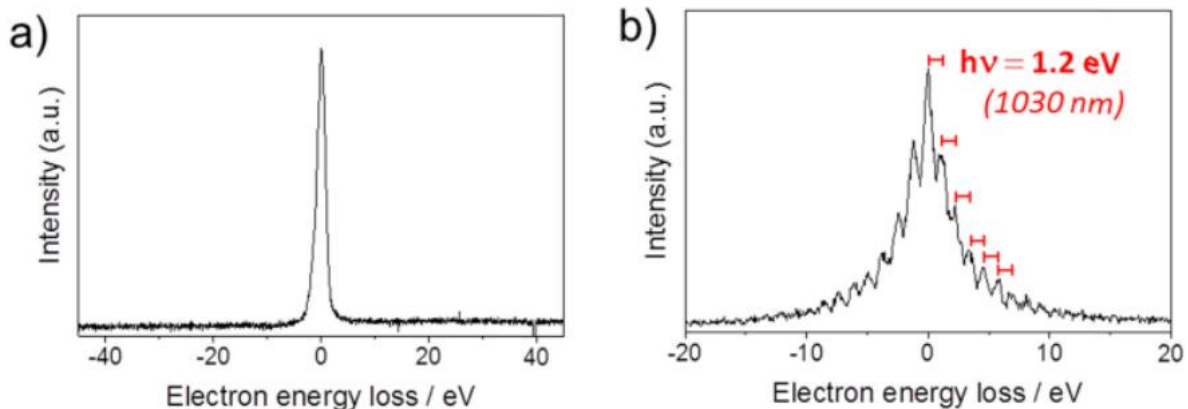


Figure 2.10 : Spectres EELS illustrant l'effet PINEM pour la synchronisation. (a) Sans synchronisation, seul le ZLP est visible. (b) Avec synchronisation, des pics satellites apparaissent, indiquant l'échange d'énergie entre électrons et photons.⁵⁸

- Le mode Single-Shot

Ce mode a été initialement développé par Bostanjoglo et considérablement amélioré par les chercheurs du LLNL. Ici, une seule impulsion électronique intense contenant près de $10^6 - 10^9$ électrons est utilisée pour capturer la signature d'un événement transitoire se produisant au cours d'une transformation irréversible. La contrepartie de ce mode est une résolution spatiotemporelle plus limitée : la forte densité électronique entraîne des interactions

coulombiennes importantes (effets de charge d'espace et Boersch) dégradant la résolution spatiale temporelle et énergétique. En outre, la nécessité de reproduire n fois le même phénomène à n délais différents (donc sur n zones de l'échantillon) implique de grandes exigences en termes d'homogénéité de l'échantillon et de reproductibilité du processus. Puisqu'il est nécessaire de disposer d'impulsions de plus de 10^8 électrons, le mode single-shot ne peut être mis en œuvre qu'avec un laser nanoseconde. La synchronisation se fait avec un générateur de délai électronique avec une précision de l'ordre de 5 ns.

2.4 Présentation du setup UTEM de Strasbourg

L'UTEM de Strasbourg représente l'une des premières implémentations mondiales d'un microscope électronique commercial, modifié par la société IDES (Integrated Dynamic Electron Solutions), pour atteindre une résolution temporelle ultrarapide tout en conservant les capacités d'un TEM conventionnel (figure 2.11 ci-dessous). Sa conception lui permet de fonctionner dans les deux modes : stroboscopique et single-shot. La base instrumentale est un JEOL 2100 avec l'ajout d'une lentille condenseur supplémentaire (CL0) entre l'anode et la lentille condenseur CL1. Cette lentille améliore considérablement l'intensité du faisceau d'électrons pulsés, un paramètre crucial pour la qualité du signal. Le système est supporté par un dispositif anti-vibration et comprend un spectromètre de perte d'énergie des électrons (EELS) Gatan Enfimum et une caméra CCD Gatan Ultrascan 2k x 2k. L'optimisation du système a été un effort progressif, notamment grâce aux études de dynamique électronique dans cet instrument réalisé par Bücker et *al.*⁷³⁻⁷⁵

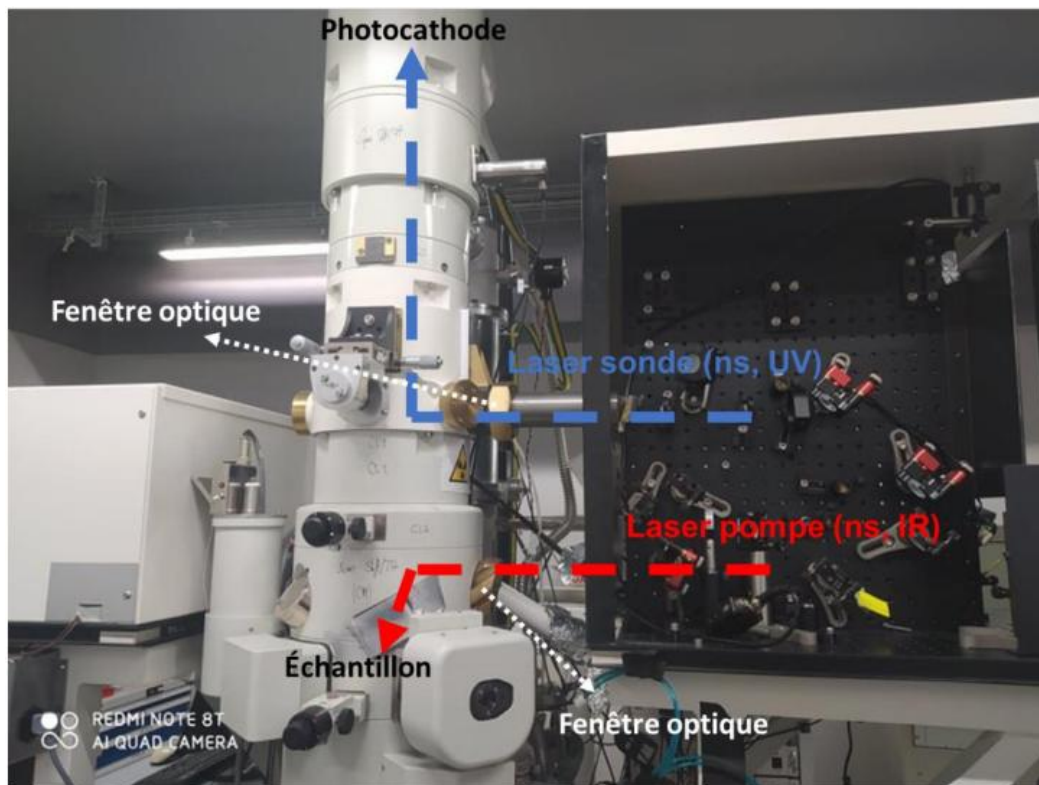


Figure 2.11 : Photo de l'UTEM de Strasbourg montrant les tables lasers, et le chemin suivi par les différents faisceaux laser.⁷⁶

2.4.1 Les lasers disponibles

L'UTEM de Strasbourg est interfacé avec trois lasers impulsions, offrant une polyvalence pour les modes stroboscopique et single-shot (tableau 2.2 ci-dessous). Le laser infrarouge femtoseconde (Satsuma, Amplitude Systèmes, laser à fibre à 1030 nm) pour le mode stroboscopique avec une durée d'impulsion de 370 fs, et un taux de répétition pouvant atteindre 40 MHz, il est scindé via un double cristal non linéaire (BBO) pour générer une pompe IR (excitation de l'échantillon) et une sonde UV (258 nm, pour la photoémission). Le spot laser de taille d'environ 200 μm est optimisé pour une excitation homogène sans dommages thermiques excessifs. Deux lasers nanoseconde sont utilisés pour les configurations single-shot et stroboscopique ns : un Litron Nano-T 250 et un Quantel Q-smart 100. Ils produisent des impulsions de type YAG d'une durée de 7 ns à un taux de répétition de 20 Hz. La cinquième harmonique du laser YAG (à 1064 nm) est utilisée pour générer une impulsion UV à 213 nm pour la photoémission grâce à un module harmonique sur le laser LITRON.

Tableau 2.2 : Les caractéristiques des lasers disponibles pour l'UTEM de Strasbourg

	Longueur d'onde (pompe)	Longueur d'onde (sonde)	Durée de l'impulsion	Taux de répétition
Laser (fs)	1030 / 515 nm	258 nm	370 fs	0 – 40 MHz
Laser (ns)	1064 / 532 nm	213 nm	7 ns	0 – 20 Hz

L'alignement du laser pompe sur l'échantillon (pour l'exciter) se fait en exploitant les propriétés plasmoniques de l'or. Lorsque le laser pompe est bien focalisé sur l'échantillon d'or, il évapore avec une énergie de 2.8 μJ (0.9 mJ/cm^2), qui correspond à l'énergie nécessaire pour évaporer l'or. L'aide des miroirs motorisés mécaniquement, il est possible de guider à chaque fois le laser sur l'échantillon l'or suivant ce principe.

2.4.2 Le canon à électrons

Dans l'UTEM de Strasbourg, le canon à électrons est adapté pour fonctionner en mode thermoïonique, et pour la photoémission. Une photocathode en tantale est utilisée avec une géométrie de type « disque » (800 μm de diamètre) ou de type « pointe tronquée » (16 μm de diamètre) selon les besoins expérimentaux. Le disque offre une grande surface émissive, ce qui permet d'obtenir un nombre élevé d'électrons essentiel en mode single-shot pour assurer un bon signal, ou pour réduire la durée d'accumulation en mode stroboscopique. La pointe tronquée apporte une meilleure cohérence et résolution spatiale, mais au prix d'un courant plus faible. Le choix de la forme de photocathode est donc déterminant en fonction du type d'expériences à réaliser. Durant cette thèse, c'est la photocathode de tantale en forme de disque qui a été utilisée. Dans le passé, la photocathode de tantale en forme de cône tronqué, et une pointe de LaB_6 avaient été utilisées pour d'autres types d'études par notre équipe.^{9,73,75}

2.4.3 Modes de Fonctionnement du point de vue du type de laser utilisé

L'UTEM de Strasbourg offre le choix du type de laser utilisé pour les expériences, femtoseconde ou nanoseconde. Le laser femtoseconde permet exclusivement l'étude des phénomènes réversibles en mode stroboscopique. Et les lasers nanoseconde permettent les études des phénomènes réversibles en mode stroboscopique, et irréversibles en mode single-shot. Cette partie décrit donc le fonctionnement en fonction du type de laser utilisé

- Le laser femtoseconde

Le laser femtoseconde est utilisé pour des expériences en mode stroboscopique. Le système optique repose sur un laser IR femtoseconde Satsuma (Amplitude Systèmes), émettant des impulsions de 370 fs à une longueur d'onde de 1030 nm, avec une répétition ajustable jusqu'à 40 MHz. Ce laser est scindé en deux branches via un séparateur de faisceau polarisant : une branche IR sert de pompe pour exciter l'échantillon, tandis que l'autre, convertie en UV (258 nm) via des modules de quatrième harmonique basés sur des cristaux BBO (bêta-borate de baryum), génère les photoélectrons sur la photocathode de tantale (Ta). L'énergie photonique UV (4.8 eV) dépasse le travail de sortie du Ta polycristallin (4.1 eV), produisant des photoélectrons à énergie cinétique initiale faible de 0.7 eV, minimisant ainsi la dispersion énergétique. La figure 2.12 montre une représentation de ce mode.

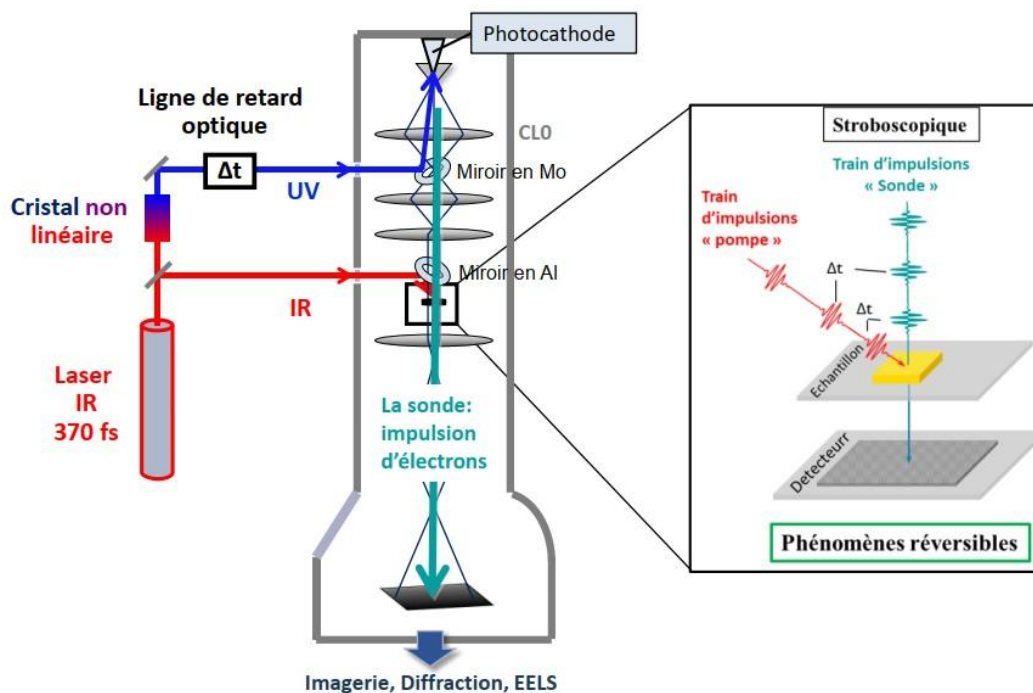


Figure 2.12 : Configuration du microscope UTEM en mode stroboscopique avec le laser femtoseconde.⁵⁸

Après séparation, une ligne de retard optique est insérée sur la branche IR pour contrôler le retard (figure 2.13 ci-dessous). Cette ligne est composée d'un rail linéaire motorisé et d'un coin-cube rétro-rélecteur qui assure que les faisceaux entrant et sortant restent parallèles, facilitant l'alignement et évitant les aberrations. À Strasbourg, le coin-cube est positionné sur le trajet IR

pour des raisons d'encombrement de la table optique, permettant des déplacements de $\pm 300 \mu\text{m}$ (équivalent à $\pm 1 \text{ ps}$, vu que $t = d/c$ et c la vitesse de la lumière). Un déplacement vers l'avant raccourcit le trajet IR, avançant la pompe par rapport à la sonde ; inversement pour un retard. La figure 2.13 montre les différents trajets des faisceaux IR et UV et la ligne de retard.

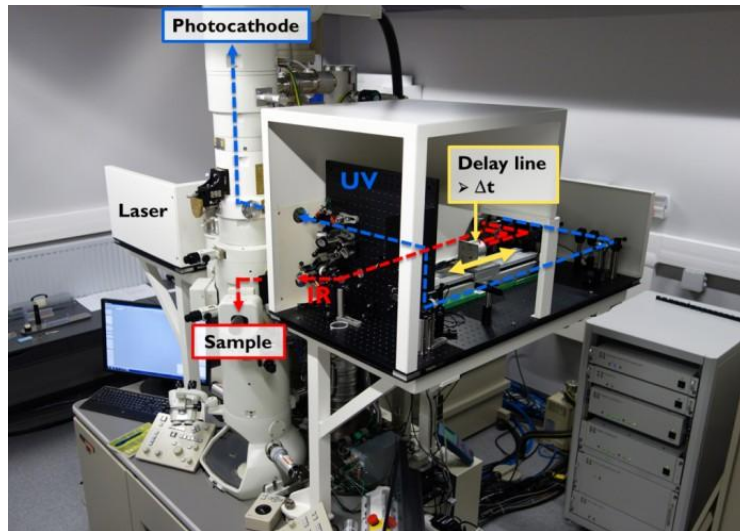


Figure 2.12 : Photo de l'UTEM de Strasbourg montrant les tables lasers, le chemin suivi par les différents faisceaux laser, et en particulier la ligne de retard. ⁵⁸

La résolution temporelle est théoriquement limitée par la durée laser (370 fs) et la stabilité de l'échantillon sous le faisceau. Expérimentalement, elle est de 2-3 ps en raison des interactions coulombiennes et des effets de trajectoire (dispersion dans le canon et la colonne). Les études de Bücker *et al.* ont démontré une résolution spatiale ultime de près de 0.23 nm via l'imagerie à haute résolution sur des nanoparticules d'or, avec des franges atomiques claires et une transformée de Fourier révélant le plan (111) comme le montre la figure 2.14, obtenue à 15 mW UV et 2 MHz (cette résolution maximale a été obtenue en absence de pompage optique de l'échantillon : elle représente donc la limite ultime de l'appareil mais se révèle plutôt optimiste en conditions réelles). La résolution spectrale, évaluée par EELS, montre un ZLP FWHM de 0.79 eV, proche de la valeur théorique de 0.7 eV (différence due à l'énergie cinétique initiale des photoélectrons $E_c = E_{ph} - W$). ^{58,74,75}

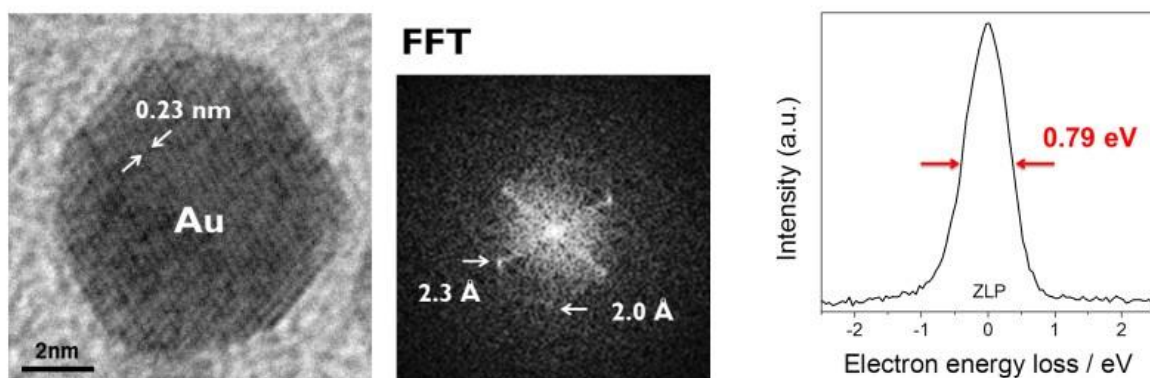


Figure 2.13 : Tests de résolution des photoélectrons en mode stroboscopique avec le laser femtoseconde. Les deux figures de gauche présentent les tests de résolution spatiale, et la figure de droite montre la résolution spectrale via le ZLP. ⁵⁸

La synchronisation au temps zéro s'appuie sur l'effet PINEM comme présenté à la section 2.3.3, exploitant les interactions entre impulsions électroniques et champs évanescents plasmoniques sur des nanotubes d'argent (Ag), choisis pour leur haute densité électronique et résonances plasmoniques prononcées. Sans synchronisation, aucune interaction n'altère le ZLP ; au chevauchement temporel, les électrons gagnent ou perdent des quanta $n\hbar\nu$, produisant des pics satellites espacés de $\hbar\nu$ (voir la figure 2.10 de la section 2.3.3). Cette signature spectrale confirme l'alignement avec une précision 2-3 ps qui correspond à la résolution temporelle.

- Les lasers nanoseconde

Les lasers nanoseconde dans l'UTEM sont utilisés pour les échelles temporelles plus longues, de la nanoseconde à la milliseconde, tout en permettant une flexibilité sur le mode de fonctionnement. Ils peuvent être utilisés à la fois en mode stroboscopique pour les études des processus réversibles, et en mode single-shot pour les études des processus irréversibles. Le système optique repose sur deux lasers nanoseconde indépendants, un laser IR (1064 nm, ou visible, durée 7 ns, répétition réglable jusqu'à 20 Hz) pour la pompe excitant l'échantillon, et un laser UV (213 nm, 5ème harmonique du YAG, durée 7 ns) pour la sonde générant les photoélectrons sur la photocathode de tantale. Cette dualité évite les contraintes des lignes de retard optiques pour des délais > 3 ns (équivalent à > 1 m de trajet), optant pour une synchronisation avec un générateur de délais électroniques. L'énergie du laser UV (~ 5.8 eV) dépasse le travail de sortie du Ta (4.1 eV), produisant des photoélectrons à énergie cinétique initiale de ~ 1.7 eV, favorisant un flux important d'électrons. Un schéma illustratif de cette configuration est présenté à la figure 2.15, mettant en évidence le trajet optique indépendant et l'interaction au niveau de l'échantillon pour les deux modes.

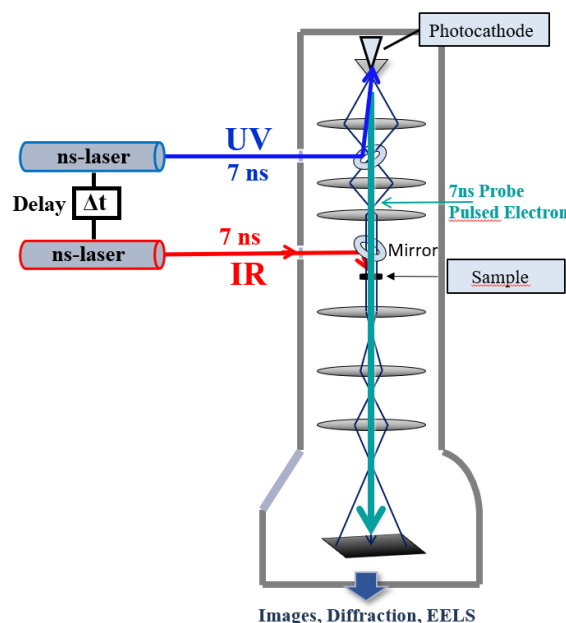


Figure 2.14 : Schéma de fonctionnement de l'UTEM avec les lasers nanoseconde permettant d'opérer en mode stroboscopique et single-shot.⁵⁸

La résolution temporelle est théoriquement limitée par la durée du laser (7 ns), dans la pratique elle est de 7-10 ns, limitée par le jitter de la ligne à retard qui est de l'ordre de quelques ns. Les travaux de Picher *et al.* ont démontré une résolution spatiale d'environ 25 nm via l'imagerie de

nanoparticules d'or en mode single-shot, et une diffraction sur Si [100] révélant des plans cristallins nets (figure 2.16 ci-dessous), obtenue avec une énergie de 5 μJ de laser UV et un taux de répétition de 20 Hz. La résolution spectrale évaluée par EELS, montre un ZLP FWHM de 30 eV en single-shot, et est réduite à 2 eV en mode stroboscopique avec bias élevé, proche de la valeur théorique (1.7 eV l'énergie cinétique initiale des photoélectrons). Les spectres sur carbone amorphe et de NiO (étude déjà réalisé dans le passé par l'équipe) démontrent la viabilité de ces conditions de résolutions pour réaliser des analyses chimiques (figure 2.16 ci-dessous).

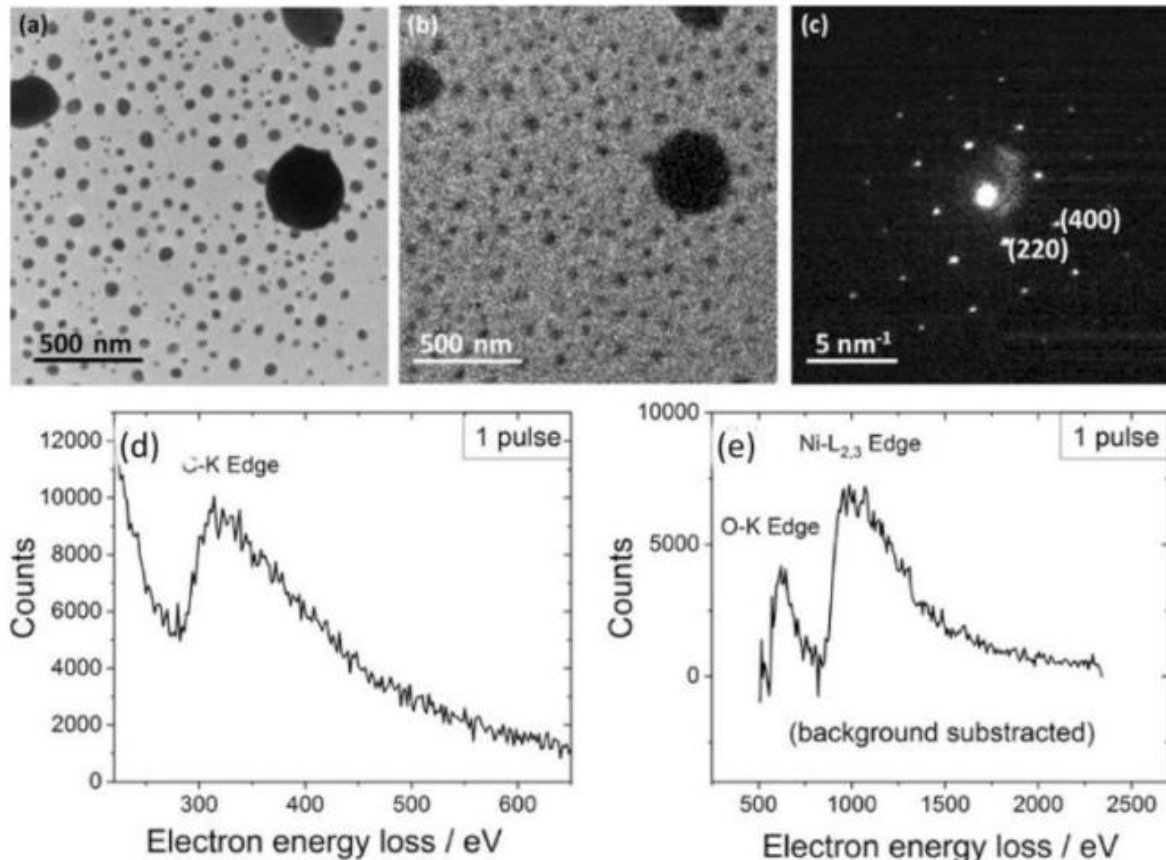


Figure 2.15 : Tests de résolutions de l'UTEM de Strasbourg avec des impulsions électroniques nanosecondes. (a) particules d'or imagées avec une accumulation de 1000 impulsions électroniques de 7 ns, (b) les mêmes particules imagées avec une impulsion unique, (c) diagramme de diffraction de Si (100) obtenu avec 1000 impulsions, (d) EELS d'un film de carbone amorphe obtenu avec une impulsion, (e) EELS d'un film de NiO obtenu avec une impulsion, adapté de Picher et al.⁷³

2.5 Indexation des clichés de diffraction

Pour quantifier les changements cristallographiques induits par des dynamiques ultrarapides tels que les déformations lors de transitions de phase, un logiciel dédié à l'indexation des motifs de diffraction est indispensable. À Strasbourg, nous utilisons UTEMtoolkit, une interface graphique Matlab (voir figure 2.16 ci-dessous) développée par Philippe Rabiller l'un des collaborateurs de Rennes, qui permet l'indexation des clichés SAED/CBED. Ce toolkit traite les motifs 2D de la zone de Laue zéro en quatre étapes itératives, minimisant les erreurs dues au bruit ou à la rotation azimutale. Le processus commence par une estimation brute du centre du motif et des deux vecteurs de base de la zone de Laue d'ordre zéro, suivie d'un raffinement aux moindres carrés du centre et des deux vecteurs de base par rapport à une liste de pics

sélectionnés. Ensuite, une recherche d'indexation (hkl) explore les phases cristallines attendues, dans une plage d'incertitude fixe pour les longueurs et angles des vecteurs. La sélection finale affine l'échelle et l'angle azimutal sur tous les pics, en choisissant l'indexation qui minimise : la distance quadratique moyenne entre positions expérimentales et modélisées, l'écart d'échelle par rapport à la référence, et la déviation azimutale.⁷⁷

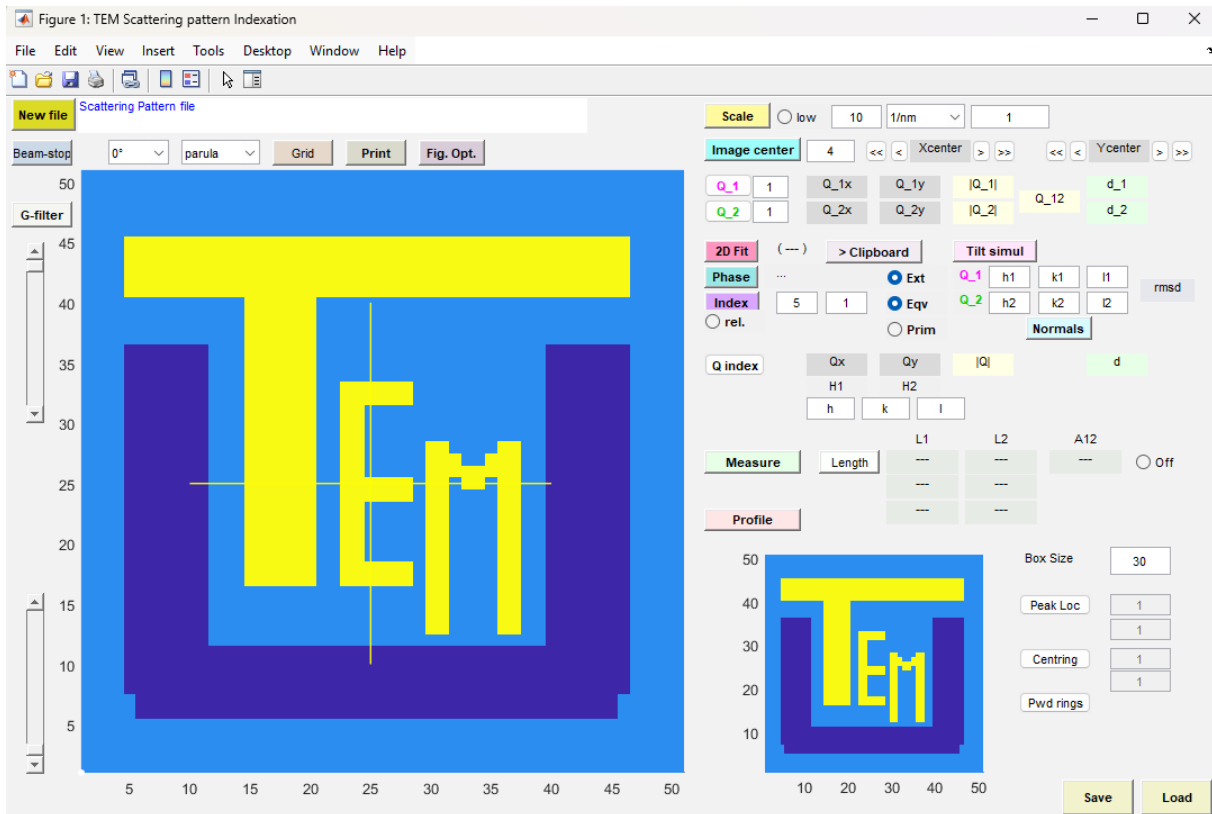


Figure 2.16 : Interface graphique conçue pour l'indexation des clichés de diffraction TEM.⁷⁷

Références :

1. Williams, D. B, Carter, C. B. Transmission electron microscopy. In: Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science; Diffraction. II. Springer. ; NEW YORK, 1996.
2. Nobel Media. The Nobel Prize in Physics. In: ; 1986. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/>.
3. Hagenau, F. *et al.* Key Events in the History of Electron Microscopy. *Microscopy and Microanalysis* **9**, 96–138 (2003).
4. *The Beginnings of Electron Microscopy*. (Elsevier, 1985). doi:10.1016/C2013-0-13281-3.
5. Frank Krumeich. Some Milestones in the History of Electron Microscopy. In: ETH Zürich, 1963.
6. King, W. E., Armstrong, M. R., Bostanjoglo, O. & Reed, B. W. High-Speed Electron Microscopy. in *Science of Microscopy* 406–444 (Springer New York, New York, NY). doi:10.1007/978-0-387-49762-4_5.
7. Mariette, C. *et al.* Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time-resolved X-ray powder diffraction. *Nat Commun* **12**, 1239 (2021).
8. Zewail, A. H. Laser Femtochemistry. *Science (1979)* **242**, 1645–1653 (1988).
9. Sinha, S. K. *et al.* Nanosecond electron pulses in the analytical electron microscopy of a fast irreversible chemical reaction. *Nat Commun* **10**, 3648 (2019).
10. King, W. E., Armstrong, M. R., Bostanjoglo, O. & Reed, B. W. High-Speed Electron Microscopy. in *Science of Microscopy* 406–444 (Springer New York, New York, NY). doi:10.1007/978-0-387-49762-4_5.
11. Renganathan, P., Sharma, S. M., Turneure, S. J. & Gupta, Y. M. Real-time (nanoseconds) determination of liquid phase growth during shock-induced melting. *Sci Adv* **9**, (2023).
12. Grivickas, P., Austin, R. A., Armstrong, M. R., Radousky, H. B. & Belof, J. L. Phase transitions in Zr at sub-nanosecond time scales. *J Appl Phys* **131**, (2022).
13. Hu, Y. *et al.* Photo-Thermal Switching of Individual Plasmonically Activated Spin Crossover Nanoparticle Imaged by Ultrafast Transmission Electron Microscopy. *Advanced Materials* **33**, (2021).
14. Simpson, R. E. *et al.* Interfacial phase-change memory. *Nat Nanotechnol* **6**, 501–505 (2011).
15. Bahr, S., Petukhov, K., Mosser, V. & Wernsdorfer, W. Pump-Probe Experiments on the Single-Molecule Magnet Fe_8 : Measurement of Excited Level Lifetimes. *Phys Rev Lett* **99**, 147205 (2007).
16. Lee, B.-S. *et al.* Observation of the Role of Subcritical Nuclei in Crystallization of a Glassy Solid. *Science (1979)* **326**, 980–984 (2009).
17. Gahlmann, A., Tae Park, S. & Zewail, A. H. Ultrashort electron pulses for diffraction, crystallography and microscopy: theoretical and experimental resolutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 2894 (2008).

18. Beaurepaire, E., Merle, J.-C., Daunois, A. & Bigot, J.-Y. Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel. *Phys Rev Lett* **76**, 4250–4253 (1996).
19. Schiffrin, A. *et al.* Optical-field-induced current in dielectrics. *Nature* **493**, 70–74 (2013).
20. Schultze, M. *et al.* Delay in Photoemission. *Science (1979)* **328**, 1658–1662 (2010).
21. Isinger, M. *et al.* Photoionization in the time and frequency domain. *Science (1979)* **358**, 893–896 (2017).
22. Cavalieri, A. L. *et al.* Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature* **449**, 1029–1032 (2007).
23. Zuo, R. *et al.* Neighboring Atom Collisions in Solid-State High Harmonic Generation. *Ultrafast Science* **2021**, (2021).
24. Xie, W. *et al.* Observation of Attosecond Time Delays in Above-Threshold Ionization. *Phys Rev Lett* **133**, 183201 (2024).
25. Liu, X. *et al.* Sub-15-fs X-ray pump and X-ray probe experiment for the study of ultrafast magnetization dynamics in ferromagnetic alloys. *Opt Express* **29**, 32388 (2021).
26. van der Veen, R. M., Kwon, O.-H., Tissot, A., Hauser, A. & Zewail, A. H. Single-nanoparticle phase transitions visualized by four-dimensional electron microscopy. *Nat Chem* **5**, 395–402 (2013).
27. Li, R. K. & Musumeci, P. Single-Shot MeV Transmission Electron Microscopy with Picosecond Temporal Resolution. *Phys Rev Appl* **2**, 024003 (2014).
28. Bostanjoglo, O. & Rosin, Th. Ultrasonically Induced Magnetic Reversals Observed by Stroboscopic Electron Microscopy. *Optica Acta: International Journal of Optics* **24**, 657–664 (1977).
29. Bostanjoglo, O. & Heinrich, F. A reflection electron microscope for imaging of fast phase transitions on surfaces. *Review of Scientific Instruments* **61**, 1223–1229 (1990).
30. Kleinschmidt, H. & Bostanjoglo, O. Pulsed mirror electron microscope: A fast near-surface imaging probe. *Review of Scientific Instruments* **72**, 3898–3901 (2001).
31. Bostanjoglo, O. & Nink, T. Hydrodynamic instabilities in laser pulse-produced melts of metal films. *J Appl Phys* **79**, 8725–8729 (1996).
32. Bostanjoglo, O. & Nink, T. Liquid motion in laser pulsed Al, Co and Au films. *Appl Surf Sci* **109–110**, 101–105 (1997).
33. Nink, T., Galbert, F., Mao, Z. L. & Bostanjoglo, O. Dynamics of laser pulse-induced melts in Ni-P visualized by high-speed transmission electron microscopy. *Appl Surf Sci* **138–139**, 439–443 (1999).
34. Dömer, H. & Bostanjoglo, O. High-speed transmission electron microscope. *Review of Scientific Instruments* **74**, 4369–4372 (2003).
35. Bostanjoglo, O. Electron Microscopy of Fast Processes. in 209–279 (1989). doi:10.1016/S0065-2539(08)60578-8.

36. Bostanjoglo, O., Elschner, R., Mao, Z., Nink, T. & Weingärtner, M. Nanosecond electron microscopes. *Ultramicroscopy* **81**, 141–147 (2000).
37. LaGrange, T., Reed, B., DeHope, W., Shuttlesworth, R. & Huete, G. Movie Mode Dynamic Transmission Electron Microscopy (DTEM): Multiple Frame Movies of Transient States in Materials with Nanosecond Time Resolution. *Microscopy and Microanalysis* **17**, 458–459 (2011).
38. LaGrange, T., Reed, B. W. & Masiel, D. J. Movie-mode dynamic electron microscopy. *MRS Bull* **40**, 22–28 (2015).
39. Reed, B. W. *et al.* Solving the accelerator-condenser coupling problem in a nanosecond dynamic transmission electron microscope. *Review of Scientific Instruments* **81**, (2010).
40. Kim, J. S. *et al.* Imaging of Transient Structures Using Nanosecond in Situ TEM. *Science (1979)* **321**, 1472–1475 (2008).
41. Lobastov, V. A. *et al.* Ultrafast Electron Diffraction. in 419–435 (2004). doi:10.1007/978-0-387-34756-1_54.
42. Lobastov, V. A., Srinivasan, R. & Zewail, A. H. Four-dimensional ultrafast electron microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 7069–7073 (2005).
43. Grinolds, M. S., Lobastov, V. A., Weissenrieder, J. & Zewail, A. H. Four-dimensional ultrafast electron microscopy of phase transitions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 18427–18431 (2006).
44. Park, H. S., Baskin, J. S., Kwon, O.-H. & Zewail, A. H. Atomic-Scale Imaging in Real and Energy Space Developed in Ultrafast Electron Microscopy. *Nano Lett* **7**, 2545–2551 (2007).
45. Barwick, B., Park, H. S., Kwon, O.-H., Baskin, J. S. & Zewail, A. H. 4D Imaging of Transient Structures and Morphologies in Ultrafast Electron Microscopy. *Science (1979)* **322**, 1227–1231 (2008).
46. Schenk, M., Krüger, M. & Hommelhoff, P. Strong-Field Above-Threshold Photoemission from Sharp Metal Tips. *Phys Rev Lett* **105**, 257601 (2010).
47. Hommelhoff, P., Sortais, Y., Aghajani-Talesh, A. & Kasevich, M. A. Field Emission Tip as a Nanometer Source of Free Electron Femtosecond Pulses. *Phys Rev Lett* **96**, 077401 (2006).
48. Ropers, C., Solli, D. R., Schulz, C. P., Lienau, C. & Elsaesser, T. Localized Multiphoton Emission of Femtosecond Electron Pulses from Metal Nanotips. *Phys Rev Lett* **98**, 043907 (2007).
49. Houdellier, F., Caruso, G. M., Weber, S., Kociak, M. & Arbouet, A. Development of a high brightness ultrafast Transmission Electron Microscope based on a laser-driven cold field emission source. *Ultramicroscopy* **186**, 128–138 (2018).
50. Bormann, R., Strauch, S., Schäfer, S. & Ropers, C. An ultrafast electron microscope gun driven by two-photon photoemission from a nanotip cathode. *J Appl Phys* **118**, (2015).
51. Caruso, G. M., Houdellier, F., Abeilhou, P. & Arbouet, A. Development of an ultrafast electron source based on a cold-field emission gun for ultrafast coherent TEM. *Appl Phys Lett* **111**, (2017).

52. Arbouet, A., Caruso, G. M. & Houdellier, F. Ultrafast Transmission Electron Microscopy: Historical Development, Instrumentation, and Applications. in 1–72 (2018). doi:10.1016/bs.aiep.2018.06.001.
53. Schäfer, S., Liang, W. & Zewail, A. H. Structural dynamics of nanoscale gold by ultrafast electron crystallography. *Chem Phys Lett* **515**, 278–282 (2011).
54. Feist, A., Rubiano da Silva, N., Liang, W., Ropers, C. & Schäfer, S. Nanoscale diffractive probing of strain dynamics in ultrafast transmission electron microscopy. *Structural Dynamics* **5**, (2018).
55. Park, H. S., Kwon, O.-H., Baskin, J. S., Barwick, B. & Zewail, A. H. Direct Observation of Martensitic Phase-Transformation Dynamics in Iron by 4D Single-Pulse Electron Microscopy. *Nano Lett* **9**, 3954–3962 (2009).
56. Baskin, J. S., Park, H. S. & Zewail, A. H. Nanomusical Systems Visualized and Controlled in 4D Electron Microscopy. *Nano Lett* **11**, 2183–2191 (2011).
57. Park, S. T., Flannigan, D. J. & Zewail, A. H. 4D Electron Microscopy Visualization of Anisotropic Atomic Motions in Carbon Nanotubes. *J Am Chem Soc* **134**, 9146–9149 (2012).
58. BÜCKER K. Characterization of Pico-and Nanosecond Electron Pulses in Ultrafast Transmission Electron Microscopy. Strasbourg, Online thesis. (IPCMS, Strasbourg, 2017).
59. Ribault, S. & Santachiara, R. Liouville theory with a central charge less than one. *Journal of High Energy Physics* **2015**, 109 (2015).
60. C. Lejeune & J. Aubert. *Emittance and Brightness: Definitions and Measurements*. (Advances in Electronics, New York, 1980).
61. *Photoemission in Solids I*. vol. 26 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978).
62. Picher, M., Bücken, K., LaGrange, T. & Banhart, F. Imaging and electron energy-loss spectroscopy using single nanosecond electron pulses. *Ultramicroscopy* **188**, 41–47 (2018).
63. Bücken, K. *et al.* Electron beam dynamics in an ultrafast transmission electron microscope with Wehnelt electrode. *Ultramicroscopy* **171**, 8–18 (2016).
64. Manz, S. *et al.* Mapping atomic motions with ultrabright electrons: towards fundamental limits in space-time resolution. *Faraday Discuss* **177**, 467–491 (2015).
65. Browning, N. D. *et al.* Recent developments in dynamic transmission electron microscopy. *Curr Opin Solid State Mater Sci* **16**, 23–30 (2012).
66. Boersch, H. Experimentelle Bestimmung der Energieverteilung in thermisch ausgelasteten Elektronenstrahlen. *Zeitschrift für Physik* **139**, 115–146 (1954).
67. Cook, B. & Kruit, P. Coulomb interactions in sharp tip pulsed photo field emitters. *Appl Phys Lett* **109**, (2016).
68. Manz, S. *et al.* Mapping atomic motions with ultrabright electrons: towards fundamental limits in space-time resolution. *Faraday Discuss* **177**, 467–491 (2015).

69. Yang, H. *et al.* Ultrafast electron microscopy in material science. *Chinese Physics B* **27**, 070703 (2018).
70. Barwick, B., Flannigan, D. J. & Zewail, A. H. Photon-induced near-field electron microscopy. *Nature* **462**, 902–906 (2009).
71. Park, S. T., Lin, M. & Zewail, A. H. Photon-induced near-field electron microscopy (PINEM): theoretical and experimental. *New J Phys* **12**, 123028 (2010).
72. García de Abajo, F. J. & Kociak, M. Electron energy-gain spectroscopy. *New J Phys* **10**, 073035 (2008).
73. Picher, M., Bucket, K., LaGrange, T. & Banhart, F. Imaging and Electron Energy-Loss Spectroscopy with Single Nanosecond Electron Pulses. *Microscopy and Microanalysis* **24**, 1960–1961 (2018).
74. Bücken, K. *et al.* Ultrafast transmission electron microscopy reveals electron dynamics and trajectories in a thermionic gun setup. in *European Microscopy Congress 2016: Proceedings* 445–446 (Wiley, 2016). doi:10.1002/9783527808465.EMC2016.6006.
75. Bücken, K. *et al.* Electron beam dynamics in an ultrafast transmission electron microscope with Wehnelt electrode. *Ultramicroscopy* **171**, 8–18 (2016).
76. KHAMMARI A. Etude des transformations irréversibles dans des nanosystèmes par microscopie électronique ultrarapide, online thesis. (IPCMS, Strasbourg, 2020).
77. Hu, Y. *et al.* Phase Transformations of Individual Ti_3O_5 Nanocrystals Studied by *In Situ* Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **128**, 13991–13997 (2024).

Chapitre 3

Étude des transitions de phase dans les matériaux à commutation de spin

Les matériaux à commutation de spin étudiés dans ce chapitre, ont été synthétisés et fournis par Guillaume Chastanet et son équipe de l'ICMCB Bordeaux pour les $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)@\text{Au}$, et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)@\text{Fe}_3\text{O}_4$,^{1,2} et par Laure Catala de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay pour le $\text{SCO}@\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.³

3.1 Contexte de l'étude et description des systèmes étudiés

3.1.1 Contexte de l'étude

Les travaux présentés dans ce chapitre portant sur les matériaux à commutation de spin, SCO (Spin CrossOver), prennent la suite de la thèse de Yaowei Hu, soutenue en 2022, qui a permis de démontrer qu'il est possible de suivre la photocommutation de spin de nanoparticules individuelles grâce à UTEM en mesurant le changement de taille de SCO à base de fer-triazole $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ associé à la commutation en fonction du temps. Yaowei Hu a également démontré que la présence de nanoparticules d'or dans les SCO permettait d'améliorer l'efficacité de photo-commutation grâce à l'effet plasmonique de celles-ci.⁴⁻⁶ Dans le cadre de cette thèse l'objectif est de comparer différents types de nanoparticules photothermiquement actives en utilisant les SCO comme des « nanocalorimètres » comme illustré à la figure 3.1 ci-dessous. En mesurant les dynamiques de photocommutation de SCO contenant différents types de nanoparticules photothermiques, il sera possible de quantifier et comparer leurs dynamiques de génération de chaleur respectives.

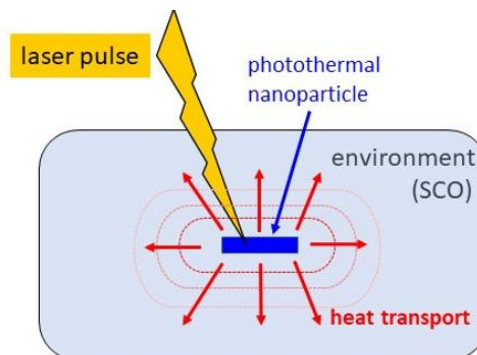


Figure 3.1 : Principe de l'effet photothermique. Une courte impulsion laser chauffe une particule active (en bleue) qui transmet la chaleur à l'environnement SCO. Ce chauffage local déclenche la transformation du SCO qui est alors utilisé comme nanocalorimètre pour quantifier la chaleur dégagée par cette particule par rapport à un SCO pur.

Il est intéressant de faire toutes ces études car cette particule à base de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ est probablement le plus étudiée dans la communauté des matériaux SCO en raison de sa forte coopérativité et de son hystérèse thermique sur ses paramètres de maille ou sa susceptibilité magnétique large d'environ 40 K autour de la température ambiante.^{7,8} Cela en fait un système particulièrement prometteur pour concevoir des dispositifs de stockage d'énergie, ou de données comme les mémoires magnétiques, les capteurs et dispositifs d'affichages optiques car il peut agir comme un photo-interrupteur moléculaire.⁹⁻¹⁴ Le changement d'état de spin suite à une excitation (température, lumière, champ magnétique, pression, etc.) entraîne une modification de ses propriétés optiques, magnétiques, électroniques et mécaniques. La possibilité que nous offre l'UTEM de suivre ce changement d'état de spin, en mesurant la dynamique de changement de taille des nanoparticules SCO individuelles avec une résolution spatiotemporelle nanométrique et nanoseconde, permet en quelque sorte de rendre compte de la modification de ces propriétés. En incorporant des nanoparticules thermiquement actives dans les SCO lors de leur synthèse, comme cela a été fait avec l'or,^{2,5,6} et comme nous l'avons fait dans ces présentes études avec l'oxyde de fer (Fe_3O_4) et le bleu de Prusse ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), nous pouvons quantifier l'influence sur la cinétique de la transformation, et donc de leurs propriétés.

Présentons d'abord les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux SCO à base de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$.

3.1.2 Aspects électroniques et magnétiques du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$

Dans le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ l'atome de $\text{Fe}(\text{II})$ est dans un environnement octaédrique. Les 6 électrons de l'orbital 3d s'organisent en deux niveaux énergétiques, dont le plus bas noté t_{2g} contient trois orbitales dégénérées, et le niveau haut noté e_g contient deux orbitales dégénérées, et la distribution de ses électrons varie d'une phase à une autre. Dans l'état Bas Spin (BS), nous avons une configuration $t_{2g}^6e_g^0$, ce qui donne un état diamagnétique, car nous n'avons pas d'électrons et donc de spins non appariés, on a donc un spin total $S = 0$.^{15,16} En revanche, dans l'état Haut Spin (HS), le gap entre les deux niveaux se rétrécit, et la nouvelle configuration est alors : $t_{2g}^4e_g^2$, on a donc deux électrons non appariés (4 spins), soit donc un spin total $S = 2$, ce qui confère au complexe un comportement paramagnétique.^{15,16} On observe aussi un changement de couleur, qui passe du rose dans l'état BS au blanc dans l'état HS. La figure 3.2 ci-dessous présente la configuration électronique du complexe dans ses deux états.

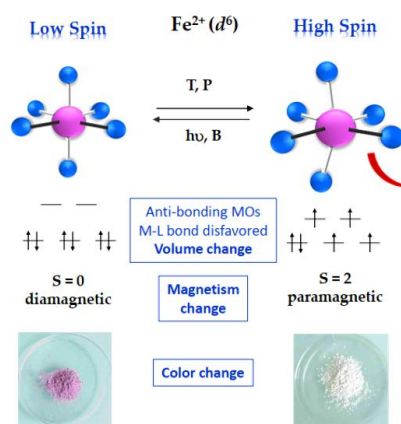


Figure 3.2 : Représentation schématique de la molécule $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ dans ses deux états de spin, où la sphère rose représente l'atome de Fe, et les sphères bleues représentent les ligands. Image fournie par M. Palluel et G. Chastanet.

Ces différents états électroniques se traduisent également sur le plan magnétique, car la susceptibilité magnétique varie de façon abrupte de l'état BS où elle vaut quasiment zéro et est essentiellement diamagnétique, à l'état HS où elle vaut $\chi_M = 3.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ par atome de Fe et est paramagnétique, ce qui crée une hystérèse thermique caractéristique pour une excitation thermique. En effet, par chauffage, on observe la montée vers l'état HS qui débute autour de 350 K et va jusqu'à 380 K avec une température de transition $T_{BS \rightarrow HS} = 369 \text{ K}$, et la descente vers BS autour de 330 K jusqu'à 340 K avec $T_{BS \leftarrow HS} = 333 \text{ K}$.^{17,18} Soit donc une largeur de l'hystérèse de l'ordre de 36 K. La figure 3.3 ci-dessous montre les mesures magnétiques effectuées à l'ICMCB à Bordeaux par nos collaborateurs, sur des particules SCO en fonction de la température sous un champ magnétique externe de 10 kOe.

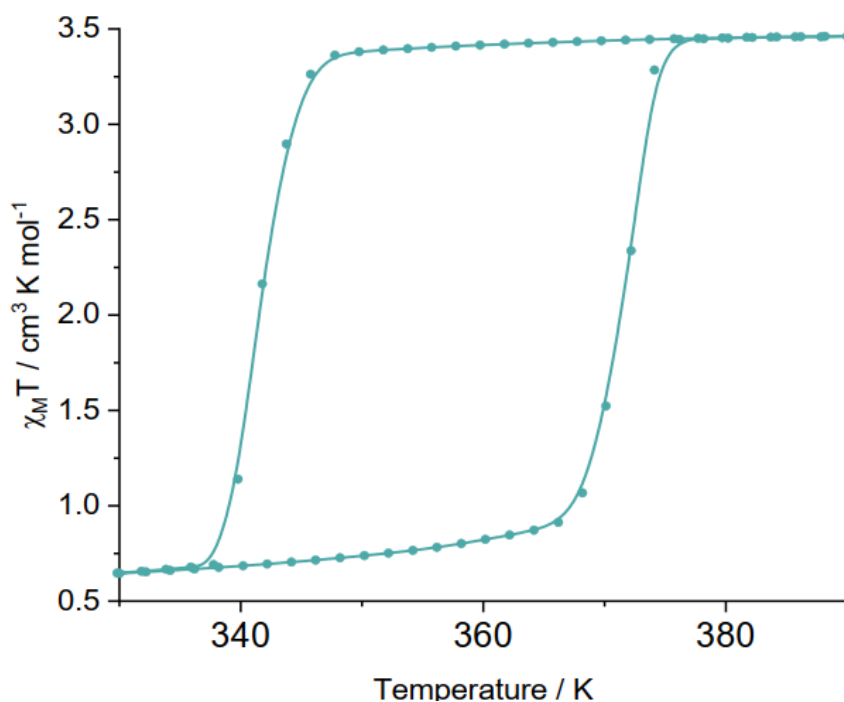


Figure 3.3 : Evolution de la susceptibilité magnétique molaire du $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ en fonction de la température sous un champ magnétique externe appliqué de 10 kOe. Pris dans la publication de Palluel et al.¹⁹

3.1.3 Structure cristalline

Pour la structure cristalline, le $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ dans ses deux phases bas et haut spin, cristallise dans un réseau orthorhombique avec pour groupe d'espace Pnma.^{8,18} Il est formé de chaînes polymériques unidimensionnelles suivant l'axe b où chaque atome de fer(II) est coordonné de manière octaédrique à six ligands triazoles.^{7,18} Deux ligands Htrz, et quatre ligands trz, reliant les centres métalliques le long de la chaîne 1D qui se répète infiniment. Ces chaînes cationiques $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}]^+$ sont séparées le long de l'axe par des contre ions BF_4^- qui assurent l'électroneutralité du réseau. La figure 3.4 donne une représentation schématique de la chaîne de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$.^{7,8,18,20}

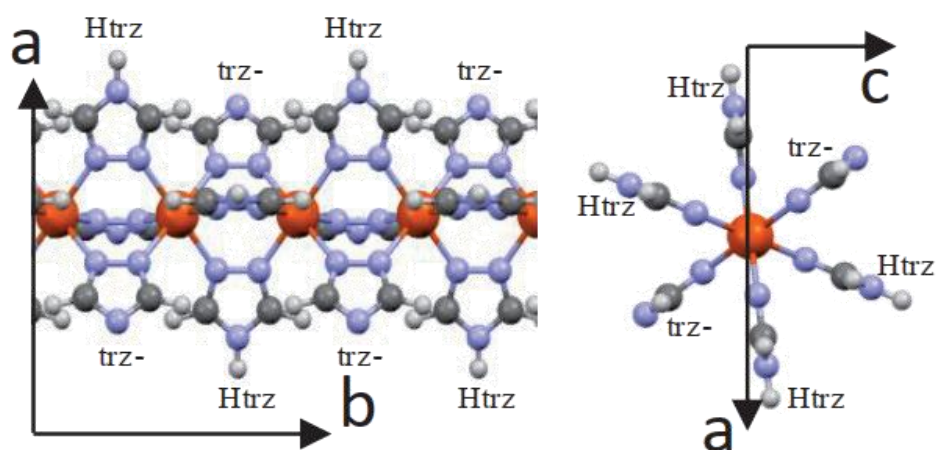


Figure 3.4 : Image représentative d'une chaîne de $[Fe(Htrz)_2trz]^+$ le long de l'axe b, avec l'orange pour le fer, le bleu pour l'azote, gris clair pour l'hydrogène, et gris foncé pour le carbone, tirée de Grosjean et al.¹⁸.

Lors de la transition de phase, le changement de la distance entre l'atome de fer central et les ligands (Fe-N) varie de 0.2\AA entre les deux états de spin^{21,22}. De même la distance intra-chaînes Fe-Fe varie de 0.23\AA , du fait que Fe-Fe = 3.6748\AA dans l'état BS, et 3.9046\AA dans l'état HS, ce qui correspond à une expansion de 6% le long de l'axe b.^{18,22} Cette importante différence peut être utilisée pour déterminer à chaque fois s'il y a eu transition de phase ou pas après une excitation externe. Dans la pratique, comme l'axe de polymérisation est l'axe b où se produit ce changement conséquent de distance, il suffit donc juste de mesurer les paramètres de mailles cristallines en diffraction et la taille des cristaux en imagerie. Ces variations de distances durant la transition entraînent une modification importante du volume de la maille d'environ 10 %, qui est la variation de volume la plus élevée des matériaux à spin à ce jour,^{18,22,23} renforçant l'intérêt de son étude pour des applications dans l'optique et le stockage de données. Ce changement de volume est anisotrope suivant les différentes directions cristallines car les paramètres de maille varient différemment. Le tableau 3.1 ci-dessous récapitule les paramètres de mailles, et quelques caractéristiques des deux phases Bas et Haut Spin (BS et HS).

Tableau 3.1 : Données cristallographiques du $[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$ dans ses deux phases de spin BS et HS, tirées et adaptées de Grosjean et al.¹⁸.

Paramètres	Low spin	High spin
Formule chimique	$FeN_9C_6H_8BF_4$	
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	348.84	
Température [K]	300	420
Réseau cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
a [\AA]	17.3474	17.4968 (+0.8%)
b [\AA]	7.3247	7.7874 (+6%)
c [\AA]	9.1907	9.5643 (+4%)
Volume [\AA^3]	1167.8	1303.2

3.2 Résultats expérimentaux

Pour réaliser des mesures, les échantillons de nanocristaux de SCO sous forme de poudre reçus de nos collaborateurs de Bordeaux ont été dispersés dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrason pendant 30s, et déposées sur des films de carbone amorphe maintenus par des grilles de cuivre. Pour les études en température, nous avons utilisé une platine chauffante connectée à un thermocouple qui permet de chauffer progressivement l'échantillon jusqu'aux températures souhaitées dans les conditions proches de l'équilibres.

Dans un premier temps, les propriétés de thermo-switch des particules SCO ont été vérifiées grâce à la platine chauffante. Ces mesures ont été effectuées sur des SCO pures, c'est à dire ne contenant pas de nanoparticules thermiques incorporées.

Notons qu'il s'est avéré impossible de réaliser des images à haute résolution des particules SCO en raison de leur grande sensibilité au faisceau électronique. Le seuil d'endommagement des particules SCO a été évalué à $10 \text{ e-}/\text{Å}^2$. À cause de cette grande sensibilité au faisceau d'électrons, il s'est avéré impossible de chercher l'orientation optimale du SCO sondé, i.e. selon l'axe de zone, afin d'optimiser la qualité des clichés de diffraction, car appliquer une telle méthode aurait impliqué un dépassement du seuil. Un travail méticuleux et systématique de recherche de particules SCO déjà bien orientées a donc été préféré.

3.2.1 Tests des propriétés de thermo-switch entre les phases LS et HS sur des particules de SCO pures avec un faisceau d'électrons continu

La distribution de taille des particules SCO pures utilisées pour ces études, était suivant la longueur (dans la direction de l'axe b) de 400 nm à 1 μm , et suivant la largeur de 80 à 200 nm. La direction suivant la largeur est aléatoire entre a et c, donc les particules peuvent se déposer sur les grilles de cuivre suivant le plan ab ou le plan bc.

Dans un premier temps, la fonctionnalité de photo-commutateur des particules SCO a été vérifiée. Cela a été fait avec un faisceau d'électrons continu pour générer des images et des clichés de diffraction des particules SCO en fonction de la température, afin de vérifier l'expansion du volume des particules SCO due à une transition des molécules constitutives de l'état de bas spin à l'état de haut spin lors du chauffage, ainsi que la réversibilité du processus. Pour la première fois, nous avons étudié l'expansion de particules SCO individuelles par diffraction électronique. Les précédentes études réalisées par Yaowei Hu^{5,6} sur ces particules ont toutes été menées en mode imagerie et c'est un des apports marquants de ce travail de thèse que d'observer le switch en mode diffraction Ces résultats sont présentés aux figures 3.5 et 3.6 ci-dessous.

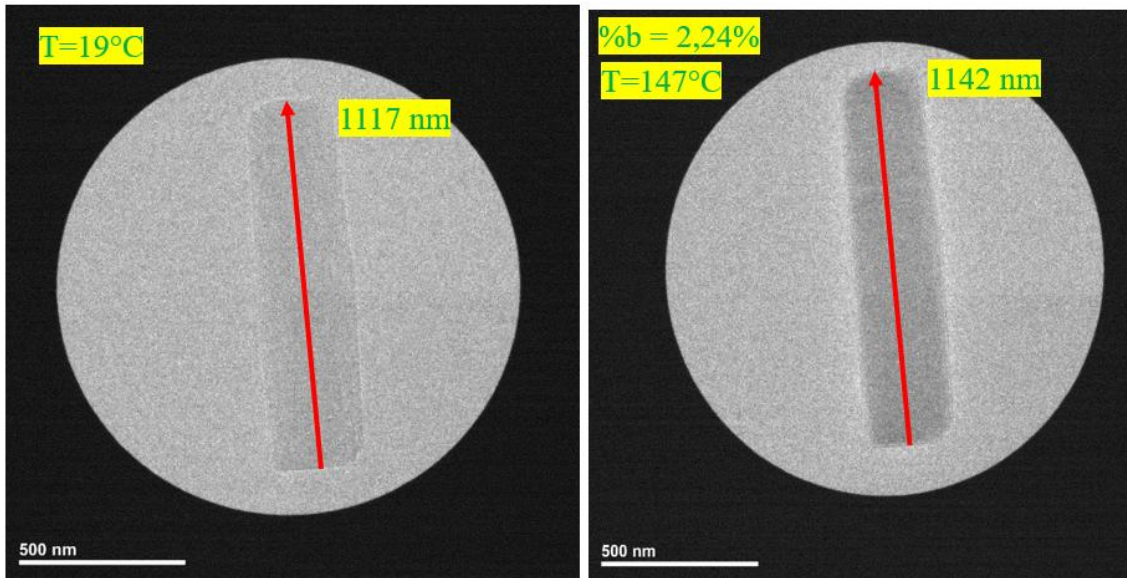


Figure 3.5 : Images d'une particule SCO, à gauche la particule est dans l'état BS à $T = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant le chauffage, à droite elle est dans l'état HS après chauffage à $T = 147\text{ }^{\circ}\text{C}$., une expansion de 2.24 % est observée suivant l'axe b.

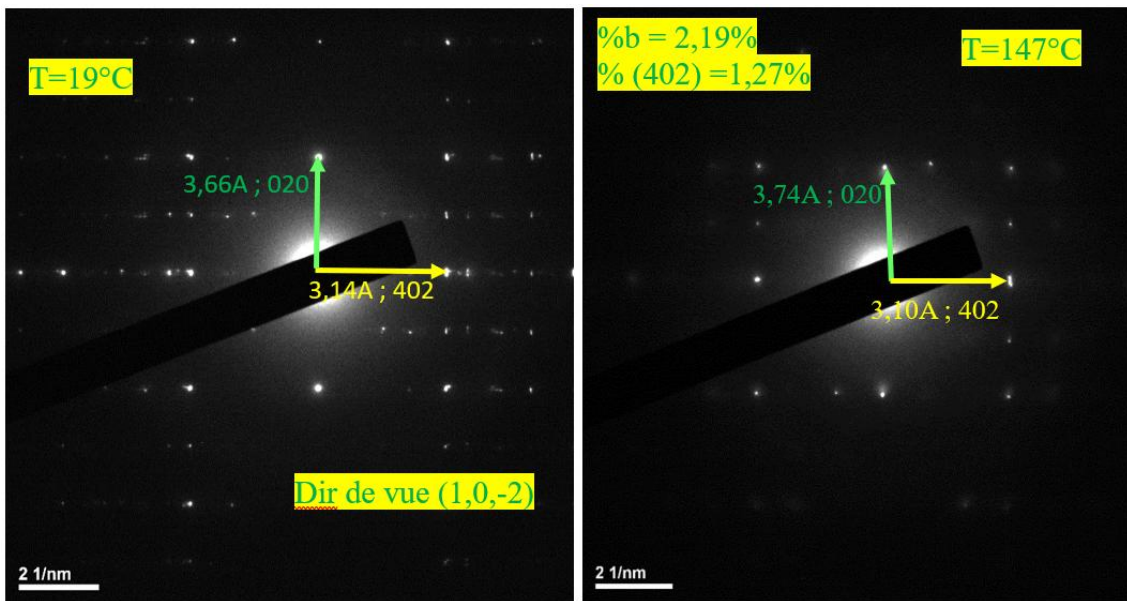


Figure 3.6 : Clichés de diffraction SAED (2θ ouverture sur le diaphragme sélecteur) de particule SCO précédente, à gauche la particule est dans l'état BS à $T = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant le chauffage, à droite elle est dans l'état HS après chauffage à $T = 147\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La première image à gauche de la figure 3.5 montre la particule et sa longueur à $19\text{ }^{\circ}\text{C}$, la seconde image à droite montre la particule avec son changement de dimension après le chauffage à $147\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous avons ensuite cherché à observer ce changement de phase en mode diffraction SAED sur la même particule. L'image de gauche de la figure 3.6 nous montre ainsi le cliché de diffraction de notre particule à $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant le chauffage, et celle de droite nous montre le cliché de diffraction de notre particule après le chauffage à $147\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les deux premières images nous montrent bien qu'il y a une expansion de longueur de la particule de 2.24% entre les deux températures, bien que faible par rapport aux 5 à 6 % attendus.⁷ Sur les deux clichés, nous avons deux grands axes perpendiculaires entre eux, nous semblons donc être dans des axes remarquables de notre cristal, surtout au vu du fait que l'un de ses deux axes (l'axe b), semble

presque parallèle à la particule à quelques degrés près. Après indexation, on a ainsi pu déterminer la direction de notre particule qui est (0 2 0), et la direction du faisceau électronique qui arrive sur la particule qui est (1,0,-2). Et en comparant les deux clichés de diffraction et leurs images, on voit que l'expansion dans l'espace réel et l'espace réciproque suivant les directions principales semblent bien concorder dans les deux espaces. Ceci nous permet donc de mettre en évidence le changement de phase de notre particule SCO qui passe de l'état LS à HS dans les deux espaces direct (imagerie) et réciproque (diffraction) lors du chauffage. La faible expansion observée (inférieure aux 6% attendues suivant la direction b) peut être dû à un début d'amorphisation de la particule. Nous présentons dans une autre section les études de l'effet du faisceau d'électrons sur les particules SCO.

Par ailleurs, lorsque nous observons ces deux clichés, le premier présente des réflexions parasites indiquant la présence des défauts qui apparaissent à proximité des réflexions principaux, et ces réflexions parasites semblent avoir disparus sur le second cliché après chauffage. La présence de défauts dans ces structures étant un sujet à ce jour très peu documenté et l'intérêt de leur présence du point de vue applicatif et technologique, il nous a semblé intéressant d'approfondir cette étude par diffraction électronique, que nous présentons dans la prochaine section.

3.2.2 Etude des défauts structuraux dans les cristaux de [Fe(Htrz)₂trz](BF₄)

Les défauts structurels dans les matériaux à transition de spin peuvent probablement influencer sur leur commutation (les températures de transition, la largeur de l'hystérèse, etc.).²⁴⁻²⁶ Des expériences de diffraction des rayons-X ont déjà permis d'observer que la cristallinité et les paramètres du réseau des particules SCO dans chaque état de spin changent après plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement au cours desquels se produit la transformation entre les phases LS et HS.²⁴⁻²⁶ Il est possible que la présence de défauts cristallins soit à l'origine des changements de propriétés et de la fatigabilité des SCO, mais les études menées par les techniques à rayons X n'ont pas permis d'identifier précisément le type de défaut dans les particules de SCO individuelles, car elles sondent un ensemble de particules mais passent à côté des informations à l'échelle de la particule individuelle. L'idée de ces études est de mettre en évidence la présence de ces défauts dans les particules SCO, et de révéler leur nature grâce au TEM qui permet des observations à l'échelle du nano-objet unique puis de comprendre si des changements structuraux se produisent pendant le chauffage ou à l'occasion de transformations de phase répétées, afin de mieux appréhender leurs effets sur les transitions de phases.

- Mise en évidence de la présence des défauts dans le [Fe(Htrz)₂trz](BF₄)

Des images TEM en champ clair et en champ sombre ont été réalisées sur plusieurs particules, en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau d'électron sur l'échantillon grâce à un porte-objet dédié. Plusieurs contours proéminents en champ sombre ont été observés sur certaines d'entre elles. Il a été constaté que certains contours irréguliers se déplaçaient lorsqu'on changeait l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons. Le déplacement de ces contours montre qu'il s'agit de contours de courbure et qu'ils ne sont par conséquent pas liés

à des défauts. En mesurant la position des contours de courbure en fonction de l'angle d'inclinaison, nous avons réussi à estimer un angle de courbure global de certains cristaux le long de l'axe b de l'ordre de 2-5°. La figure 3.7 ci-dessous, montre deux exemples types.

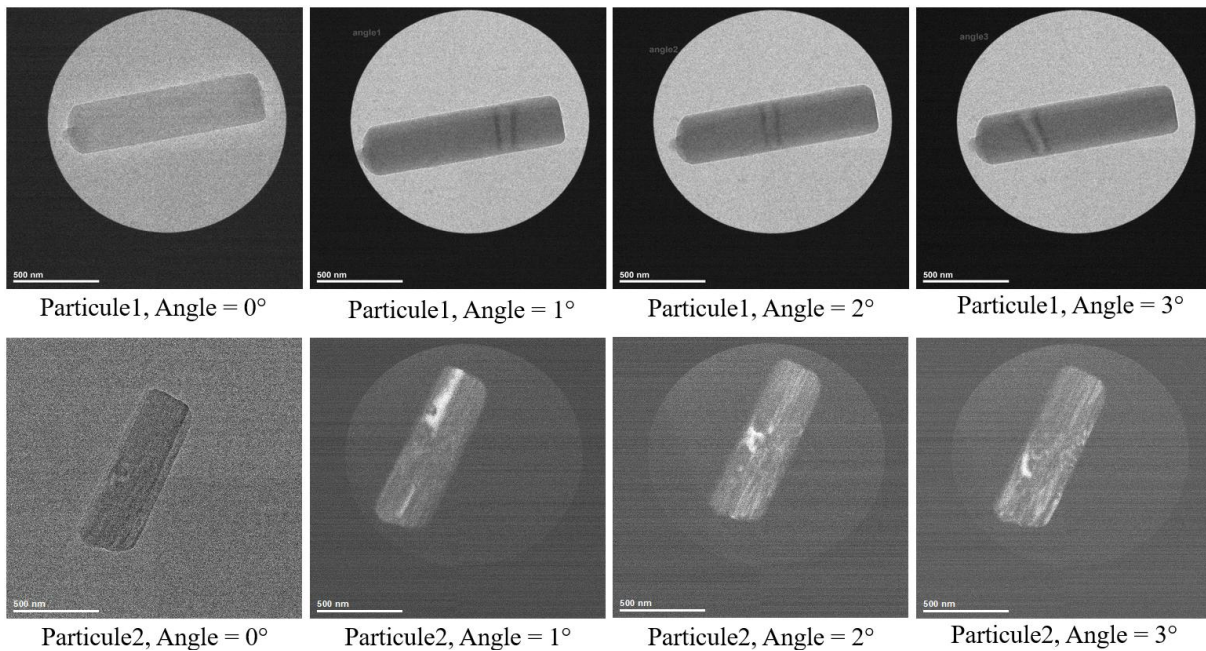


Figure 3.7 : Images et clichés de diffraction de deux particules tiltées de quelques degrés. La particule1 est observée en champ clair, et la particule2 en champ sombre.

Cependant, certains contours en champ sombre changent de contraste mais restent stationnaires lorsque les conditions de diffraction changent, c'est-à-dire après un changement d'angle d'orientation du cristal par rapport au faisceau d'électrons, cela indique la présence de défauts de réseau. Dans les images en champ sombre, un ou plusieurs contours linéaires le long de la direction b (axe long de la particule) sont souvent trouvés (fléchés dans la figure 3.8 en bas à gauche). Cette figure 3.8, présente l'image d'une particule en champ clair, et sombre, et son cliché de diffraction à aire sectionnée.

Un constat général a été fait sur les diagrammes de diffraction des particules SCO observées, ils présentent toujours plusieurs doubles taches de diffraction du même type dans la direction perpendiculaire à l'axe b de la particule, ce qui indique la présence d'un bicristal (ou polycristal) et/ou d'une macle (qui indique la présence de deux ou plusieurs cristaux d'une même particule global de même structure cristalline, mais orientés différemment l'un par rapport à l'autre selon une relation cristallographique bien définie). Les figures de diffraction sont donc composées de tâches provenant de deux cristaux ou plus à l'intérieur des particules partageant un axe b commun. Les diagrammes de diffraction de zones sélectionnées pris à différentes positions le long des particules ne montrent pas de changements considérables, ce qui confirme que la normale sur le plan de la limite est toujours perpendiculaire à la direction b. Un exemple est présenté à la figure 3.8 ci-dessous.

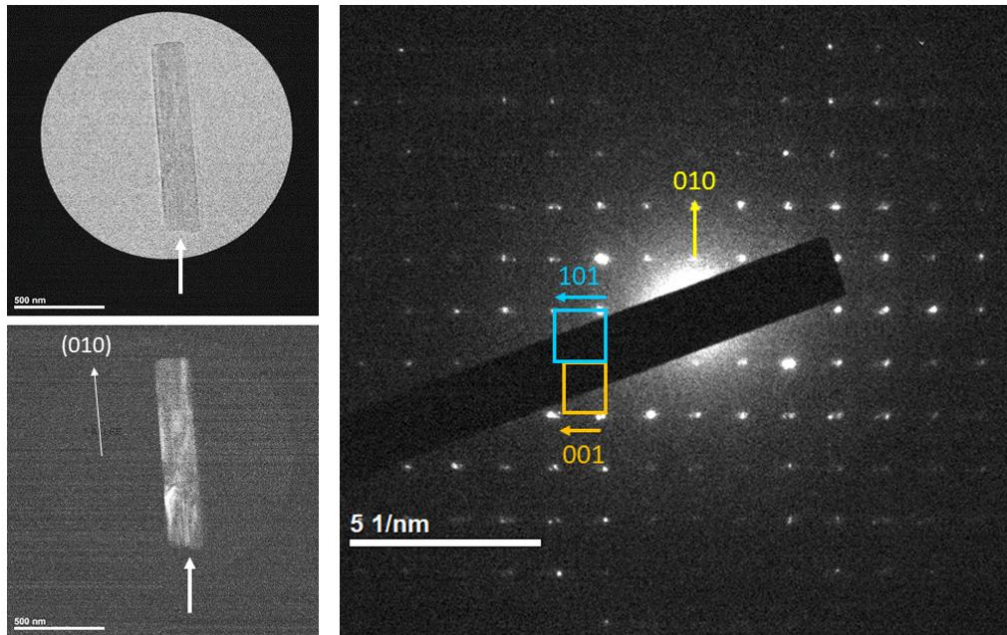


Figure 3.8 : Image en champ clair (1^{ère} au-dessus à gauche) et en champ sombre obtenue en sélectionnant le réflexion (010) (Image en-dessous à gauche) d'une particule SCO et son cliché de diffraction à droite.²⁷

Ici, la particule SCO est proche de l'axe de la zone de bas indice, comme le montre le cliché de diffraction de la figure 3.8, on peut donc dire qu'on a un cristal quasiment bien aligné avec le faisceau d'électrons. La plupart des taches de diffraction sont doublées, ce qui est typique de la présence d'une interface macle unique. En mesurant les distances normales à la direction b (010), les réflexions (101) et (001) peuvent être identifiées. Cela correspondrait à peu près à une macle sur le plan (-101) (comme c'est généralement le cas dans les cristaux orthorhombiques) qui contient l'axe b mais est incliné par rapport au plan de l'image. La réflexion (101) d'un demi-cristal et la réflexion (001) de l'autre demi-cristal apparaissent ensemble bien qu'il y ait un angle de 5,9° entre ces deux directions dans le cristal entier constitué des deux.

Afin de mieux appréhender ces observations, d'autres mesures ont été effectuées sur d'autres particules SCO, la figure 3.9 montre deux autres particules étudiées.

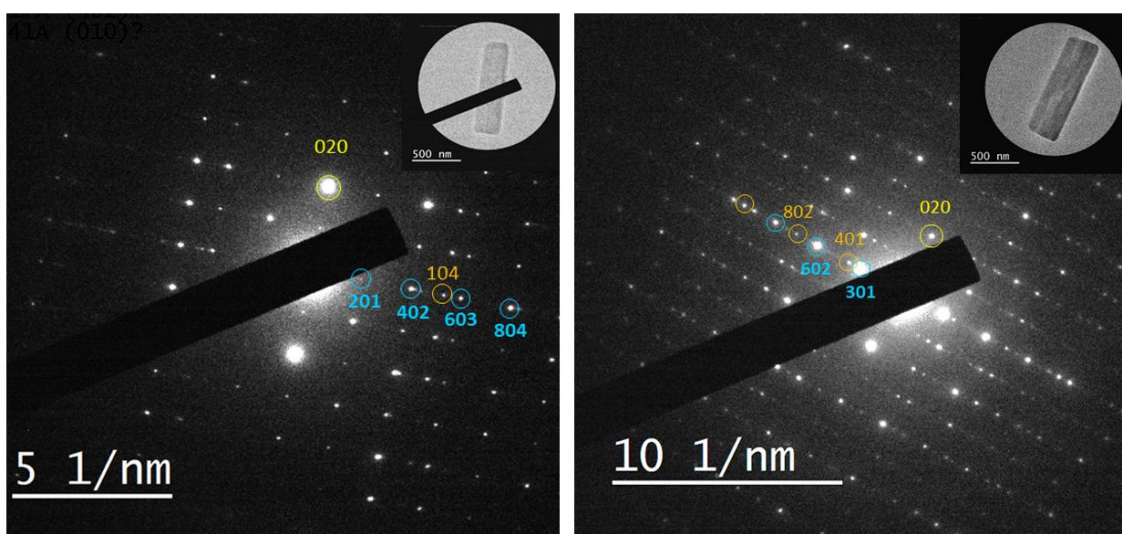


Figure 3.9 : Clichés de diffraction SAED de deux autres particules SCO avec leur image en champ clair.²⁷

Dans le cliché de diffraction de gauche, la série de réflexions (201) d'un demi-cristal apparaissent en même temps que les réflexions (104) de l'autre demi-cristal. L'angle entre (201) et (104) est de 50° , ce qui correspondrait à l'angle d'inclinaison à l'interface. Un angle de 56° serait attendu lorsqu'une macule (101) parfaite sépare les deux moitiés, ce qui semble moins probable dans le cas présent. Mais cette différence peut s'expliquer par la courbe des cristaux SCO qui est d'environ 5° comme nous l'avons mesuré dans la section précédente.

Dans le cliché de diffraction de droite, les réflexions (301) et (401) apparaissent ensemble. L'angle entre ces directions n'est que de $2,5^\circ$, ce qui est loin de ce que l'on attend d'une macule (101) ; il faut donc supposer qu'il s'agit d'un bicristal avec une faible inclinaison entre les deux cristaux. D'autres taches de diffraction n'ont pas pu être attribuées à des plans de réseau perpendiculaires à la direction b et pourraient provenir d'une double diffraction. Les diagrammes de diffraction d'autres particules SCO montrent d'autres combinaisons de taches de diffraction, ce qui signifie que des limites d'inclinaison différentes prévalent dans les différentes particules. Ce qui pourrait être dû à la présence de plus de deux demi cristaux dans le cristal jumelé, surtout avec la présence de d'autres types de réflexions.

L'imagerie MEB (Microscopie électronique à balayage) a été réalisée sur quelques cristaux de SCO pour confirmer ces analyses et montrent leur bi- ou poly-cristallinité. La figure 3.10, montre quelques images MEB de ces particules qui mettent en évidence ces conclusions.

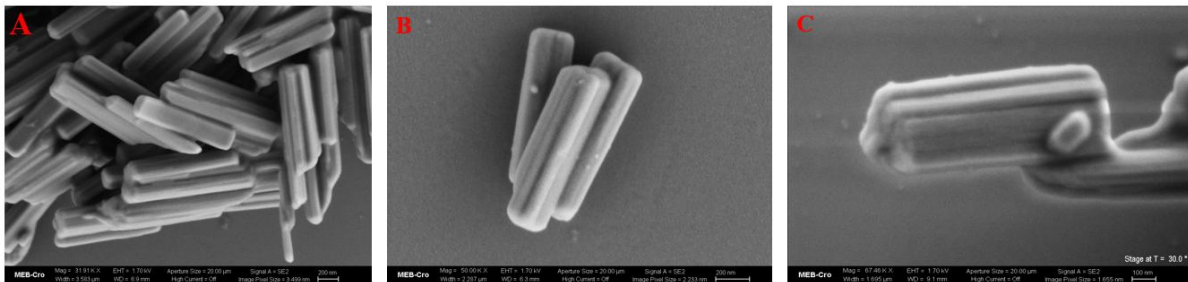


Figure 3.10 : A) Image MEB d'un agrégat de particules SCO de morphologies différentes, et présentant des facettes nettes ou irrégulière. B) Image MEB de trois particules SCO présentant un facettage irrégulier sous forme de domaines visibles sous forme de lignes parallèles à l'axe longitudinal des particules. C) Image MEB d'une particule SCO présentant une structure de domaine complexe²⁷. Ces images MEB ont été prises par Tom Fert de l'équipe MEB de l'IPCMS.

Ces images MEB confirment bien les observations et analyses faites précédemment suivant lesquelles les particules SCO présentes des courbures et généralement sont polycristallines.

Par la suite, nous avons cherché à étudier l'évolution de ces défauts sous l'effet du chauffage en température, et sous l'effet d'impulsions laser.

- Effet du changement uniforme de température sur les défauts

Les particules ont été soumises à un chauffage partant de la température ambiante où elles sont dans la phase bas spin jusqu'à 400 K où elles sont dans la phase de spin élevé. Puis un refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante ramène les particules à la phase à bas spin. Des cycles de chauffage et refroidissement ont été répétés plusieurs fois afin d'observer l'influence des transformations de phase multiples sur la structure des défauts. La particule de SCO utilisée pour cette étude, et celle montrée dans l'image de gauche de la figure 3.9 ci-dessus, et les deux clichés de la figure 3.11 ci-dessous montrent l'expansion anisotrope

en diffraction (dans l'espace réciproque, l'expansion apparaît comme une contraction du motif) suite à ce chauffage. Au cours de la transformation, le paramètre de réseau dans la direction b (réflexion (020)) augmente de 5,7 % (en accord avec la littérature).^{7,8,25} Dans la direction (201), une expansion de 3,0 % apparaît, ce qui correspond approximativement à l'expansion attendue de 1,2 % dans la direction a et de 3,9 % dans la direction c (elle est nulle à basse température).

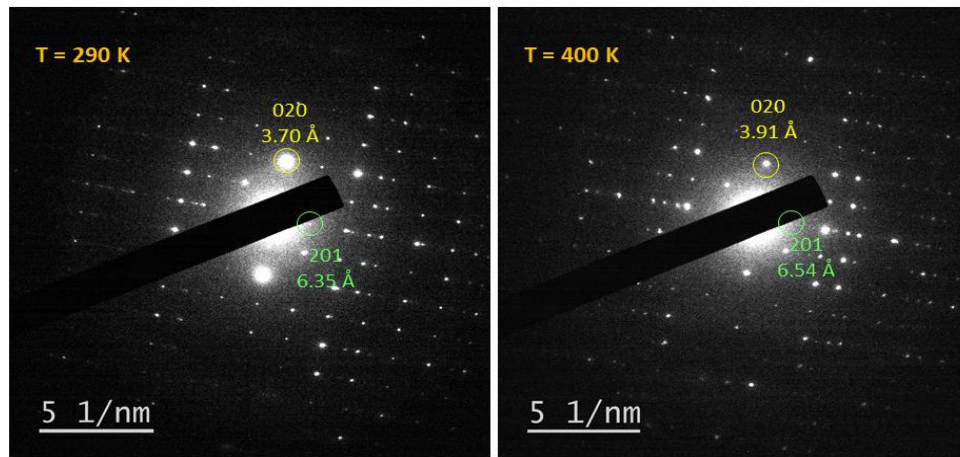


Figure 3.11 : Clichés de diffraction SAED, montrant l'expansion du réseau suite à une transformation de phase par chauffage, de la phase bas spin (290 K) à la phase haut spin (400 K).²⁷

En dehors de l'expansion des paramètres de réseau comme décrit ci-dessus, les clichés de diffraction ne présentent pas de changements considérables sous l'effet du chauffage, il n'y a pas de disparition des réflexions parasites. Il apparaît donc que la transformation de phase entre la phase bas spin et haut spin et le changement de taille associé du cristal n'entraînent pas d'effets de restructuration ou de recuit à l'intérieur de la particule. De même, la durée des séjours à haute température ne semble pas jouer de rôle non plus. Il est davantage probable que la disparition des réflexions parasites observée lors des expériences présentées à la figure 3.6 ci-dessus, soit associée à l'irradiation électronique. Une explication possible est que l'irradiation électronique a conduit à début d'amorphisation de la particule, justifiant aussi la faible expansion observée lors de la transformation de phase. Ces observations ont été faites sur plusieurs autres particules, aboutissant à cette même conclusion. Notons que Grosjean rapporte dans sa thèse qu'il est possible d'avoir un recuit à de hautes températures dépassant les 500 K.²²

- Effet des impulsions laser sur les défauts

Dans cette expérience, nous avons cherché à vérifier l'exposition à des impulsions laser entrainerait une éventuelle réparation des défauts structuraux dans nos particules SCO.

La figure 3.12 ci-dessous montre l'évolution des clichés de diffraction lorsque des particules SCO vierges (non chauffées auparavant) sont irradiées par une séquence d'impulsions laser et observées avec un faisceau continu d'électrons. Lors des expériences précédentes par TEM ultrarapide menées par notre équipe durant la thèse de Yaowei Hu,⁴ il a été démontré que la transformation LS → HS se produit en quelques dizaines de nanosecondes, tandis que la transformation HS → LS se produit à une échelle de temps supérieure pouvant aller jusqu'à la microseconde (en fonction de la dissipation de la chaleur). Comme les conditions

expérimentales actuelles sont similaires (puissance du laser sur l'échantillon variant entre 1 - 25 mJ/cm², longueur d'onde de 532 nm et durée des impulsions laser de 7 ns), nous pouvons supposer que la transformation entre les états de spin s'est produite après chaque impulsion laser. Comme on peut le voir sur ces figures, les clichés de diffraction d'un cristal SCO ne montrent pas de changements notables dans la structure des défauts après une ou plusieurs impulsions laser. Seules quelques mineures variations d'intensités relatives entre spot peuvent être relevées, ce qui peut s'expliquer par un léger changement d'orientation du SCO après la série de photoswitchs. On en conclut donc que le photoswitch sur impulsions laser n'entraîne pas la disparition des défauts structuraux dans nos SCO.

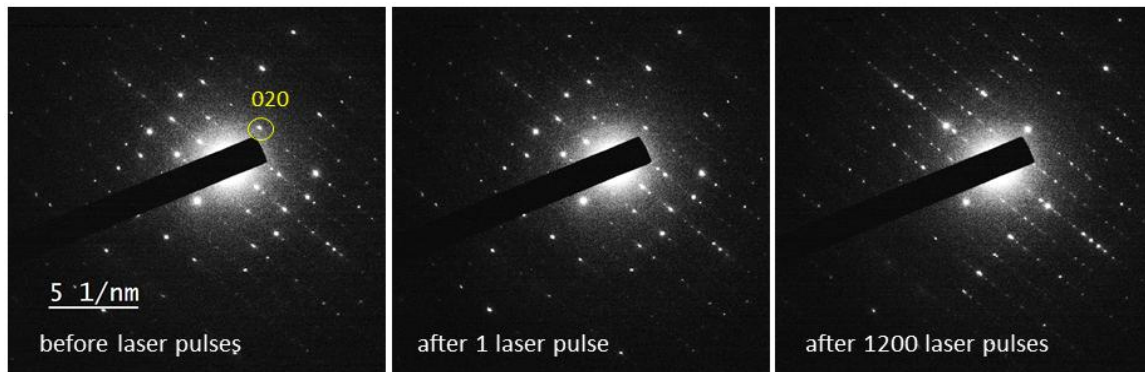


Figure 3.12 : Clichés de diffraction d'un cristal SCO avant (à gauche), après une (au milieu), et après 1200 (à droite) impulsions laser. Pas de recuits ou annihilation des défauts.²⁷

- Effet de l'irradiation du faisceau d'électrons sur les défauts

Vu les échecs rencontrés au début de ces travaux dû à l'amorphisation des particules SCO, il s'est avéré essentiel de réaliser une étude de l'effet de l'irradiation électronique à température ambiante sur leurs cristallinités et leurs propriétés de switch. La figure 3.13 ci-dessous, montre l'exemple d'une étude sur une particule SCO en diffraction électronique. Nous pouvons remarquer que les taches de diffraction disparaissent progressivement sous irradiation jusqu'à ce que des anneaux diffus indiquent une amorphisation totale. Néanmoins, les réflexions macles restent avec les réflexions principaux, de sorte qu'un effet de recuit induit par l'irradiation peut être exclu. Après une dose totale d'environ 10 e⁻/Å², les taches de diffraction commencent à disparaître en raison de l'amorphisation en cours. Bien que la forme des particules reste inchangée après la dose critique d'électrons, aucun effet d'expansion n'est plus observable sous l'effet du chauffage, que ce soit en imagerie ou en diffraction.

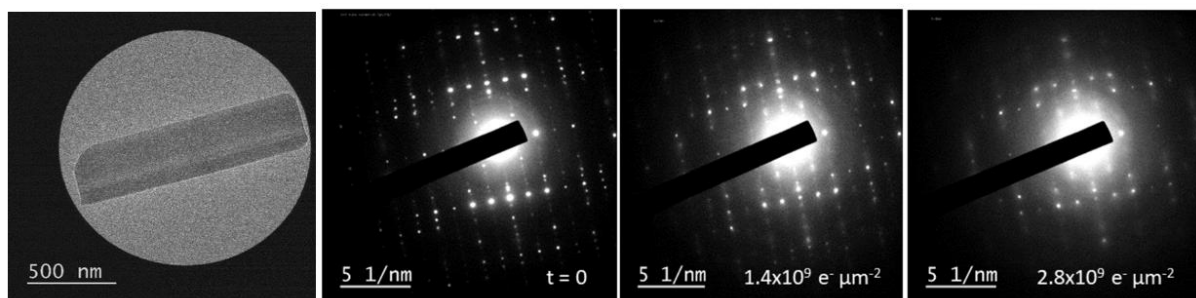


Figure 3.13 : Image d'une particule SCO et l'évolution de son cliché de diffraction pour différente dose d'électrons. Le premier cliché est obtenu pour une dose inférieure au seuil, et les deux autres clichés montrent l'apparition des anneaux diffus lorsqu'on dépasse la dose limite d'électrons, et dans ces conditions la particule SCO n'est plus fonctionnelle ²⁷.

En effet, lorsque l'énergie des électrons dépasse le seuil caractéristique d'un matériau, des déplacements balistiques d'atomes peuvent se produire.^{28,29} Dans le cas des SCO dont il est question ici, nous pouvons avoir les déplacements des atomes d'hydrogènes au vu de leur faible masse et liaison avec le reste du système, et un déplacement faible des autres types d'atomes comme le carbone, l'azote, le fluor, l'oxygène, le bore. Ainsi, la rupture de liaisons chimiques et les phénomènes d'ionisation locale conduisent à la désintégration progressive de chaque molécule de SCO, et donc à la perte de l'ordre cristallin. Partant, les cristaux de SCO perdent leur fonctionnalité et la capacité de photocommutation.

- Discussion

L'information contenue dans la diffraction des électrons provient principalement de la distribution des atomes de Fe qui ont une section efficace plus élevée pour la diffusion élastique des électrons que les atomes plus légers de la structure organique de la molécule SCO (H, B, C, N, F). C'est donc la distribution des atomes centraux de Fe qui contribue principalement aux figures de diffraction. Une analyse cristallographique complète des SCO est un défi en raison de la nécessité de prendre des clichés de diffraction de la même particule dans différentes orientations avec le faisceau d'électrons. Du fait de la grande sensibilité des SCO au faisceau d'électrons comme nous l'avons démontré, nous avons été limités dans le nombre de clichés pris sur une même particule. Mais grâce aux clichés que nous avons pu prendre pour différentes orientations avec le faisceau d'électrons, certaines analyses et conclusions peuvent être tirées.

La direction b est l'axe de long de la particule, ainsi, lors de la nucléation, les cristaux croissent le long de cet axe. La méthode de synthèse de Palluel *et al.* nous montre que la formation de la structure bi- ou poly-cristalline doit avoir lieu lors de la croissance des cristaux SCO.³⁰ Lors de la nucléation, les cristaux nucléent dans deux ou plusieurs directions cristallographiques ayant un axe b commun mais des orientations différentes en a et c. L'origine de cette bi- ou polycristallinité doit provenir du fait que les cristaux de SCO (dans ce cas $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$) croissent en solution sous agitation : l'environnement liquide turbulent pourrait être responsable de la formation de limites de cisaillement et de joints d'inclinaison.

Dans les cristaux orthorhombiques, les macles apparaissent généralement sur les plans (101) les plus denses. Dans les cristaux SCO, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène, plus faibles de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux liaisons covalentes ou ioniques.³¹ Le plan de macle (101) est donc un plan de glissement facile où l'énergie d'interface est faible, et où le cisaillement pourrait modifier la structure maclée. Bien que la majorité des limites d'inclinaison observées ici ne correspondent pas précisément à une macle sur (101), une structure possible d'une macle sur un plan (101) de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ est illustrée à la figure 3.14, ceci se rapproche de ce qu'on a observé à la figure 3.8.

Pour résumer, il s'agissait là de la première étude détaillée en imagerie et en diffraction de nanoparticules individuelles à transition de spin par des techniques de microscopie électronique. Ces études montrent que les particules de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ ne croissent pas comme des monocristaux parfaits. Presque à chaque fois, deux ou plusieurs domaines avec une inclinaison autour de l'axe cristallographique b apparaissent de sorte qu'il existe différentes orientations de l'axe a et c au sein d'une même particule. L'expansion dans ces deux directions a et c est donc impactée par ces défauts. Elle dépend de l'angle et la position des limites

d'inclinaisons (les types de macles). La transition de spin n'a pas d'influence sur ses défauts. Et un nombre important de cycles de commutation rapides par laser, peuvent conduire à la formation de nouveaux domaines en raison de déformations de cisaillement répétées du réseau.

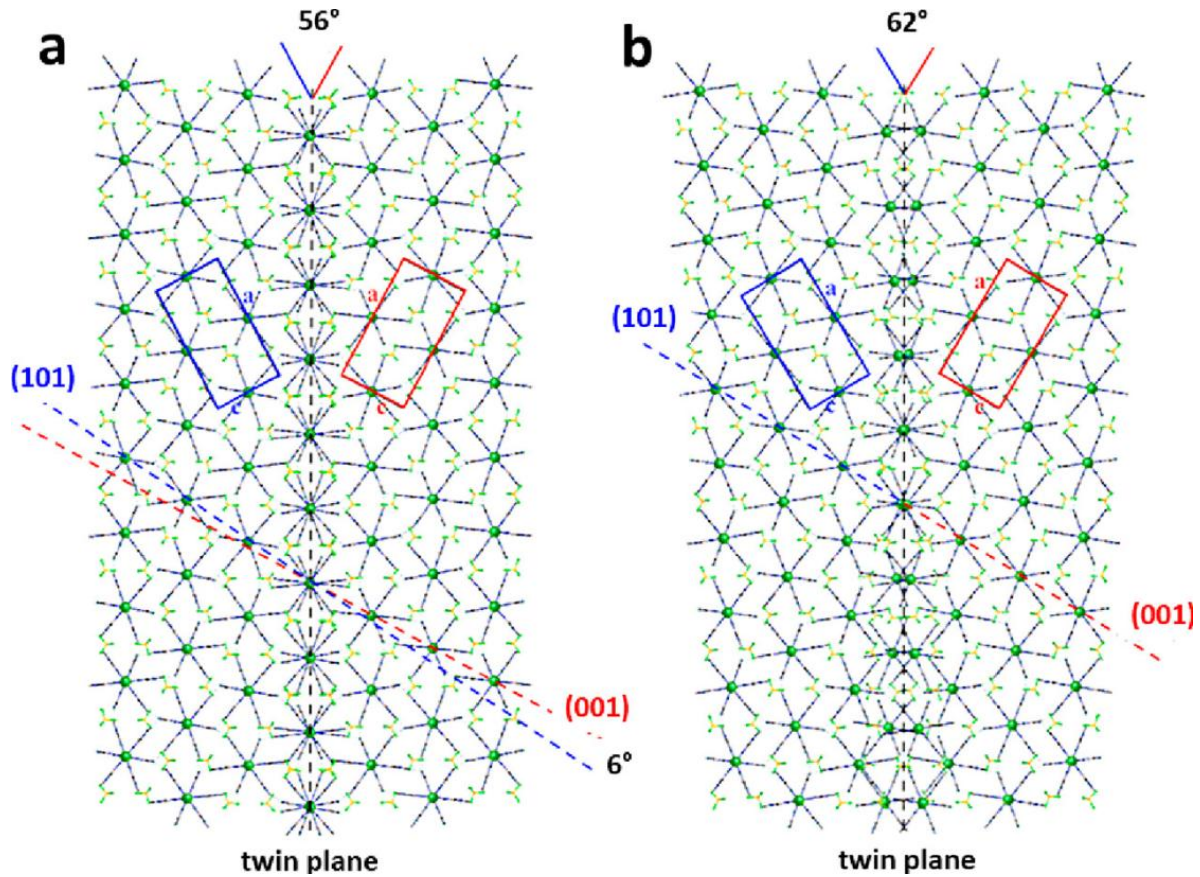


Figure 3.14 : Modèle d'une interface de macle sur le plan (101) d'un cristal de $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ observé suivant la direction b . Les mailles unitaires avec les axes a et c des deux demi-cristaux sont représentées en bleu et rouge. (a) Est un modèle d'une macle exactement dans le plan (101) attendu où l'angle entre deux domaines est de 56° et (b) est un modèle montrant une macle où le plan de macle s'écarte légèrement du plan (101) attendu conduisant à un angle de 62° entre les deux domaines de sorte que les réflexions (001) et (101) apparaissent ensemble dans les diagrammes de diffraction.²⁷ Ce modèle a été réalisé par les collaborateurs de Bordeaux (Philippe Guilloneau et Mathieu Marchivie).

3.3 Etude des transitions de phases photoinduites dans nanoparticules de SCO contenant des nano-chauffeurs

3.3.1 Contexte et motivations

Yaowei Hu dans sa thèse a réalisé l'étude des transitions de spin dans les SCO pures et ceux contenant de l'or ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$ et $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)@\text{Au}$).⁴⁻⁶ Il a pu montrer que la présence des nano-chauffeurs plasmoniques en or (Au) permet de réduire l'énergie de l'impulsion laser pour susciter la photocommutation. Ceci grâce à une étude réalisée en imagerie, en mettant en évidence le changement de taille en fonction de la température et de l'excitation lumineuse sur des particule SCO individuelles d'environ 400 nm.

Dans le cadre de ces présents travaux, l'objectif était d'utiliser le changement de taille de ces architectures nanohybrides plasmoniques comme système de référence en termes d'échelle de temps, d'énergie et d'efficacité de chauffage afin de pouvoir les comparer à d'autres nano-chauffeurs non plasmoniques tels que les cristaux à base de Fe intégrés dans les mêmes architectures SCO. Ces cristaux à base de Fe sont les nanoparticules de Fe_3O_4 et de bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Les particules d'oxyde de fer de taille (10 à 25 nm) et de forme ajustable (sphères, cubes, octopodes) ont été synthétisées à l'IPCMS par Benoît Pichon,³² avant d'être intégrées dans les SCO à Bordeaux par l'équipe de Guillaume Chastanet.^{1,2,30} Les particules de bleu de Prusse (PB) de taille ajustable entre (6 et 30 nm) ont été synthétisées par l'équipe de Laure Catala avant d'être intégrées par cette même équipe dans les SCO.³

L'intérêt de l'étude de ces nanoparticules thermiques, réside dans les multiples potentielles applications qu'elles offrent. Car les effets de chauffage à l'échelle nanométrique revêtent une grande importance dans de nombreux domaines liés aux matériaux tels que la photovoltaïque, la séparation chimique, les nanoréacteurs catalytiques ou encore la génération de vapeur, mais aussi dans des applications biomédicales comme la thérapie photothermique, la bioimagerie, et l'administration de médicaments. Ces processus de chauffage, se produisant à l'échelle nanométrique et sur des durées ultracourtes, n'ont pas encore pu être observés de manière détaillée. C'est pourquoi une caractérisation à la fois à haute résolution spatiale et temporelle est nécessaire pour sonder ce qui se passe autour de nanoparticules individuelles.

3.3.2 Conditions expérimentales

Pour mieux comparer les résultats, nous avons choisi de réaliser l'étude des cristaux de SCO purs ($[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$), de $\text{SCO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, de $\text{SCO}@\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, et de $\text{SCO}@\text{Au}$ dans les mêmes conditions expérimentales. Pour cela, des poudres de ces 4 échantillons ont été mélangés dans le l'éthanol et passées dans un bain à ultrason avant d'être déposées sur une grille de carbone TEM.

Les expériences ont été réalisées en diffraction électronique, pour avoir des résultats plus précis, et des informations sur l'évolution de la structure au cours de la transformation suite à l'excitation. Lors des expériences résolues en temps avec les photoélectrons en mode stroboscopique, du fait du très faible nombre d'électrons contenu dans les impulsions (10^5 à 10^8) électrons/impulsion, obtenir les figures de diffraction a été un très grand défi (comparées aux études précédentes effectuées en mode thermoionique sur les défauts dans les SCO), c'est d'ailleurs pour cette raison qu'il y a très peu, voir presque pas d'études en diffraction sur ces matériaux extrêmement sensibles, et qui diffractent peu. Après un travail d'optimisation des conditions d'illumination et d'alignement du microscope, de bonnes conditions expérimentales permettant d'obtenir des résultats reproductibles ont finalement pu être trouvées.

Du point de vue de l'excitation par impulsions infrarouges, les conditions utilisées par Yaowei Hu durant sa thèse ont été reproduites avec une puissance variant entre 10 et 20 mJ/cm^2 .⁴⁻⁶ Les clichés de diffraction à aire sélectionnée (de diamètre 10 μm), et les images ont été obtenus par accumulation sur 300 s, soit 6.000 impulsions photoélectroniques (taux de répétition laser de 20Hz). Les laser IR et UV, respectivement 1064 nm et 213 nm de longueur d'onde, les deux avaient les caractéristiques suivantes : 7 ns de durée d'impulsion, et 200 μm de diamètre de

spot, avec une fréquence de répétition de 20 Hz. Le mode de fonctionnement de l'UTEM était le mode stroboscopique, et les deux lasers ont été synchronisés par un générateur de délais électronique.

3.3.3 Tomographie des particules $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$

Pour les nanocristaux de SCO contenant les nanoparticules de Fe_3O_4 la question de la localisation de ces nanoparticules s'est rapidement posée car les premières images laissaient penser que la plupart d'entre elles se situaient à l'extérieur des SCO comme le montre les images de la figure 3.15. Il a donc été question d'utiliser la tomographie pour vérifier si les nanoparticules photoactives introduites dans les SCO sont à l'intérieur ou sur leur surface. Cette étape était importante car la quantité d'énergie libérée par ces nanoparticules au SCO est maximale lorsqu'elles sont à l'intérieur et moindre lorsqu'elles sont en surface.

Pour les SCO@Au et $\text{SCO@Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ il était clairement visible que les nanoparticules thermiques étaient à l'intérieur des SCO, mais ce n'était pas le cas avec les $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$, c'est pourquoi nous avons eu besoin de passer par une étape de vérification en réalisant la tomographie électronique sur quelques particules.

Le principe général de la tomographie consiste à sélectionner une particule, et prendre plusieurs images de cette même particule pour différentes inclinaisons avec le faisceau d'électrons pour faire une reconstitution en trois dimensions. Dans notre cas, nous avons pris des images entre -52.5° et $+64.5^\circ$ avec un pas de 1.5° pour nous permettre d'identifier la position des nanoparticules de Fe_3O_4 par rapport au SCO. La figure 3.15 ci-dessous montre l'image d'une particule $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$ pour trois inclinaisons remarquables 0° , l'angle minimal -52.5° , et maximal 64.5° .

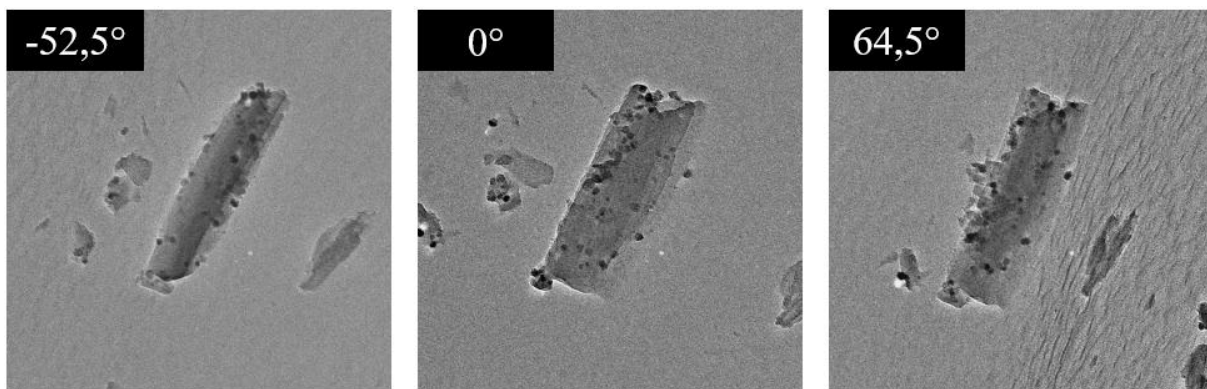


Figure 3.15 : Image d'une particule $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$, de gauche à droite est présentée l'image à l'angle minimal -52.5° , suivi l'image à 0° , et l'image à l'angle maximale 64.5° . Les taches noires observées sont les nanoparticules de Fe_3O_4 . La tomographie a été faite avec l'appui de Walid Baaziz de l'équipe 3D-TEM de l'IPCMS.

Ces images montrent différentes formes et facettes de la particule étudiée, et en compilant toutes ces images (près de 80 au total) grâce au logiciel TomoJ, un model 3D de ces particules SCO a pu être élaboré. La répartition spatiale des nanoparticules de Fe_3O_4 (à l'intérieur en rouge et sur

la surface en vert) a pu être mise en évidence, comme le montre la figure 3.16, avec différents angles d'observations du modèle tridimensionnel obtenu.

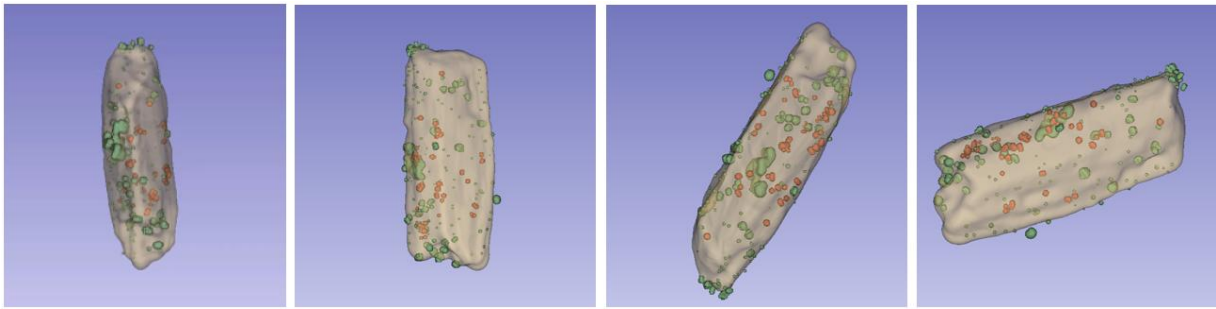


Figure 3.16 : Images 3D des particules $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$, en vert les nanoparticules de Fe_3O_4 sur la surface ou à l'extérieure, et en gris celles contenues à l'intérieure des particules de SCO.

Ces modèles montrent bien que si une fraction des particules de Fe_3O_4 se situe à l'extérieur des SCO, une fraction significative se situe bien dans le volume du SCO. Une statistique réalisée sur près de 10 particules analysées, permet de conclure qu'il y a entre 15 à 25 nanoparticules de Fe_3O_4 contenues à l'intérieur de chaque SCO, soit près de 60 % du nombre total. Ce sont principalement ces particules qui sont à l'intérieur qui sont responsables de la transmission de chaleur au SCO lors de l'excitation. Malgré plusieurs tentatives d'améliorer l'intégration de ces nanoparticules à l'intérieur des SCO par nos collaborateurs chimistes de Bordeaux, une part irréductiblement importante de nanoparticules en surface a toujours été constatée, quels que soient les échantillons. Ceci peut s'expliquer par le fait que de nombreuses NP restent « libres » à l'issue de la synthèse par voie organique et viennent décorer toute la grille TEM où le dépôt est effectué.

3.3.4 Mesures à résolution temporelle sur chaque système de SCO@nano -chauffeurs

Les résultats présentés dans cette section sont préliminaires, car les expériences sont encore en cours. Suite au temps plus long que prévu mis par nos collaborateurs pour synthétiser les matériaux, cela a réduit le temps passé pour les étudier. Des résultats préliminaires ont pu être obtenus et sont présentés ci-dessous ; les expériences continuent d'être menées.

Différentes particules de SCO@nano -chauffeurs ont été étudiées en mode stroboscopique, certaines en imagerie, d'autres en diffraction électronique à aire sectionnée.

➤ Cas des SCO@Au

L'idée de reproduire dans un premier temps les résultats obtenus par Yaowei Hu,⁴⁻⁶ permettait de vérifier qu'on était bien dans des conditions similaires à celles qu'il avait utilisées et permettait également de définir une base de référence pour la comparaison entre nanoparticules photothermiques. Une nouveauté de ces travaux est qu'ils ont été réalisés cette fois-ci non seulement en imagerie, mais aussi en diffraction électronique résolue en temps.

Une particule de SCO contenant une nanoparticule d'or a été choisie, et les expériences ont été réalisées en diffraction électronique résolue en temps. La même particule de SCO a été soumise

à différentes valeurs de puissance laser IR d'excitation $3.5\mu\text{J}$ ($11.2\text{ mJ}/\text{cm}^2$), $7.5\mu\text{J}$ ($30\text{ mJ}/\text{cm}^2$), et $10.5\mu\text{J}$ ($33.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$) pour différents délais entre la pompe et la sonde. A chacun de ces délais, un cliché de diffraction a été enregistré en 300 secondes (accumulation de 6000 impulsions électroniques). La figure 3.17 montre les réponses de la particule de SCO sous ces différentes excitations laser. Il est également montré l'image de la particule SCO utilisée contenant un bâtonnet d'or logé tout au centre, avec un contraste plus foncé, et le cliché de diffraction du SCO.

On peut apercevoir sur cette courbe un changement important de la pente entre les trois puissances laser. Le temps pour la particule de SCO d'atteindre l'allongement maximal, (saturation) est de 500 ns pour une excitation de $3.5\mu\text{J}$, de 300 ns pour une excitation de $7.5\mu\text{J}$, et de 200 ns pour une excitation de $10.5\mu\text{J}$. Cette saturation reste jusqu'à $10\mu\text{s}$ pour les trois puissances, avant que le système ne se relaxe au bout de $50\mu\text{s}$ pour l'excitation de $3.5\mu\text{J}$, et de $100\mu\text{s}$ pour les excitations de 7.5 et $10.5\mu\text{J}$.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Yaowei Hu en imagerie sur les SCO@Au ,^{5,6} ici reproduits en diffraction électronique. Toutefois, ici le seuil de photocommutation est plus bas, mesuré à $3.5\mu\text{J}$ ($11.2\text{ mJ}/\text{cm}^2$) contre $8\mu\text{J}$ rapporté dans sa thèse. De plus, le délai de photocommutation à cette puissance laser de $3.5\mu\text{J}$ est mesuré à 500 ns contre 25 ns qu'il a obtenu pour la puissance laser de $8\mu\text{J}$. Pour les puissances $7.5\mu\text{J}$ et $10.5\mu\text{J}$, les observations sont en bon accord, avec une expansion de la particule légèrement plus importante ici (près de 6 % à $10.5\mu\text{J}$ contre 5 % à $15\mu\text{J}$).^{4,5} Il est toutefois difficile d'établir une comparaison exacte car les conditions d'illumination du laser pompe sur l'échantillon (alignement et profil spatial), *i.e.* puissance effectivement reçue par les SCO, ont pu être l'objet de fluctuations entre ces deux travaux de thèse. La vitesse d'expansion de la particule de SCO pour chaque puissance laser d'excitation est de 0.006 \%/ns pour la puissance de $3.5\mu\text{J}$, de 0.023 \%/ns pour la puissance de $7.5\mu\text{J}$, et de 0.32 \%/ns pour la puissance laser de $10.5\mu\text{J}$. On peut aussi observer sur la courbe correspondant à l'excitation de $10.5\mu\text{J}$, une oscillation entre 200 ns, et 500 ns, similaire à ce que Y. Hu avait obtenu mais avec une excitation plus de $20\mu\text{J}$.⁶

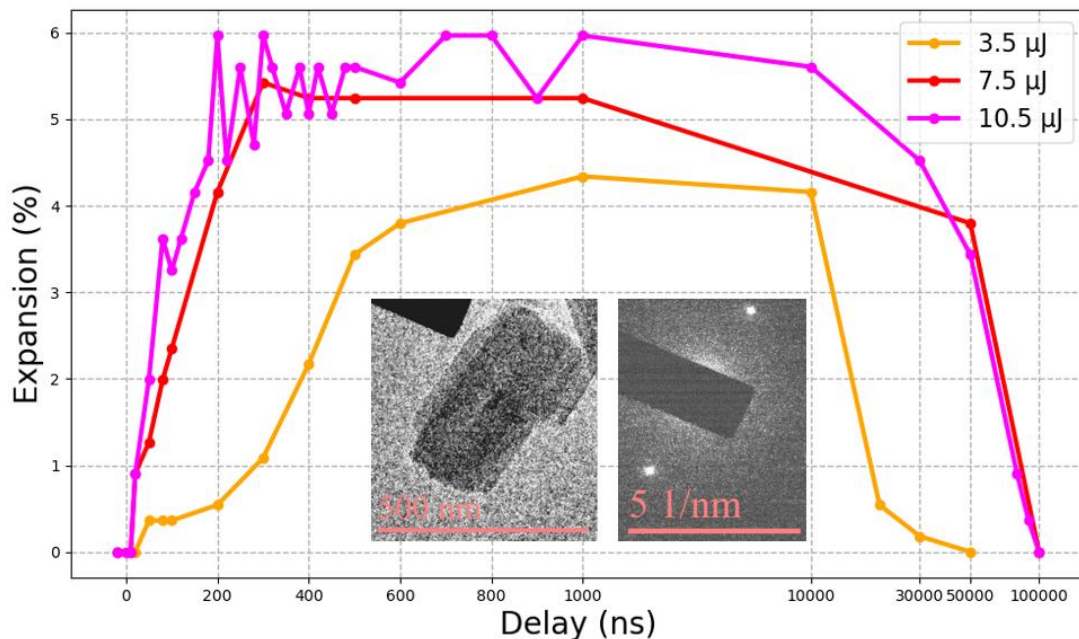


Figure 3.17 : Dynamiques d'expansion d'une particule de SCO@Au sous différentes puissance laser d'excitation : $3.5\mu\text{J}$ pour la courbe jaune, $7.5\mu\text{J}$ pour la rouge, et $10.5\mu\text{J}$ pour la rose.

➤ Cas des SCO@Fe₄[Fe(CN)₆]₃

Une particule de SCO contenant une nanoparticule de bleu de Prusse a été sélectionnée, il faut noter que le très faible contraste de ces nanoparticules rendait leur localisation et identification très difficile eu égard aux conditions low dose à respecter pour préserver la fonctionnalité des particules SCO. Ça a compliqué le travail car il était quasi impossible de dénombrer avec certitude la présence (ou non) de nanoparticules de bleu de Prusse dans les SCO. Les expériences ont été réalisées en diffraction électronique résolue en temps. La puissance laser d'excitation était de 7.5 μJ (30 mJ/cm²), et pour chaque délai entre la pompe et la sonde, un cliché de diffraction était enregistré en 600 secondes (12000 impulsions électroniques). Les nanocristaux de bleu de Prusse avaient une taille d'environ 30 à 50 nm, leur figure de diffraction n'apparaît pas sur la figure de diffraction du SCO. La particule SCO est choisie de sorte que la réflexion (020) soit visible, pour faciliter l'analyse. La figure 3.18 montre les résultats de mesures de dynamiques de transformation de cette particule SCO. L'expansion est obtenue à partir de la longueur du paramètre de maille (020) initiale de la particule en absence d'excitation et celle à un délai donné mesurée directement sur le cliché de diffraction, par la relation $\Delta L/L$.

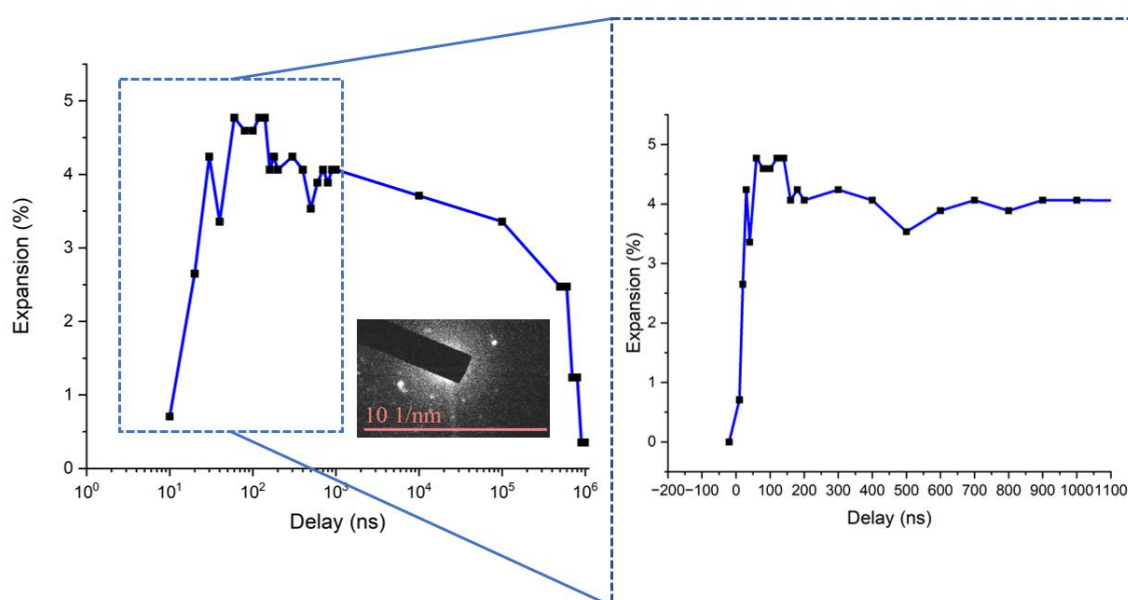


Figure 3.18 : Mesures de l'élongation résolues dans le temps sur une particule de SCO@Fe₄[Fe(CN)₆]₃ déclenchées par une impulsion laser IR de 30 mJ/cm². Le cliché de diffraction de la particule utilisée est indiqué sur la courbe de gauche, et la courbe de droite est un zoom sur les 1000 premières nanosecondes.

Cette courbe montre une pente de quasiment 0.048 %/ns entre 0 et 60 ns, on a une montée rapide de l'expansion de 0 % à presque 5 %. Puis de 100 ns à 1000 ns la valeur d'expansion reste globalement stable, correspondant à la saturation. La particule retourne dans l'état Bas Spin (BS) après près de 1 ms en relaxant progressivement jusqu'à son volume initial. La vitesse d'expansion ici semble plus rapide que celle de la particule de SCO@Au précédente à la même puissance laser de 7.5 μJ (30 mJ/cm²).

➤ Cas des SCO@Fe₃O₄

La figure 3.20 montre les résultats de mesures réalisées en imagerie de dynamiques de transformation sur une particule de SCO@Fe₃O₄ (contenant près de 10 nanoparticules de Fe₃O₄ à l'intérieur du SCO) sous une impulsion laser IR de 12.5 μJ (40 mJ/cm²). Sur cette courbe, l'axe des abscisses indiquent les différents délais entre la pompe (laser d'excitation IR) et la sonde (les photoélectrons) ont été pris. L'expansion est obtenue à partir de la longueur initiale de la particule en absence d'excitation (à -20 ns) et celle à un délai donné (par exemple +100 ns où l'expansion est maximale), par la relation $\Delta b/b$ comme montré à la figure 3.19. Nous avons utilisé une technique systématique et reproductible de mesures des longueurs des particules à savoir la méthode de la largeur à mi-hauteur (FWHM), avec une erreur assez faible de 0.25%.

Pour le cas étudié ici, on a : $b(-20 \text{ ns}) = 460.25 \text{ nm}$, et $b(+100 \text{ ns}) = 481.1 \text{ nm}$

On trouve donc : $\frac{\Delta b}{b} * 100 = 4.56 \%$

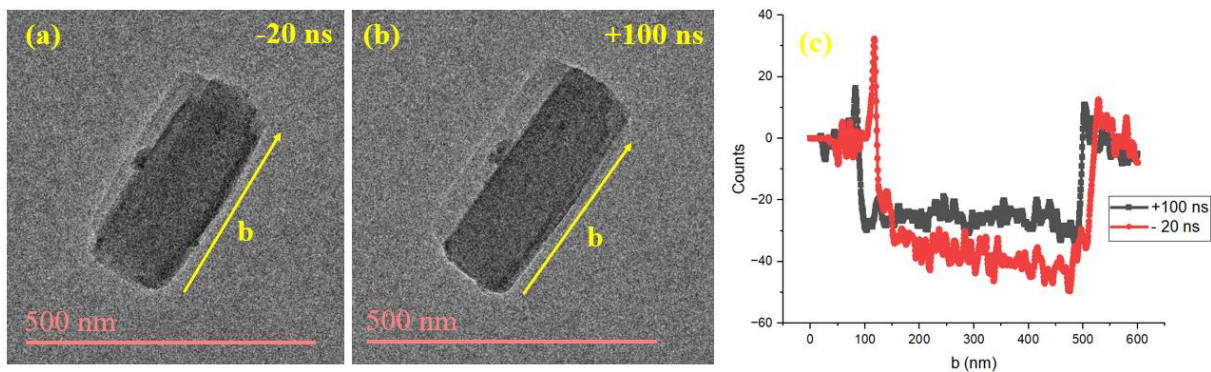


Figure 3.19 : Image de la particule de SCO@Fe₃O₄ à -20 ns (a), à +100 ns (b), et le profil de leur longueur en (c)

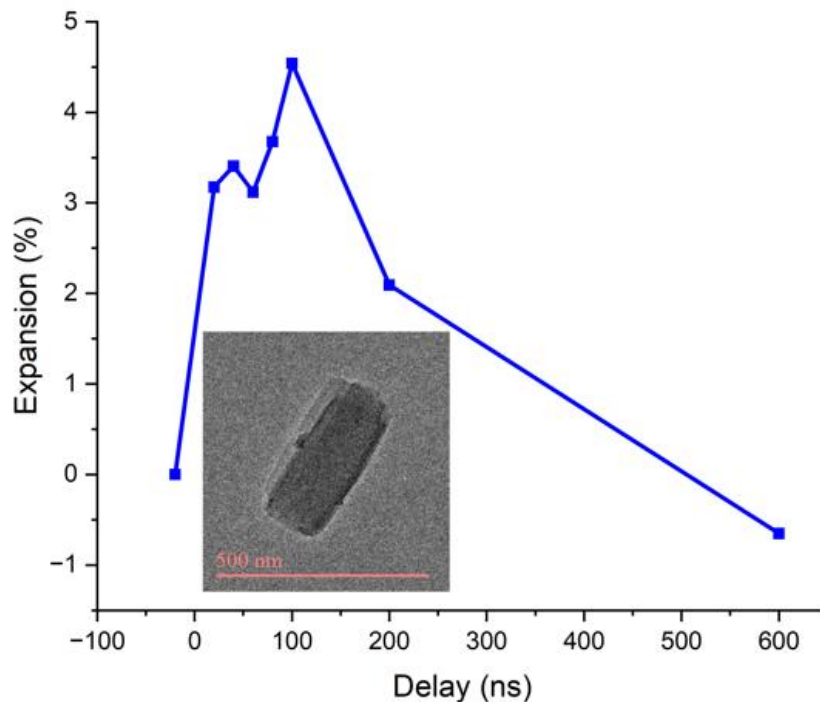


Figure 3.20 : Mesures de l'élongation résolues dans le temps de SCO@ Fe₃O₄ déclenchées par une impulsion laser IR de 12.5 μJ. L'image de la particule utilisée est indiquée en bas, les tâches noires sont les nanoparticules d'oxyde de fer.

Nous pouvons observer qu'une expansion apparaît dès les 20 premières nanosecondes avec une pente très prononcée. Et la relaxation nécessite 600 ns après l'excitation laser. Le calcul de la pente nous donne 0.045 % /ns qui correspond aussi à la vitesse d'expansion de la maille.

➤ Discussions

Au niveau actuel, il est encore difficile de tirer des conclusions certaines, car cette étude est incomplète, l'expérience sur la transformation de phase d'une particule SCO pur pour comparaison n'a pas encore été refaite, donc il est impossible de mesurer l'effet des nanoparticules thermiques introduites dans les SCO. Et de plus, toutes études rapportées dans cette partie n'ont pas encore été totalement reproduite, et faites dans les mêmes conditions de puissance laser d'excitation, du nombre de nanoparticules introduites, etc. Il faut noter que ces expériences sont assez fastidieuses et prennent beaucoup de temps à chaque fois pour que toutes conditions expérimentales soient définies pour lancer les mesures. Le retard accusé a aussi été dû au temps plus long que prévu mis par nos collaborateurs pour la synthèse des échantillons, du fait de la difficulté à trouver le bon protocole d'incorporation de ces nanoparticules dans les particules de SCO, comme cela a été fait dans le passé avec les nanoparticules d'or.

Les expériences continuent d'être menées pour réaliser une étude comparative complète et cohérente encore les différents nano-chauffeurs (Au, Fe₃O₄, Fe₄[Fe(CN)₆]₃). Différentes situations doivent encore être explorées, comme l'influence du nombre de nano-chauffeurs dans le SCO, l'influence de l'augmentation de la fluence laser sur la vitesse et l'intensité d'expansion pour chaque type de nano-chauffeurs, et aussi le mécanisme clair de transfert de chaleur pour chacun d'eux. C'est après ces étapes qu'il sera possible de répondre clairement à nos problématiques de départ. Il s'agit donc actuellement des résultats préliminaires, et les semaines et mois à venir seront l'occasion de continuer de creuser davantage.

Mais une analyse qualitative et sommaire peut être esquissée comme ébauche de tendance, et pourra évoluer avec les prochaines expériences. Le tableau 3.2 présente quelques informations importantes caractérisant chaque transformation de phase dans les systèmes étudiés.

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des détails sur les transformations de phase dans les SCO@nano-chauffeurs étudiés

Matériaux	Puissances utilisées	Temps de switch (ns)	Durée du plateau (ns)	Expansion maximale (%)	Nbre de NP introduites
SCO@Au	30 mJ/cm ²	200	50 000	5.2%	1
SCO@Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	30 mJ/cm ²	60	100 000	4.7%	1
SCO@Fe ₃ O ₄	40 mJ/cm ²	20	200	4.7%	10

Le tableau 3.2 récapitule les paramètres clés des transformations observées pour les systèmes étudiés dans ces travaux. Pour une fluence laser identique de 30 mJ/cm², les SCO@Au et SCO@Fe₄[Fe(CN)₆]₃, chacun contenant une seule nanoparticule, présentent des expansions maximales comparables (respectivement 5.2 % et 4.7 %), et présentent aussi une saturation similaire au cours de la transition BS → HS. Cependant, le temps de commutation pour temps

pour atteindre l'expansion maximale est plus court pour les nanoparticules de bleu de Prusse (60 ns) que pour l'or (200 ns), avec une pente d'expansion plus prononcée (0.048 % /ns contre 0.023 %/ns). Cela signifie que la génération de chaleur est plus efficace ou que le transfert thermique est plus rapide avec les nanoparticules non-plasmoniques de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, ceci pourrait être due à des mécanismes d'absorption et de relaxation distincts par rapport aux effets plasmoniques de l'or.

La particule de $\text{SCO@Fe}_3\text{O}_4$ a été étudiée à une fluence laser légèrement supérieure (40 mJ/cm^2) et contenant environ 10 nanoparticules de Fe_3O_4 , confirme cette tendance. Avec un temps de commutation de seulement 20 ns et une pente d'expansion de 0.045 %/ns, ce système montre la dynamique de transition la plus rapide parmi ces trois systèmes. Cette rapidité indique son efficacité photothermique remarquable, qui pourrait probablement être liée au mécanisme de transfert de charge intervalence ou aux propriétés magnétiques de la magnétite Fe_3O_4 (comme nous tenterons d'élucider au prochain chapitre).³² Par ailleurs, l'expansion maximale de 4.7 % est similaire au bleu de Prusse, mais la durée du plateau est beaucoup plus courte, 200 ns contre 100 μs , indiquant une relaxation accélérée. Cette accélération pourrait être l'évacuation plus efficace de la chaleur dans ce système que dans celui avec le bleu de Prusse.

Ces premières observations mettent en lumière le potentiel des nanoparticules non-plasmoniques comme nano-chauffeurs localisés, mais il reste encore à confirmer cela au cours des prochaines expériences. Une des garanties de ces résultats a été la reproduction des résultats de Yaowei Hu sur les SCO@Au , ce valide partiellement ces premières études. Et l'utilisation de la diffraction électronique résolue en temps, offre une nouveauté par rapport aux travaux antérieurs en imagerie. Car elle permet une mesure plus précise des changements structuraux, et renforce la fiabilité des données.

Références :

1. Grosjean, A. *et al.* Crystal Structures and Spin Crossover in the Polymeric Material $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ Including Coherent-Domain Size Reduction Effects. *Eur J Inorg Chem* **2013**, 796–802 (2013).
2. Palluel, M. *et al.* The Interplay between Surface Plasmon Resonance and Switching Properties in Gold@Spin Crossover Nanocomposites. *Adv Funct Mater* **30**, (2020).
3. Catala, L. & Mallah, T. Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications. *Coord Chem Rev* **346**, 32–61 (2017).
4. Yaowei Hu. Ultrafast electron microscopy of transient states in nanomaterials. (IPCMS, Strasbourg, 2022).
5. Hu, Y. *et al.* Photo-Thermal Switching of Individual Plasmonically Activated Spin Crossover Nanoparticle Imaged by Ultrafast Transmission Electron Microscopy. *Advanced Materials* **33**, (2021).
6. Hu, Y. *et al.* Laser-Driven Transient Phase Oscillations in Individual Spin Crossover Particles. *Small* **19**, (2023).
7. Kroeber, J. *et al.* Spin Transitions and Thermal Hysteresis in the Molecular-Based Materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials* **6**, 1404–1412 (1994).
8. Michalowicz, A., Moscovici, J., Ducourant, B., Cracco, D. & Kahn, O. EXAFS and X-ray powder diffraction studies of the spin transition molecular materials $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ and $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4-triazolato). *Chemistry of Materials* **7**, 1833–1842 (1995).
9. 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. *Advanced Materials* **23**, 1545–1549 (2011).
10. Dugay, J. *et al.* Sensing of the Molecular Spin in Spin-Crossover Nanoparticles with Micromechanical Resonators. *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 6778–6786 (2019).
11. Kumar, K. S. & Ruben, M. Sublimable Spin-Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices. *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 7502–7521 (2021).
12. Lefter, C. *et al.* On the stability of spin crossover materials: From bulk samples to electronic devices. *Polyhedron* **102**, 434–440 (2015).
13. Konstantinov, N. *et al.* Electrical read-out of light-induced spin transition in thin film spin crossover/graphene heterostructures. *J Mater Chem C Mater* **9**, 2712–2720 (2021).
14. Miyamachi, T. *et al.* Robust spin crossover and memristance across a single molecule. *Nat Commun* **3**, 938 (2012).

15. 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* **84**, 134102 (2011).
16. Bertoni, R. *et al.* Cooperative elastic switching vs. laser heating in [Fe(phen)₂(NCS)₂] spin-crossover crystals excited by a laser pulse. *CrystEngComm* **18**, 7269–7275 (2016).
17. Salmon, L. & Catala, L. Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials. *Comptes Rendus. Chimie* **21**, 1230–1269 (2018).
18. Grosjean, A. *et al.* 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**, 796–802 (2013).
19. Moulet, L. *et al.* Rational Control of Spin-Crossover Particle Sizes: From Nano- to Micro-Rods of [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). *Magnetochemistry* **2**, 10 (2016).
20. Urakawa, A. *et al.* Combined, Modulation Enhanced X-ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopic Study of Structural Transitions in the Spin Crossover Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 1323–1329 (2011).
21. Yokoyama, T., Murakami, Y., Kiguchi, M., Komatsu, T. & Kojima, N. Spin-crossover phase transition of a chain Fe(II) complex studied by x-ray-absorption fine-structure spectroscopy. *Phys Rev B* **58**, 14238–14244 (1998).
22. Arnaud Grosjean. Matériaux polymériques 1D à transition de spin : investigations structurales multiéchelles. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 2013. Français. ffNNT : 2013BOR14998ff. fftel01129148f.
23. Guionneau, P., Marchivie, M., Bravic, G., Létard, J.-F. & Chasseau, D. Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [FeIII_n(NCS)₂] Complexes. in 97–128 doi:10.1007/b95414.
24. Grosjean, A. *et al.* The Spin-Crossover Phenomenon at the Coherent-Domains Scale in 1D Polymeric Powders: Evidence for Structural Fatigability. *Eur J Inorg Chem* **2016**, 1961–1966 (2016).
25. Grosjean, A. *et al.* Crystallinity and Microstructural Versatility in the Spin-Crossover Polymeric Material [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄). *Eur J Inorg Chem* **2018**, 429–434 (2018).
26. Boukheddaden, K., Traiche, R., Oubouchou, H. & Linares, J. Multistep Relaxations in a Spin-Crossover Lattice with Defect: A Spatiotemporal Study of the Domain Propagation. *Magnetochemistry* **2**, 17 (2016).
27. Mba, H. *et al.* Lattice Defects in Sub-Micrometer Spin-Crossover Crystals Studied by Electron Diffraction. *J Phys Chem Lett* **14**, 8100–8106 (2023).
28. Egerton, R. F., Li, P. & Malac, M. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399–409 (2004).
29. Egerton, R. F. Radiation damage to organic and inorganic specimens in the TEM. *Micron* **119**, 72–87 (2019).
30. Palluel, M. *et al.* Rational direct synthesis of [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) polymorphs: temperature and concentration effects. *Inorg Chem Front* **8**, 3697–3706 (2021).

31. Grosjean, A. *et al.* 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**, 796–802 (2013).
32. Baaziz, W. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 3795–3810 (2014).

Chapitre 4

Etudes de la photoexcitation des nanoparticules de Fe_3O_4

La section précédente cherchait à mesurer l'effet de l'incorporation des nanoparticules thermiques comme l'oxyde de fer (Fe_3O_4) dans les SCO en comparaison avec d'autres types de nanoparticules thermiques. En effet, en tant que sources de chaleur localisées sous stimulation optique, ces nanoparticules sont prometteuses pour des applications en photocatalyse, thérapie photothermique et libération contrôlée de médicaments.¹⁻⁴ Cependant, tandis que le chauffage plasmonique dans les métaux nobles comme l'or est relativement bien compris (impliquant l'absorption d'énergie par plasmons de surface suivie d'une dissipation thermique rapide),^{5,6} les mécanismes sous-jacents dans les oxydes de fer comme la magnétite (Fe_3O_4) non-plasmoniques restent largement méconnus et débattus. Une hypothèse forte, mais non vérifiée expérimentalement, suggère que l'absorption de lumière dans le Fe_3O_4 déclenche un transfert de charge métal-métal, conduisant à une transition d'électron du site Fe^{2+} vers un site Fe^{3+} , et la relaxation ultrarapide de cette excitation électronique vers le réseau phononique (vibrations) est ce qui générerait la chaleur observée.^{1,2,4,7} C'est pourquoi capturer cette dynamique électronique initiale, permettrait de bien comprendre les mécanismes à l'origine de l'efficacité photothermique remarquable de ces nanoparticules thermiques.

4.1 Méthodologie expérimentale

La magnétite Fe_3O_4 cristallise dans une structure spinelle inverse caractérisée par deux types de sites distincts pour les ions fer. Les sites tétraédriques sont exclusivement occupés par des ions Fe^{3+} , et les sites octaédriques occupés à part égale d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .¹ Sous excitation laser, l'absorption photonique dans Fe_3O_4 induit des transitions électroniques d-d qui favorisent une oxydation transitoire des ions Fe^{2+} vers Fe^{3+} , correspondant à une transformation réversible vers la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (une phase défectueuse de la magnétite).

À travers le microscope, si cette hypothèse est vraie, cela se manifestera par une évolution transitoire des spectres EELS du fer et de l'oxygène dans la magnétite (Fe_3O_4) vers ceux de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (proche de celle de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Les spectres de référence issus de la base de données EELS de ces deux matériaux sont montrés à la figure 4.1 ci-dessous, illustrant les bords K de l'oxygène et $L_{2,3}$ du fer du Fe_3O_4 (a, b) et Fe_2O_3 (c, d).

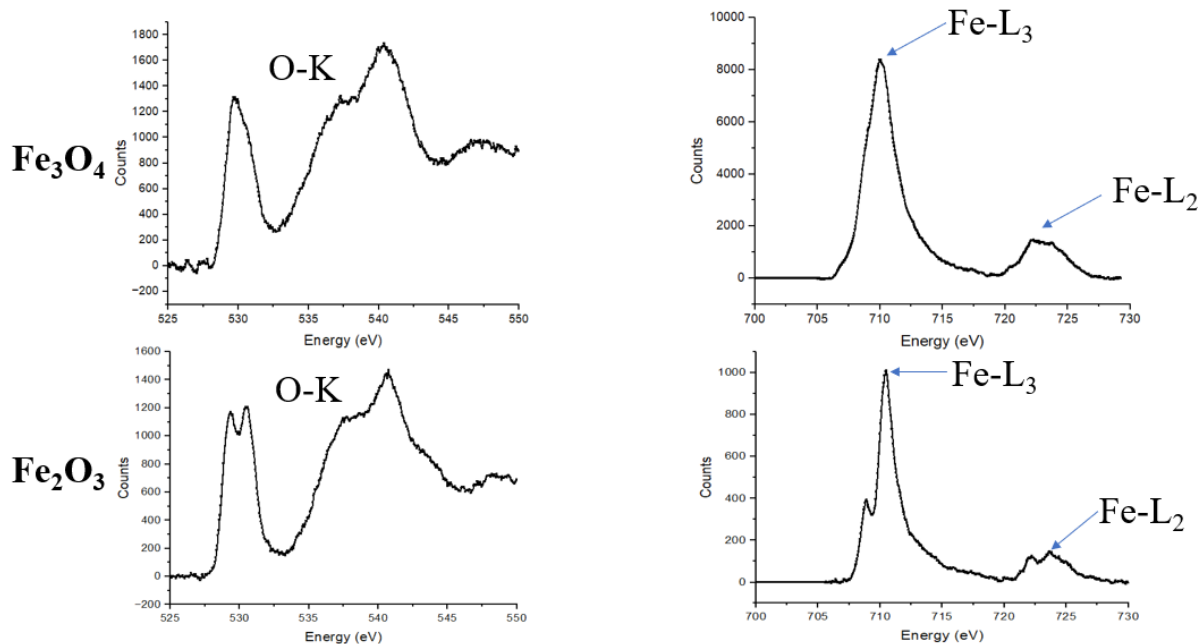


Figure 4.1 : Spectres EELS (a) O-K, (b) L_{2,3} du Fe₃O₄ et (c) O-K, (d) L_{2,3} du Fe₂O₃. Ces courbes proviennent de la base de données EELS (eelsdb.eu)¹¹.

Les différences visuelles sur ces spectres sont l'apparition d'un épaulement sur le premier pic O-K et L₃ du Fe₂O₃, et le rétrécissement de la largeur du pic L₃ dans le Fe₂O₃ par rapport à sa largeur dans le Fe₃O₄. Durant les mesures et les analyses, ces détails ont été recherchés, et le rapport L₃/L₂ suivi pour relever quelconque changement durant la transformation.

Les nanoparticules de Fe₃O₄ utilisées étaient de formes sphériques et de diamètre entre 20 et 25 nm, synthétisées par le collaborateur Benoît Pichon (IPCMS),⁸ et elles ont été dispersées sur des grilles TEM en carbone amorphe pour les expériences. Ces grilles TEM ont été préalablement lavées dans une solution de charbon, et passées au plasma d'argon pour nettoyer la surface des particules qui montraient une contamination carbonée (coproduits et résidus de synthèse) rédhibitoire sous le faisceau d'électrons.

Le microscope a été utilisé en mode stroboscopique avec le laser femtoseconde (370 fs, 1030 nm, et 532 nm, 2 MHz, fluence 2-5 mJ/cm²). Ceci puisque cette étude exigeait une résolution maximale (processus physique ultrabref qui requiert haute résolution temporelle et les changements attendus en EELS requièrent une haute résolution en énergie), raison pour laquelle on s'est tournés vers le mode stroboscopique/ps qui offre les meilleures résolutions. Le laser femtoseconde est scindé en deux, pour produire le laser UV (258 nm, 2 MHz, 15 mW) qui génère via la photocathode, des impulsions électroniques utilisées pour produire les spectres EELS de l'échantillon à différents délais (voir chapitre 2). Chaque spectre EELS a été obtenu en accumulant 3 x 10⁹ impulsions de photoélectrons.

La synchronisation entre les lasers a été fait au moyen de l'effet PINEM, où l'interaction entre les électrons et le champ évanescent de l'impulsion pompe généré à proximité d'une nanocouche d'or permet de déterminer le temps zéro (t=0) défini comme le chevauchement maximal entre la pompe et la sonde. Son apparition dans le spectre EELS se manifeste par une baisse visible de l'intensité du ZPL, et la résolution temporelle a aussi été mesurée en ressortant le profil temporel de l'impulsion autour du temps zéro. Les résolutions effectives utilisées dans le cadre de ces expériences ont été mesurées à $\Delta t = 3 \text{ ps}$, et $\Delta E = 2.55 \text{ eV}$ (confère le chapitre

pour la méthodologie de détermination de ces résolutions). La figure 4.2 ci-dessous montre la ZLP du faisceau d'électrons utilisé.

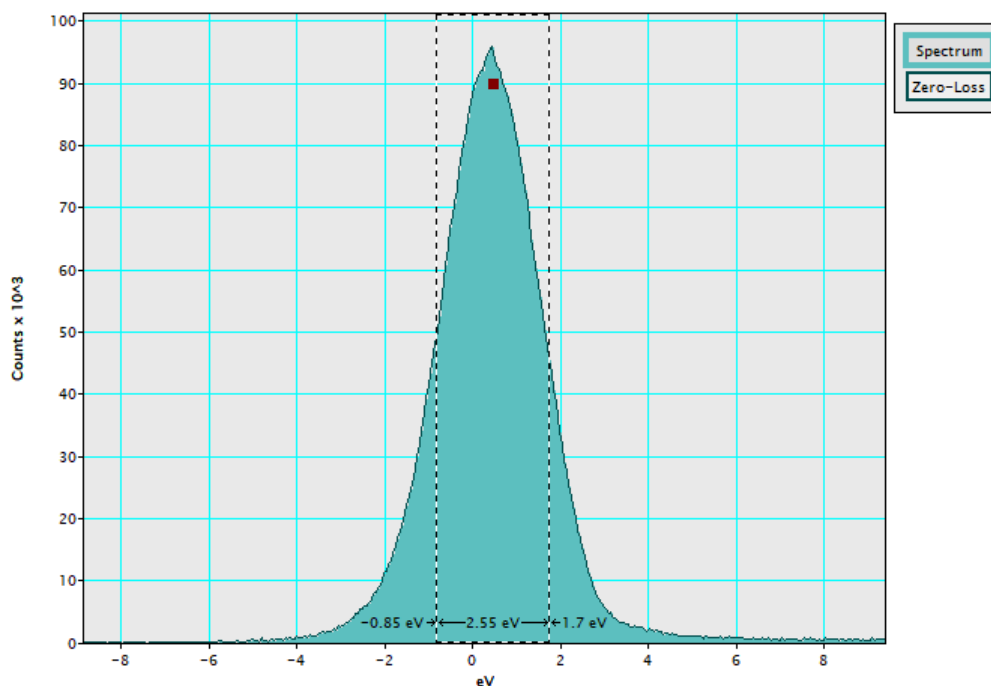


Figure 4.2 : Profil ZLP du faisceau de photoélectrons utilisés lors ces expériences stroboscopiques et contenant 10^8 électrons.

4.2 Photoexcitation résolution en temps du Fe_3O_4

Une particule de Fe_3O_4 est initialement sélectionnée, et une série de spectres est enregistrée à des délais négatifs et positifs éloignés et à des délais autour du temps zéro. La figure 4.3 ci-dessous montre par exemple un spectre à un délai négatif éloigné. Ces spectres subissent les mêmes traitements d'extractions de données qui sont ensuite utilisées pour faire des analyses quantitatives et qualitatives.

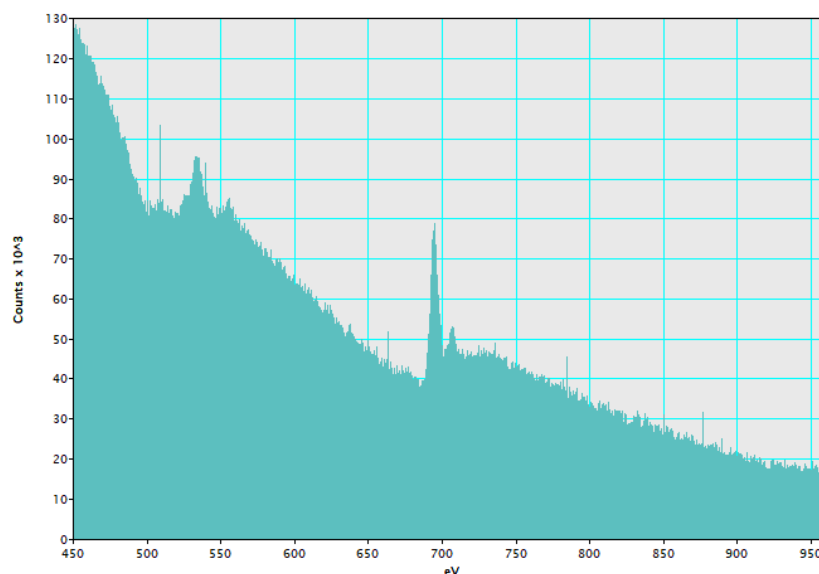


Figure 4.3 : Spectre EELS obtenu avec 6×10^9 impulsions de photoélectrons au délai -46 ps.

Les figures ci-dessous montrent l'évolution des pics O-K de l'oxygène et L_{2,3} du fer à différents délais entre la pompe et la sonde.

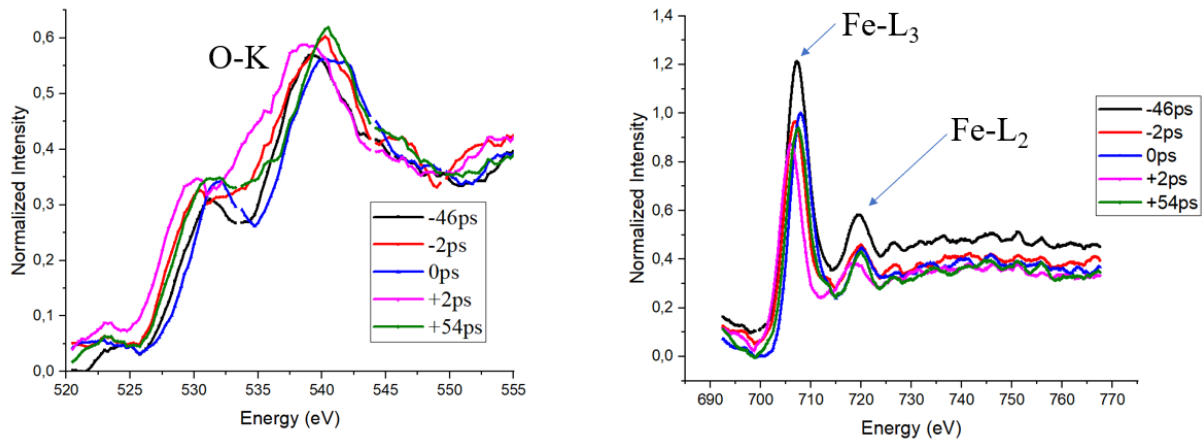


Figure 4.4 : Spectres normalisés du Fe₃O₄ à différents délais entre la pompe et la sonde avec un shift en énergie vertical. Le temps zéro correspond à l'instant où la pompe et sonde sont synchronisées. Les pics O-K de l'oxygène apparaissent entre 532 et 550 eV et sont présentés à gauche, et les pics L_{2,3} du Fe à entre 708 et 730 eV sont présentés à droite.

Ces courbes ne permettent pas de se prononcer quant à l'apparition et la disparition d'un épaulement sur les premiers pics O-K et L₃ du Fe₃O₄. Une analyse quantitative des aires des pics L_{2,3} du fer a été réalisée (l'erreur de mesure inférieure à 1%), les données sont présentées dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 4.1 : Tableau des rapports d'aires des pics L_{2,3} du fer dans le Fe₃O₄ en fonction du temps

Délais (ps)	A(L ₃) / A(L ₂)
-46	2.12
-3	2.11
-2	2.08
-1	2.12
0	2.18
1	2.13
2	2.2
3	2.1
54	2.14

Le tableau 4.1 indique que les rapports d'aires A(L₃)/A(L₂) varient faiblement, sans tendance claire autour du temps zéro. Aucun changement significatif dans l'état d'oxydation du fer ne peut donc être mis en évidence par ces mesures à l'échelle temporelle et énergétique des présentes mesures. Contrairement aux attentes où une excitation photonique induit des transitions de charges de Fe²⁺ vers Fe³⁺, suivies d'une relaxation phononique, l'apparition d'un épaulement sur les pics O-K et Fe-L₃ (caractéristique de γ-Fe₂O₃), et le rétrécissement du pic L₃ ne sont pas observés.

Deux hypothèses pourraient expliquer ces résultats : Soit la résolution temporelle de l'UTEM de Strasbourg de 3 ps, à l'échelle de temps caractéristique du transfert de charge Fe²⁺ → Fe³⁺

comprise entre 500 fs et 10 ps.^{9,10} Il est donc plausible que la transformation électronique ait eu lieu et soit déjà relâchée avant le recouvrement effectif de la sonde électronique et du pulse laser (donc possiblement trop lente pour observer ce phénomène). Soit la résolution énergétique (2.55 eV) constitue une limite importante, car la séparation énergétique entre les épaulements caractéristiques de Fe^{2+} et Fe^{3+} sur le bord L_3 du fer ou sur la pré-épaule du bord O-K est de l'ordre de 2–3 eV. Ces différences fines peuvent ainsi être partiellement masquées dans le bruit ou confondues avec la dispersion du ZLP. De plus, la nature réversible et ultrarapide de la photo-oxydation fait que le système peut déjà être revenu à l'équilibre au moment de l'acquisition du spectre.

Ces résultats n'invalident pas l'hypothèse d'un mécanisme photothermique basé sur le transfert de charges, mais soulignent la nécessité de meilleures résolutions pour capturer des états électroniques intermédiaires. Le mécanisme de transfert de chaleur des nanoparticules de Fe_3O_4 vers les coquilles SCO reste inexplicé dans ces études, mais oriente sur les calibrations expérimentales à respecter pour élucider ce mécanisme.

Références :

1. Baaziz, W. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 3795–3810 (2014).
2. Riedinger, A. *et al.* Subnanometer Local Temperature Probing and Remotely Controlled Drug Release Based on Azo-Functionalized Iron Oxide Nanoparticles. *Nano Lett* 13, 2399–2406 (2013).
3. Zhu, X. *et al.* Temperature-feedback upconversion nanocomposite for accurate photothermal therapy at facile temperature. *Nat Commun* 7, 10437 (2016).
4. Estelrich, J. & Busquets, M. A. Iron Oxide Nanoparticles in Photothermal Therapy. *Molecules* 23, 1567 (2018).
5. Hu, Y. *et al.* Photo-Thermal Switching of Individual Plasmonically Activated Spin Crossover Nanoparticle Imaged by Ultrafast Transmission Electron Microscopy. *Advanced Materials* 33, (2021).
6. van der Veen, R. M., Kwon, O.-H., Tissot, A., Hauser, A. & Zewail, A. H. Single-nanoparticle phase transitions visualized by four-dimensional electron microscopy. *Nat Chem* 5, 395–402 (2013).
7. Sartori, K. *et al.* A Detailed Investigation of the Onion Structure of Exchanged Coupled Magnetic Fe_{3-δ}O₄@CoFe₂O₄@Fe_{3-δ}O₄ Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 13, 16784–16800 (2021).
8. Pichon, B. P. *et al.* Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles. *Chemistry of Materials* 23, 2886–2900 (2011).
9. Anwar, M. I. *et al.* Ultrafast x-ray absorption near edge spectroscopy of Fe₃O₄ using a laboratory based femtosecond x-ray source. *Opt Express* 27, 6030 (2019).
10. Jauffred, L., Samadi, A., Klingberg, H., Bendix, P. M. & Oddershede, L. B. Plasmonic Heating of Nanostructures. *Chem Rev* 119, 8087–8130 (2019).
11. P. Kuiper, B. G. Searle, P. Rudolf, L. H. Tjeng, and C. T. Chen. X-ray magnetic dichroism of antiferromagnet Fe₃O₄ : The orientation of magnetic moments observed by Fe 2p x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1549 – Published 8 March, 1993.

Chapitre 5

Etude des transitions de phases dans le Ti_3O_5

Les travaux présentés dans le cadre de ce chapitre, ont été réalisés en collaboration avec le groupe de Maciej Lorenc et Philippe Rabiller (Université de Rennes) et le groupe de Laurentiu Stoleriu (Université de Iasi en Roumanie). Les échantillons de Ti_3O_5 nous ont été livrés par le groupe de Rennes et synthétisés par le groupe de S. Ohkoshi à l'Université de Tokyo, et H. Tokoro à l'Université de Tsukuba.

Le Ti_3O_5 est un matériau polymorphique présentant plusieurs phases cristallines, chacune caractérisée par des structures et propriétés distinctes. Les principales phases identifiées sont : α , β , λ , γ , δ avec des transitions entre elles déclenchées par des stimuli externes comme la température, la pression, ou une impulsion laser¹⁻⁶. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur les phases β , λ et les transitions entre elles. Ce matériau a suscité un intérêt croissant pour ses applications potentielles dans le stockage optique de données, le stockage thermique, la spintronique, et la catalyse⁷⁻¹⁴.

5.1 Description structurale

Le Ti_3O_5 possède trois phases stables à pression atmosphérique (α , β , λ). En particulier, il présente une bi-stabilité en deux phases, la phase β et la phase λ métastable à température ambiante où des impulsions laser peuvent être utilisées pour passer d'une phase à l'autre^{7,12,15}. La phase beta β est semiconductrice avec une conductivité $\sigma = 3 \times 10^{-2}$ S/cm et un gap de bande de 0,14 eV ; la phase lambda est métallique avec une conductivité $\sigma = 30$ S/cm^{5,7,16}. Cela en fait donc un système très intéressant à étudier, car possédant un potentiel important dans les domaines de l'électronique, du stockage d'énergie et des mémoires magnétiques et optiques, etc.)^{8,9,12,17} Ces deux phases cristallisent dans le même réseau monoclinique et ont le même groupe d'espace $C2/m$ mais avec des paramètres de réseau différents. La phase β a les paramètres de mailles suivants : $a = 9,765$, $b = 3,803$, $c = 9,439$, avec l'angle $\beta = 91,55^\circ$. Et la phase λ a les paramètres de mailles suivants : $a = 9,891$, $b = 3,840$, $c = 10,052$, avec l'angle $\beta = 90,56^\circ$ ^{1,2,4,5,18} Cela signifie qu'au cours de la transition entre les deux phases, on observe un changement de volume significatif de 6.4%, dû à la variation du paramètre cristallin c de ce même pourcentage, et la chaleur latente de cette transition est de 230 kJ/L^{-1} .¹⁰

La troisième phase est la phase α , stable à haute température et qui possède un groupe d'espace orthorhombique $Cmcm$.⁵ En chauffant un cristal initialement dans la phase β , la phase λ apparaît à 460 K via une transition de premier ordre. À l'inverse, au cours du refroidissement, la conversion $\lambda \rightarrow \beta$ se produit à une température légèrement inférieure à 440 K.^{5,7} A des températures plus élevées vers 500 K, la transition entre la phase λ et la phase α se produit, et elle est de second ordre^{5,7}. Ainsi, on peut schématiser les transitions entre les trois phases par

le diagramme de phase de la figure 5.1 (a), et comment évolue le paramètre c et l'angle monoclinique entre les phases β et λ en 5.1 (b), et (c).

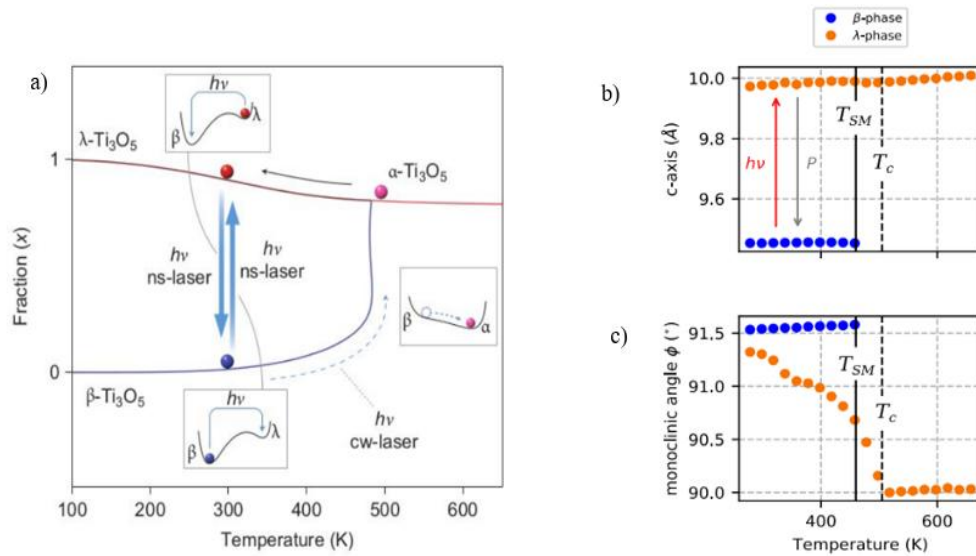


Figure 5.1 : a) Diagramme de transition de phase photoinduite et thermoinduite du Ti_3O_5 , b) évolution du paramètre cristallin c entre les deux phases β et λ , c) évolution de l'angle monoclinique entre fonction de la température entre les deux phases β et λ . Ces schémas ont été pris de la publication Ohkoshi et al. ^{7,16}

La figure (a) met en évidence les différentes voies par lesquelles on peut passer d'une phase à une autre, par changement de température, et par irradiation laser. Les figures (b) et (c) permettent de mettre en évidence l'évolution du paramètre de maille c et de l'angle monoclinique en fonction de la température entre les phases β et λ .

Ce travail porte principalement sur la transition entre la phase β et la phase λ .

Une différence notable entre ces deux phases, réside dans leur configuration électronique, en effet elles présentent des motifs structuraux locaux distincts autour des dimères $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$, tandis que les environnements structuraux locaux autour des atomes Ti_1 et Ti_2 sont quasiment similaires. Dans la phase β semiconductrice, les dimères $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$ partagent des électrons dans une bande en dessous du niveau de Fermi, alors que dans la phase λ métallique, il n'y a pas de gap électronique, et on a aussi une dissociation des dimères $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$. La transition entre les deux phases implique une réorganisation structurale par un processus de destruction des liaisons $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$ dans la phase β et reconstruction de nouvelles liaisons dans la phase λ .^{5,7,19,20} Les transitions entre ces deux phases peuvent être représentées comme le montre cette figure 5.2 ci-dessous :

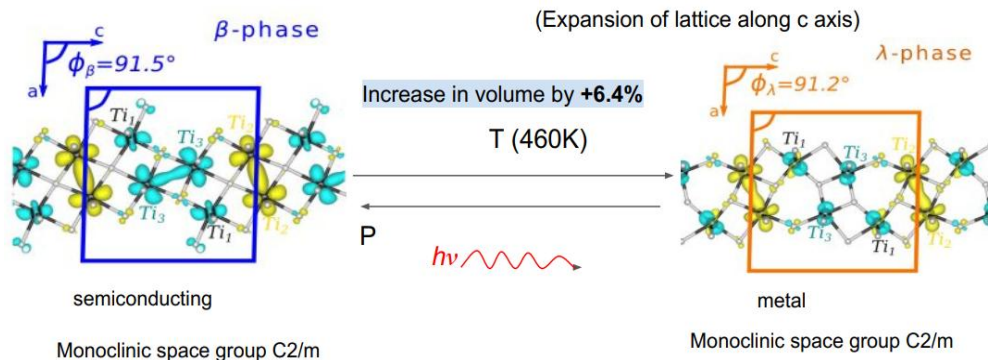


Figure 5.2 : Représentation de la structure cristalline autour des dimères $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$ entre les deux phases beta et lambda. Adapté de Mariette et al. ¹⁶

5.2 Quelques études précédentes réalisées sur le Ti_3O_5

Les recherches sur le Ti_3O_5 remontent au milieu du 20^e siècle, avec Asbrink et Magnéli (1957 et 1959) qui ont étudié sa structure cristalline,^{2,18} puis Iwasaki *et al.* (1969) qui ont menés des travaux identifiant ses divers polymorphes comme les phases α , β , λ , γ , δ , marquant le début de l'exploration de ses propriétés.¹ Les études des années 1960 et 1970, comme celles de Grey (1975), ont caractérisé les structures cristallines à l'aide de la diffraction des rayons X, fournissant une base pour comprendre ses phases.⁴ La transition β vers λ a été signalée pour la première fois dans les années 1990, avec Onoda (1998) notant qu'elle se produit à environ 460K, accompagnée d'une chaleur latente significative, indiquant une transition de premier ordre.⁵ L'intérêt a augmenté dans les années 2000 et 2010 avec la découverte des transitions photoinduites, comme rapporté par Ohkochi *et al.* (2010). Ils ont synthétisé des nanocristaux de λ - Ti_3O_5 via sol-gel en micelles inversées et démontré par des études DRX une transition $\lambda \leftrightarrow \beta$ photoréversible à température ambiante sous irradiation visible.⁷ Ils ont décrit cette transition en utilisant une analyse thermodynamique comme le passage d'un état métastable λ dans un minimum local, vers un état véritablement stable β . Et démontré que le sens de la transformation photoinduite par laser pouvait être contrôlé soit par la fluence de l'impulsion laser, soit par sa longueur d'onde. Plus tard, en 2015, Tokoro *et al.* ont déterminé la chaleur latente de la transformation β vers λ *i.e.*, 230 kJ.L^{-1} et présenté qu'il était possible d'obtenir la conversion λ vers β juste en appliquant une pression de 60 MPa à température ambiante, et le processus inverse est obtenu par chauffage, irradiation laser, et courant électrique.¹⁰

Afin de comprendre la cinétique de la transition $\beta \leftrightarrow \lambda$, Asahara *et al.* (2014) ont effectué une étude par spectroscopie de réflectivité diffuse résolue en temps sur des échelles temporelles femtosecondes à microsecondes. Ils ont observé l'apparition partielle de la phase λ en moins de 300 fs, et la génération instantanée des porteurs libres, suivi de leur disparition au bout de 20ns, et une disparition de la phase λ de 40% au bout de près 1 ps et complète au bout d'une centaine de μs pour retourner dans la phase β .²¹ Les limites ici sont la faible résolution spatiale masquant les variations individuelles et structurales lors de la transition, et l'étude sur une échelle de temps de la picoseconde qui ne permet que de suivre l'excitation non thermique (excitations électroniques et ondes de contrainte), la plus rapide. La même année, dans une perspective similaire, A. Ould-Hamouda *et al.* ont réalisé des mesures de réflectivité résolue en temps single-shot de la transition de phase photoréversible induites par des impulsions laser visibles de l'ordre de la nanoseconde à la milliseconde dans des flocons de nanoparticules de Ti_3O_5 à température ambiante, révélées par spectroscopie Raman. Ils ont observé la transition de phase β vers λ en moins de 20 ns, et la transition λ vers β en 900 ns, et proposé un mécanisme décrivant la cinétique de cette réaction, le processus de transition étant identifié comme thermique.¹⁴ Ici encore, la spectroscopie Raman utilisée pour suivre le changement de phase ne donnait pas la possibilité de suivre le changement effectif de la structure cristalline et le comportement individuel de nanocristaux à l'échelle atomique.

En 2017, Tasca *et al.* se sont intéressés à montrer comment les transitions de phase photoinduites dans les nanoparticules de Ti_3O_5 se manifestent structurellement, et ont déterminé quelles sont les échelles temporelles de ces transformations, ceci en utilisant la diffraction des rayons-X résolu en temps (TR-XRD) pour observer les changements cristallographiques en temps réel, et comparer ces résultats aux mesures de réflectivité optique diffuse résolue en temps qu'ils ont effectué sur les mêmes matériaux. Ils ont obtenu une valeur de temps de

transition β vers λ inférieure à 10 μs (limitée par la résolution temporelle de l'expérience), suivi d'une relaxation complète supérieure à 100 μs .²² Aucune conclusion sur la nature thermique ou non de la transition n'a été tirée. Ici la faible résolution temporelle, de l'ordre de la nanoseconde, limite la précision des dynamiques ultrarapides. Plus tard en 2021, Mariette *et al.* toujours par diffraction-X résolue en temps avec des impulsions femtosecondes, ont repris la problématique des dynamiques sous-jacentes qui mènent à des changements structuraux stables à l'échelle macroscopique. Ils ont pu démontrer que la transition Semi-conducteur (S) (pour signifier la phase β) vers Métal (M) (pour λ) dans le Ti_3O_5 est pilotée par des ondes de contraintes acoustiques lancées par des précurseurs électroniques. Ils montrent qu'à un temps inférieur à 500 fs, il y a une déformation intra-cellulaire autour des dimères $\text{Ti}_3\text{-Ti}_3$ sans changement de volume macroscopique, suivi d'un élargissement des pics de Bragg entre 1 et 20 ps corrélée à la propagation d'un front acoustique se propageant à la vitesse du son (6.5 km/s obtenu par leur modèle élastique), de la surface vers l'intérieur du cristal, conduisant à une augmentation de volume macroscopique de près de 2.5% ; ce processus est non thermique. Puis à des temps plus longs (>100 ns), la totalité de l'échantillon transitionne par diffusion thermique.¹⁶ Ces études ont grandement contribué à la compréhension des mécanismes sous-jacents de la transition β vers λ , mais il faut noter qu'elles sont moyennées sur de nombreux petits cristaux d'orientation arbitraires (impossibilité de quantifier le rôle anisotrope de l'axe c), ce qui ne répond pas à la compréhension du mécanisme dans les cristaux individuels de tailles submicroniques.

Plusieurs études théoriques et computationnelles ont également été réalisées pour décrire les transitions de phase dans le Ti_3O_5 et les propriétés de ses phases^{19,23-25}. Les études de Liu *et al.*¹⁹ ont été particulièrement intéressantes car elles ont démontré que la transformation de phase de β vers λ se faisait couche par couche. Initiée par une nucléation bidimensionnelle (2D) dans le plan ab, suivi d'une propagation vers les couches voisines. Et pour surmonter la barrière énergétique, la transformation passait par des phases métastables intermédiaires $\beta\beta\lambda$ et $\beta\lambda\lambda$ réduisant par trois la barrière énergétique avec l'augmentation du pourcentage de λ , justifiant ainsi pourquoi le processus de transformation de phase se passe à une échelle de temps rapide ~ 1 ns, malgré qu'elle se fasse par destruction reconstruction.

En 2023, Hatanaka *et al.* ont réalisé la première étude en microscopie électronique ultrarapide de la transformation de phase de β vers λ dans le Ti_3O_5 réalisée sur une lame FIB.²⁶ Ils ont utilisé des laser de fréquence 25 kHz ($T = 4 \mu\text{s}$) de durée d'impulsion 4 ps, et de longueur d'onde 400 nm et 800 nm. Ils ont évalué la transformation de phase par l'apparition sur le même cliché des réflexions de diffraction correspondant à la phase λ et l'augmentation de leur intensité. Ils ont montré que la durée de la transformation de phase de β vers λ est un peu moins de 20 ps et que la transformation de phase ne dépendait pas de la taille la particule, et qu'elle n'est pas d'origine thermique. Notons qu'ils montrent juste la formation partielle de la phase λ , sans toutefois déterminer avec précision l'instant où tout le cristal ou du moins dans sa majorité s'y trouve. L'utilisation d'un laser femtoseconde à un taux de répétition de 25 kHz et d'une longueur d'onde de 800 nm ne leurs permirent pas de créer une excitation purement thermique comme ça aurait été le cas avec une longueur d'onde de 1064 nm par exemple, nécessaire pour les processus plus lents comme la diffusion atomique dans le réseau conduisant au changement de volume au cours de la transformation.

Comme on peut voir à travers tout ce qui précède, de nombreuses études ont déjà été réalisées sur les transitions de phase entre les phases β et λ . Les approches optiques furent limitées par leur résolution spatiale (moyennage sur une grande population de cristallites), passant ainsi « à

côté » des informations sur le comportement individuel des cristaux. Pour celle ayant utilisée la microscopie électronique ultrarapide, elle est limitée pour expliquer la dynamique complète de ces transitions. Dans ce qui suit, grâce à la microscopie électronique en transmission ultrarapide (UTEM) en utilisant des impulsions laser ns (offrant un chauffage plus important des nanoparticules), et en combinant la diffraction électronique et l'imagerie TEM, nous avons accès à une résolution spatio-temporelle nm et ns, permettant des études détaillées des transformations de phase au sein de cristaux individuels de taille sub-micrométrique, et des lames FIB de Ti_3O_5 . Ainsi nous pouvons observer en temps réel les dynamiques dans l'espace réel et réciproque, en se concentrant notamment sur les transitions de phase irréversibles et réversibles telles que l'expansion de volume lors de la transition de β à λ .

5.3 Etude de la transformation de phase de la phase β à la phase λ dans les nanocristaux de Ti_3O_5

Dans cette section, nous présentons deux séries d'expériences sur les transformations thermiques, notamment sur les transitions de phase irréversibles et réversibles des cristaux de Ti_3O_5 suite à une excitation laser ns.

La synthèse du Ti_3O_5 est un facteur clé pour contrôler ses phases cristallines, sa morphologie, et ses propriétés physiques. Les échantillons utilisés dans le cadre des travaux présentés ici sont synthétisés par nos collaborateurs à Tsukuba,⁷ par broyage à billes de la poudre de λ - Ti_3O_5 , pour obtenir une poudre se rapprochant de 100% de β - Ti_3O_5 de taille comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres. Cette poudre est de couleur noire (figure 5.3).

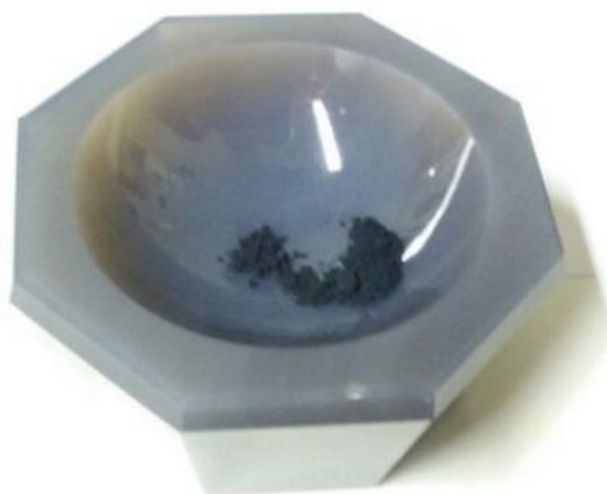


Figure 5.3 : Poudre de nanocristaux broyées (ball-milled) de Ti_3O_5 .

Les lames FIB de Ti_3O_5 quant à elles ont été obtenues par coupe FIB pour extraire des lamelles monocristallines de dimensions approximatives $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ dans des monocristaux de β - Ti_3O_5 de grande perfection cristalline. Leur orientation durant la coupe a été choisie de sorte que l'axe c se trouve dans le plan de lamelle, pour être perpendiculaire à la direction d'observation. Ainsi les lamelles obtenues ne présentaient pas de défauts notables comme des joints de grains. Elles ont été extraites de sorte à avoir différentes épaisseurs par pallier variant entre 300nm et 50 nm comme le montre la figure 5.4 ci-dessous.

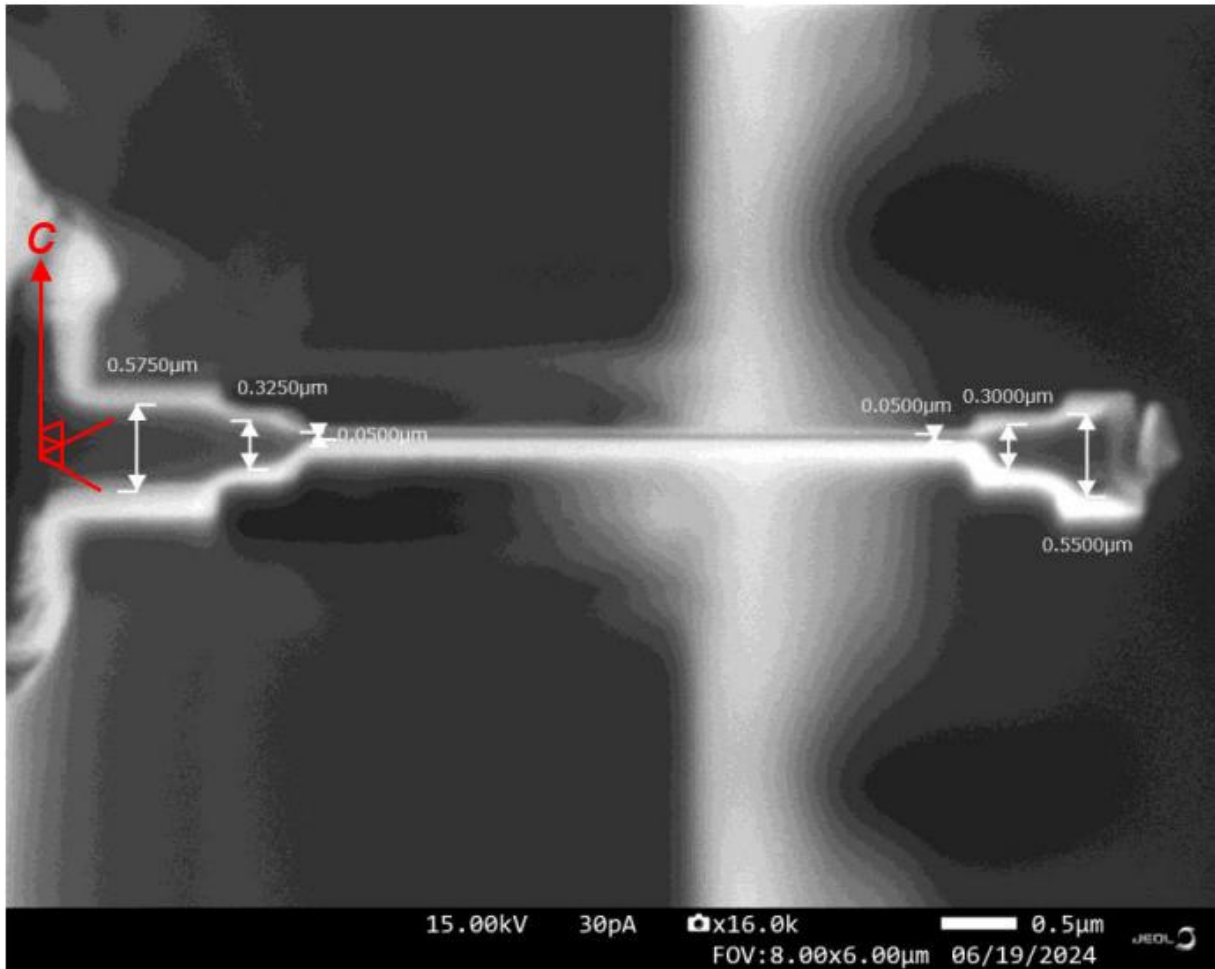


Figure 5.4 : Image MEB (Microscopie électronique à balayage) de la lame FIB de Ti_3O_5 , prise au-dessus d la grille MEB contenant l'échantillon. (Image MEB fournie par H. Tokoro)

Pour l'observation dans le TEM, la lamelle est fixée à une grille et le tout est maintenu par un support comme présenté à la figure 5.5 ci-dessous.

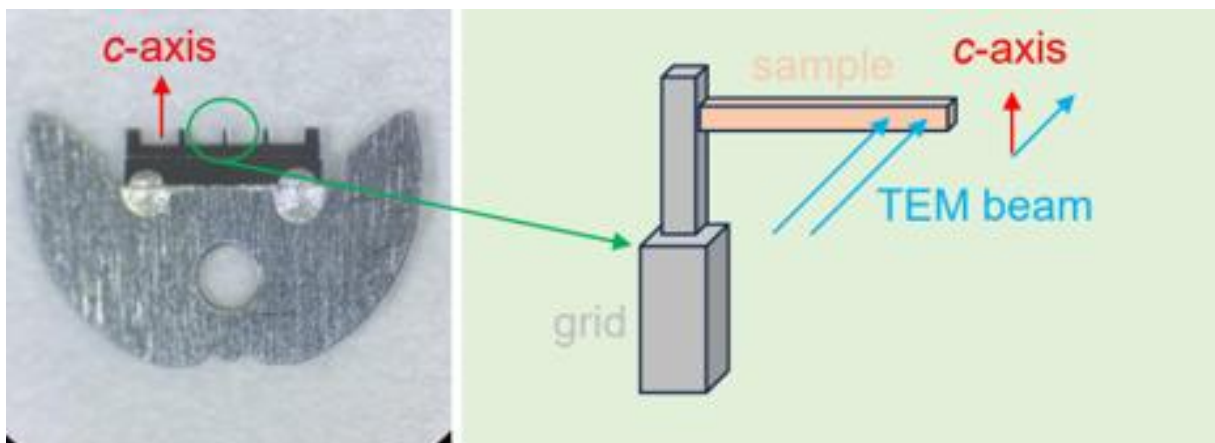


Figure 5.5 : Image de la disposition de la lamelle FIB de Ti_3O_5 sur un support le tout maintenu par la grille TEM. La lamelle est placée de sorte, que son axe c soit perpendiculaire au faisceau d'électron. (Images fournies par H. Tokoro)

Comme rapporté dans les précédentes études, la transformation de phase entre la phase β et la phase λ en fonction des conditions d'irradiation laser peut être irréversible ou réversible.^{5,7} Pour une excitation avec le laser, en fonction de la puissance, il peut se produire une transformation permanente si la puissance est supérieure à un certain seuil, ou une transformation réversible de la phase β vers la phase λ qui retombe dans la phase β après libération de l'énergie reçue. Ce mécanisme n'est pas encore bien compris, mais un modèle cinétique illustratif est présenté à la figure 5.6 ci-dessous, la flèche orange représente la transformation irréversible, et les flèches bleues représentent la transformation réversible avec un plus faible transfert d'énergie. Les deux zones bleu clair et grise indiquent les deux phases β et λ .

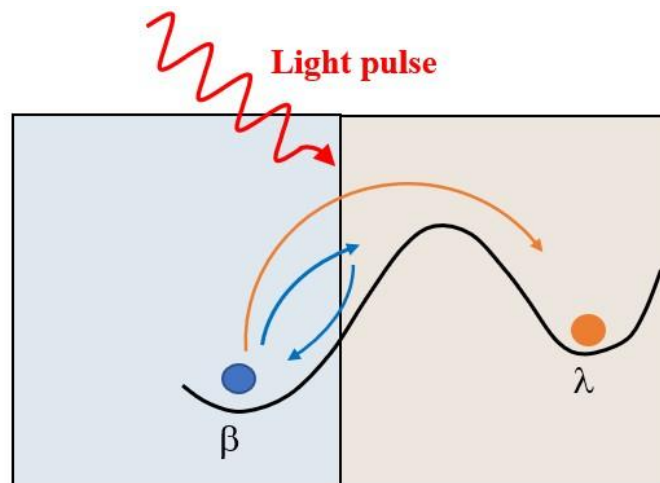


Figure 5.6 : Mécanisme de transformation de phase en fonction de la fluence du laser.

5.3.1 Condition expérimentales

Les nanocristaux broyés (ball-milled) de Ti_3O_5 de départ que nous avons étudié avaient des tailles variant de quelques centaines de nanomètres à un micromètre. Notre échantillon, la poudre de Ti_3O_5 reçue de nos collaborateurs a été dissoute dans de l'éthanol, et passée pendant 30 s au bain à ultrason, puis dispersée sur des grilles de carbone pour les observations et les études dans notre microscope électronique.

Comme présenté à la section précédente, lors de la transformation de phase β à la phase λ les paramètres de mailles ne changent considérablement que suivant la direction c (6.4 %), créant ainsi une anisotropie de contrainte associée à la transition de phase. Ainsi l'un des défis majeur lors des expériences est de pouvoir trouver un cristal dont l'axe de zone (la direction du faisceau) est quasiment perpendiculaire à l'axe c du cristal pour qu'on puisse voir ces changements au cours de la transformation de phase. Les études réalisées ont été faites en imagerie et en diffraction.

Pour réaliser la diffraction, durant les expériences, un porte-échantillon à double inclinaison a été utilisé. À chaque fois, un cristal de Ti_3O_5 est sélectionné, et aligné dans un axe de zone à faible indice avec le faisceau d'électrons, pour faciliter l'analyse des clichés de diffraction. Après indexation du cliché de diffraction de la particule de départ, une vérification pour

s'assurer que la particule est bien initialement dans la phase β est effectuée, et qu'elle est convenablement orientée comme expliqué précédemment.

Dans la pratique, la détermination sans ambiguïté des phases β et λ du Ti_3O_5 est difficile avec des clichés de diffraction électronique d'un seul nanocristal, car elles ont le même groupe d'espace monoclinique $C2/m$ et des paramètres de réseau légèrement différents. Pour solutionner ce problème, nos collaborateurs de Rennes qui nous fournissent ces échantillons ont développé un programme Matlab pour l'indexation des clichés de diffraction. Les détails sur son utilisation sont présentés au chapitre 2.

Une des difficultés majeures de ce travail fut la sensibilité du Ti_3O_5 au faisceau électronique. Au-delà d'une dose de 10^3 électrons/Å² les cristaux sont désactivés, c'est-à-dire ne transitionnent plus. Il a donc fallu déployer des efforts importants pour minimiser la dose d'électrons autant que possible (conditions d'illumination adaptées, moins de $10^2/\text{Å}^2$, durées d'exposition à faisceaux d'électrons continus minimisées, moins de 5 minutes, etc.), autant de contraintes expérimentales compliquant singulièrement du cristal adhoc (taille, orientation, phase, intensité du signal en diffraction...).

5.3.2 Transformation irréversible de phases bêta (β) et lambda (λ) sous impulsions laser de nanosecondes

Pour provoquer la transformation de phase entre β et λ , une excitation laser a été utilisée. L'échelle de temps de transformation de phase entre β et λ étant de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes,¹⁹ des lasers à impulsions nanosecondes ont été utilisés à température ambiante (sans chauffage supplémentaire de l'échantillon) : impulsions de durée 7 ns, et de longueur d'onde 532 nm et 1064 nm pour déclencher la transformation irréversible $\beta \rightarrow \lambda$.

Ces expériences ont été réalisées avec un faisceau d'électrons continu : le microscope électronique était dans son mode conventionnel.

Les résultats de cette partie ont été publiés en 2024,²⁷ en complément des premières études réalisées par l'ancien doctorant de l'équipe Yaowei Hu et disponibles dans sa thèse.²⁸

- Les études réalisées avec le laser 1064 nm

Nous avons d'abord essayé d'obtenir la transformation de la phase β vers la phase λ avec une seule impulsion laser, pour cela nous avons commencé à de basses puissances de moins d'une dizaine de millijoules/cm², mais rien ne s'est produit. Ce n'est qu'autour d'une valeur de puissance de 15 mJ/cm² que s'est produit la transformation irréversible $\beta \rightarrow \lambda$, marquée par un changement remarquable de positions des réflexions de diffraction, et une modification de la taille de la particule en imagerie.

Dans les deux exemples ci-dessous, l'expansion du cristal de la transformation se traduit par une augmentation de la taille de la particule en imagerie, et une contraction des distances entre les réflexions en diffraction.

Pour vérifier à chaque fois la phase dans laquelle se trouve le cristal nous avons utilisé le programme de nos collaborateurs pour obtenir les clichés de diffraction simulés nous rapportant toutes les informations sur chaque cliché, ce qui nous a permis de clairement identifier le changement de phase, en plus des élongations directement mesurables sur les clichés de diffraction.

Les images et clichés de diffraction à aire sectionnée (SAED) (diaphragme sélecteur de diamètre 10 μm) du premier exemple rapporté à la figure 5.7 montrent une transformation irréversible de la phase β vers la phase λ sous une unique impulsion laser nanoseconde de puissance de 15 mJ/cm^2 .

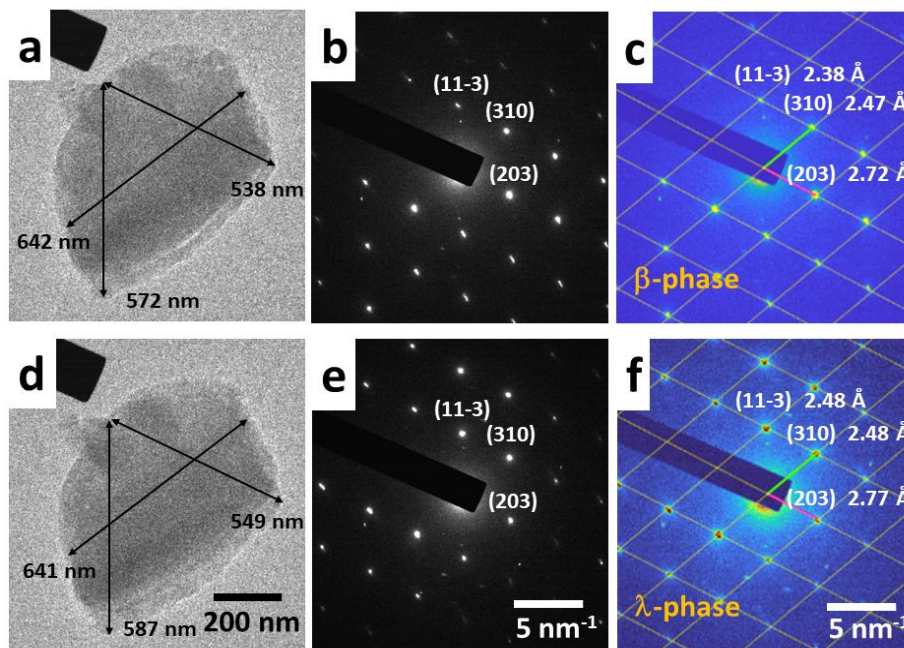


Figure 5.7 : Transformation irréversible de phase d'un cristal de Ti_3O_5 sous une impulsion laser unique. Images (a, d) et leurs motifs de diffraction respectifs (b, e) réels, et motifs de diffraction simulés (c, f) avant et après l'impulsion laser. En (a, b, c) on est en phase β avant l'impulsion, et en (d, e, f) on est en phase λ après la transformation sous une impulsion laser de 7 ns à 15 mJ/cm^2 et 1064 nm.²⁷

Notons que les mêmes directions pour les analyses ont été choisies en diffraction et en imagerie, et l'axe de zone est $[\bar{3}92]$. Les images c et f montrent une superposition du cliché de diffraction expérimental et de la grille modèle du réseau réciproque de la phase considérée. Le bon accord entre la grille théorique et les pics de diffraction expérimentaux permet de valider l'identification structurale pour chaque phase.

Les analyses de ces images et clichés de diffraction sont rapportées dans le Tableau 5.1 ci-dessous.

Ces analyses sont conformes aux valeurs attendues : au cours de la transformation, une expansion de 6,4 % se produit dans la direction c, mais seulement de 1 % dans les directions a et b. Ainsi dans une direction (hk0), on ne devrait presque pas mesurer de changements de taille sinon très modestes, cela correspond bien à ce qui est observé en diffraction pour la direction (310) ainsi qu'en imagerie. Dans les deux autres directions mesurées (203) et (11-3), les valeurs

expérimentales sont en bon accord avec les données des mesures par rayons X sur des échantillons polycristallins.^{4,17}

Tableau 5.1 : Analyse des motifs de diffraction et des images montrées à la figure 5.5, l'erreur des mesures est 0.25%.²⁷

Paramètres de maille en Å (Entre parenthèses : valeurs provenant de la diffraction X-ray) ^{4,17}	Beta (β) Å	Lambda (λ) Å	% changements
(310)	2.47 (2.47)	2.48 (2.47)	$\pm 0\%$ ($\pm 0\%$)
(203)	2.72 (2.68)	2.77 (2.72)	+1.8% (+1.5%)
(11 $\bar{3}$)	2.38 (2.34)	2.48 (2.43)	+4.2% (+3.8%)
Tailles de la particule en nm			
(310)	642	641	$\pm 0\%$
(203)	538	549	+2%
(11 $\bar{3}$)	572	587	+2.6%

Un autre exemple de transformation induit par laser, est présenté à la figure 5.8 ci-dessous, les images et clichés de diffraction ont été pris suivant l'axe de zone [3 $\bar{3}2$].

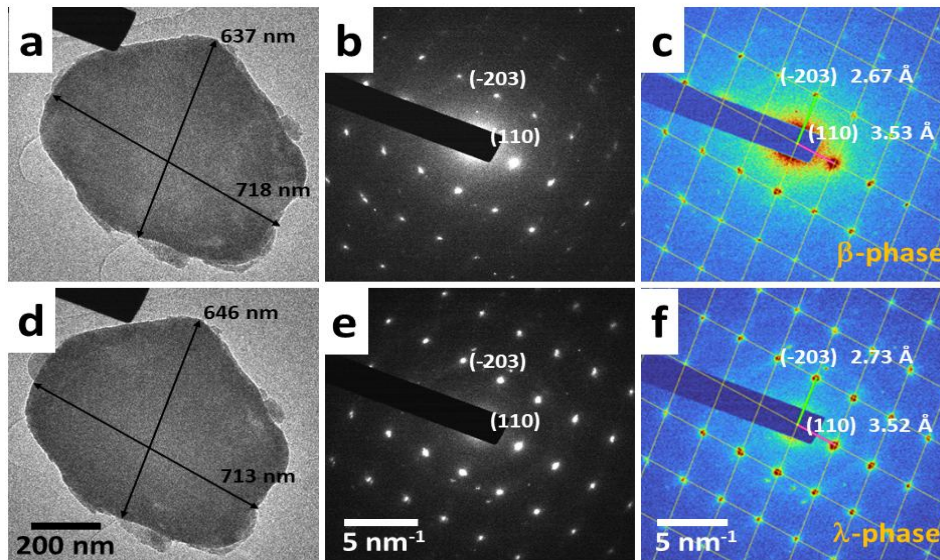


Figure 5.8 : Transformation irréversible de phase d'un cristal de Ti_3O_5 sous une impulsion laser unique. Images (a, d) et leurs motifs de diffraction respectifs (b, e) réels, et motifs de diffraction simulés (c, f) avant et après l'impulsion laser. En (a, b, c) on est en phase β avant l'impulsion, et en (d, e, f) on est en phase λ après la transformation sous une impulsion laser de 7 ns à 15 mJ/cm² et 1064 nm.²⁷

Les analyses de ces mesures sont également rapportées dans le tableau 5.2 ci-dessous, et les mêmes directions ont été choisies en imagerie et en diffraction.

Tableau 5.2 : Analyse des motifs de diffraction et des images montrées à la figure 5.8, l'erreur des mesures est 0.25%.²⁷

Paramètres de maille en Å (Entre parenthèses : valeurs provenant de la diffraction X-ray ^{4,17})	Beta (β) Å	Lambda (λ) Å	% changements
(110)	3.53 (3.54)	2.52 (3.54)	±0% (±0%)
($\bar{2}$ 03)	2.67 (2.68)	2.73 (2.72)	+2.2% (+1.5%)
Tailles de la particule en nm			
(110)	718	713	-0.7%
($\bar{2}$ 03)	637	646	+1.4%

Les résultats de ces analyses sont semblables à ce qui a été obtenu dans le premier exemple, confirmant ainsi la reproductivité de nos mesures avec un laser de 1064 nm. La durée des impulsions laser de 7 ns conduit à un chauffage plus uniforme des cristaux comparée à la réponse thermoélastique impulsive et optique d'un système lorsque des impulsions laser sub-picosecondes sont utilisées comme dans certaines études.^{16,21}

On observe que la transformation induite par laser de la phase β à la phase λ est directe. On peut également noter que certains défauts cristallographiques (vus comme des taches doubles ou supplémentaires en diffraction) ont disparu lors de la transformation. Il semble que les impulsions laser ont fourni suffisamment d'énergie (bien que dans un délai de 7 ns) pour chauffer le cristal à des températures suffisamment élevées pour surmonter la barrière cinétique de la transformation de phase irréversible. Et un recuit associé des défauts peut également avoir eu lieu, vu leur apparente disparition de certains d'eux.

Nous n'avons pas pu obtenir la transformation inverse λ → β, elle n'a pas été observée même avec des impulsions laser répétées, de même qu'à des puissances plus élevées. Au-dessus de 20-30 mJ/cm² à 1064 nm, le cristal a commencé à se désintégrer.

- Estimation de la température de chauffage de nos cristaux

Pour un cristal typique d'un diamètre de 800 nm, l'épaisseur moyenne est d'à peu près e = 400 nm, en considérant nos cristaux presque de forme sphérique, car ce sont des bulk, donc 3D. L'absorption d'une impulsion de longueur d'onde 1064 nm pour le Ti₃O₅ à une épaisseur de 400nm est presque de 82 %.²⁹ Ce qui semble également raisonnable compte tenu de la couleur noire de la poudre broyée utilisée dans cette étude, et du fait que le chauffage par le faisceau d'électrons dans des conditions de faible dose est négligeable par rapport au chauffage laser.

L'énergie laser par unité de surface est définie par Q l'énergie, et S la surface soit :

$$\frac{Q}{S} = 15 \text{ mJ/cm}^2 = 150 \text{ J/m}^2$$

L'absorption effective par le nanocristal de Ti₃O₅ est estimée à 82 % de cette énergie, soit :

$$0.82 * \frac{Q}{S} = 123 \text{ J/m}^2$$

Partant des propriétés du cristal de Ti_3O_5 , de chaleur spécifique $C = 7.1 * 10^2 J/K kg$,¹⁵ et de masse volumique $\rho = 4500 kg/m^3$, la chaleur effective reçue, peut être écrite comme :

$$Q_1 = Cm\Delta t$$

$$\text{Avec } Q_1 = 0.82 * \frac{Q}{S}$$

$$\Delta t = \left(0.82 * \frac{Q}{S}\right) * (C\rho e)^{-1}$$

Avec e qui est l'épaisseur, et vaut $e = 400 \text{ nm}$, il vient que : $\Delta t = 96 \text{ K}$

En considérant différentes épaisseurs comme $e = 300 \text{ nm}$, on obtient $\Delta T = 122 \text{ K}$ et pour $e = 500 \text{ nm}$, on a $\Delta T = 84 \text{ K}$, ce qui nous permet de dire que l'élévation de la température varie peu avec l'épaisseur de l'échantillon.

Cette élévation de la température de 96 K correspond aux attentes, car la phase λ apparaît autour de 460 K , partant de la température ambiante 300 K , et en ajoutant ces valeurs d'élévation de température, on se rapproche de la température de transition. Les cristaux moins épais vont chauffer totalement, et les plus épais chaufferont principalement en surface.

Il est important de mentionner que ces estimations de températures sont approximatives, car le laser ayant un profil gaussien (imparfait en raison des imperfections du système optique), sa puissance est plus élevée en son centre. ; aussi, les pertes dues à la réflexion de la surface de l'échantillon demeurent difficiles à quantifier.

- Les études réalisées avec le laser 532 nm

Cette étude, a été faite avec un laser de 532 nm de longueur d'onde. Au début de l'expérience, la particule de départ était bien en phase β , puis sur excitation laser envoyant à chaque fois une seule impulsion laser, aucun changement n'a été observé jusqu'à une énergie laser de $10.2 \mu\text{J}$ (32.5 mJ/cm^2). Puis à $11.5 \mu\text{J}$ (36.6 mJ/cm^2), la structure a changé comme le montre le cliché de diffraction de la figure 5.9 ci-dessous. Ensuite, progressivement en augmentant la puissance, la particule a complètement changé de structure et s'est aussi amorphisée. Les indexations ont été réalisées à chaque fois avec le programme Matlab des collaborateurs de Rennes (méthodologie présentée au chapitre 2), et aucun changement de phase n'a été trouvé. De même il n'y avait pas de changement des paramètres de maille. Ces expériences ont été répétées sous diverses conditions, mais les résultats furent chaque fois quasiment les mêmes.

Il a déjà été rapporté dans la littérature que la transformation de la phase β vers la phase λ , ne se produisait pas à 400 nm , proche du 532 nm utilisé dans cette expérience,²⁶ l'énergie contenue dans le photon de longueur d'onde 532 nm étant probablement trop proche de la limite d'endommagement du cristal.

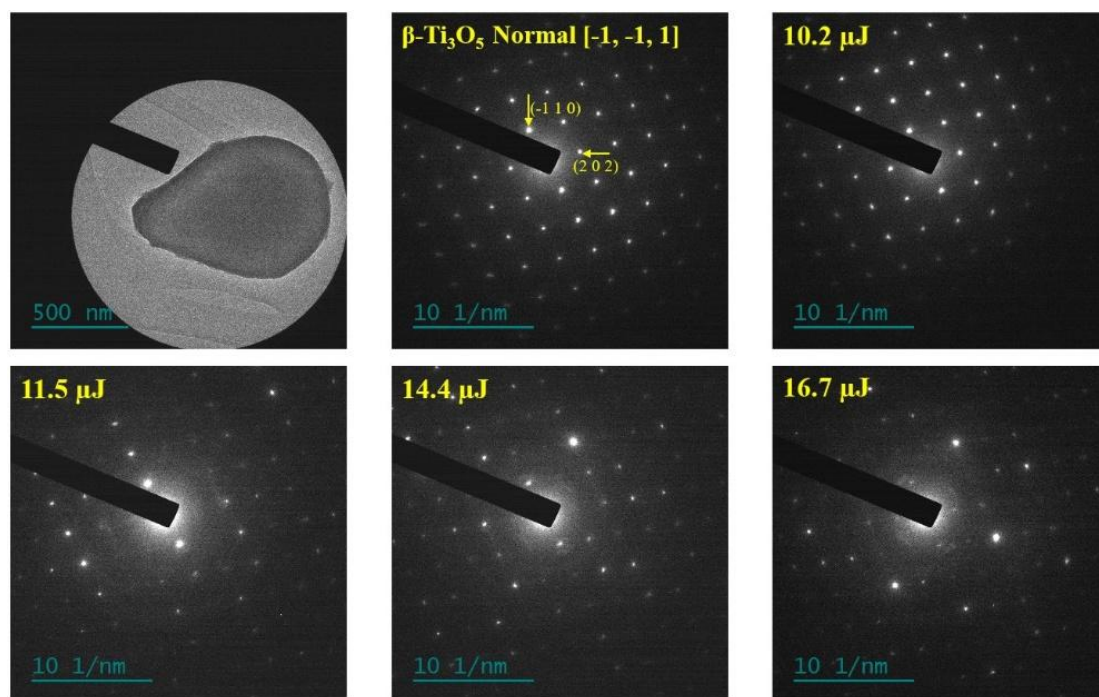


Figure 5.9 : Evolution du cliché de diffraction du cristal présenté sur la première image sous différentes fluences laser de longueur d'onde 532 nm.

5.3.3 Etudes de la transformation de phase réversible de la phase bêta (β) à la phase lambda (λ) sous impulsions laser de nanosecondes

Dans cette série d'expériences, deux lasers pulsés ont été utilisés. Un laser pompe IR de caractéristiques : 7 ns pour la durée d'une impulsion, 20 Hz pour sa fréquence et 1064 nm pour sa longueur d'onde qui est utilisé pour exciter l'échantillon. Le laser UV sonde présente des caractéristiques similaires : 7 ns pour la durée d'une impulsion, 20 Hz de fréquence et 213 nm de longueur d'onde. Ce dernier génère les impulsions d'électrons par effet photoélectrique sur la photocathode. Les deux lasers sont synchronisés par un générateur de délai électronique. Nous travaillons ici en mode stroboscopique, puisque la transition étudiée $\beta \rightarrow \lambda$ est réversible. Cette réversibilité est obtenue lorsque la puissance de l'excitation laser est en dessous du seuil de la puissance nécessaire pour la transformation irréversible. Aussi, travailler en mode stroboscopique permet d'améliorer la résolution et le rapport signal/bruit puisqu'il devient alors possible d'intégrer le signal sur un grand nombre de cycles pompe-sonde.

Au tout début d'une expérience, les nanocristaux broyés (ball-milled) de Ti_3O_5 sont déposés sur une grille TEM qui est placée dans une platine à échantillon double inclinaison par rapport au faisceau d'électron (facilitant l'alignement du cristal). Puis, un nanocristal de Ti_3O_5 est sélectionné à travers le microscope, et son cliché de diffraction correspondant dans l'axe de zone de faible indice est trouvé, puis indexé pour vérifier d'être bien initialement dans la phase beta. C'est après ces étapes que débute les expériences en mode pompe-sonde (impulsion laser pour l'excitation de l'échantillon, et impulsion de photoélectrons pour la sonde). Les clichés de diffraction en mode conventionnel ont été pris avec une densité de courant de faisceau d'électrons de l'ordre de 1 mA/cm² sur l'échantillon pour éviter de les désactiver (comme expliqué dans le protocole expérimental) avant le début des expériences pompe-sonde.

- Première étude

Dans cette première étude, un nanocrystal de Ti_3O_5 est sélectionné comme le montre la figure 5.10 ci-dessous, et son cliché de diffraction déterminé, puis avec le programme Matlab des collaborateurs, la bonne orientation du nanocrystal (qu'un vecteur de base montre une composante importante suivant l'axe c) ainsi la phase initiale (β) est vérifiée.

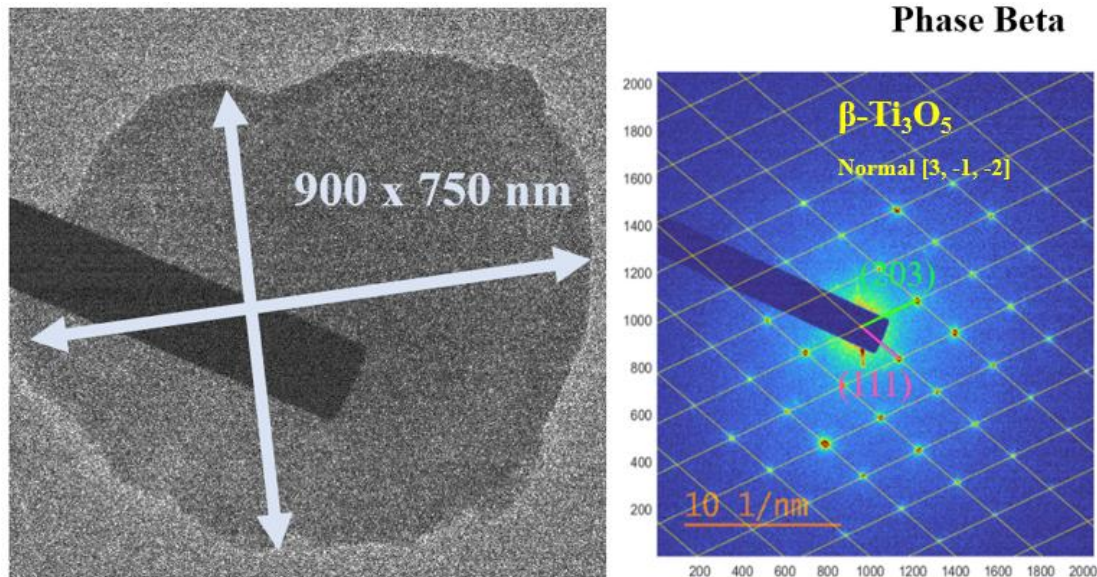


Figure 5.10 : Image du cristal original non irradié par le laser et prise avec un faisceau d'électrons continu, avec sa figure son cliché de diffraction superposée à celui simulée. Le programme confirme qu'il s'agit bien de la phase beta (β). avec les vecteurs de bases (203) en vert et (111) en violet.

Après cette étape de vérification de phase, les expériences en mode pompe-sonde ont été lancées dans les conditions suivantes : accumulation de 7200 impulsions électroniques pour former un cliché de diffraction (6 min), l'énergie laser de la pompe était réglée à $1,4 \text{ mJ/cm}^2$ (en dessous de celle du seuil de transformation irréversible) avec le laser IR à 1064 nm de longueur d'onde à un taux de répétition de 20 Hz.

Des impulsions laser IR sont envoyées sur les particules et des acquisitions de clichés de diffraction sont réalisées à différents retards entre la pompe et la sonde. Dans le cas d'espèces, partant d'un délai négatif, des clichés à des retards croissants ont été enregistrés, en progressant par pas de 10 ns de sorte de scanner au plus près la transformation de phase. La figure 5.11 ci-dessous rapporte quelques clichés pour quelques retards pour illustrer l'évolution de la position des réflexions en fonction du temps.

Sur cette figure 5.11, on voit des changements significatifs en fonction du délai, qui peuvent être analysés et quantifiés pour mieux comprendre ce qui se passe. Notons que les changements suivant la direction [111] sont trop faibles pour être détectés avec précision, contrairement à la direction [203], car on s'attend à une expansion de 0.6% suivant le plan (111), et de 4.3% suivant le plan (203), avec une erreur de 0.25%.

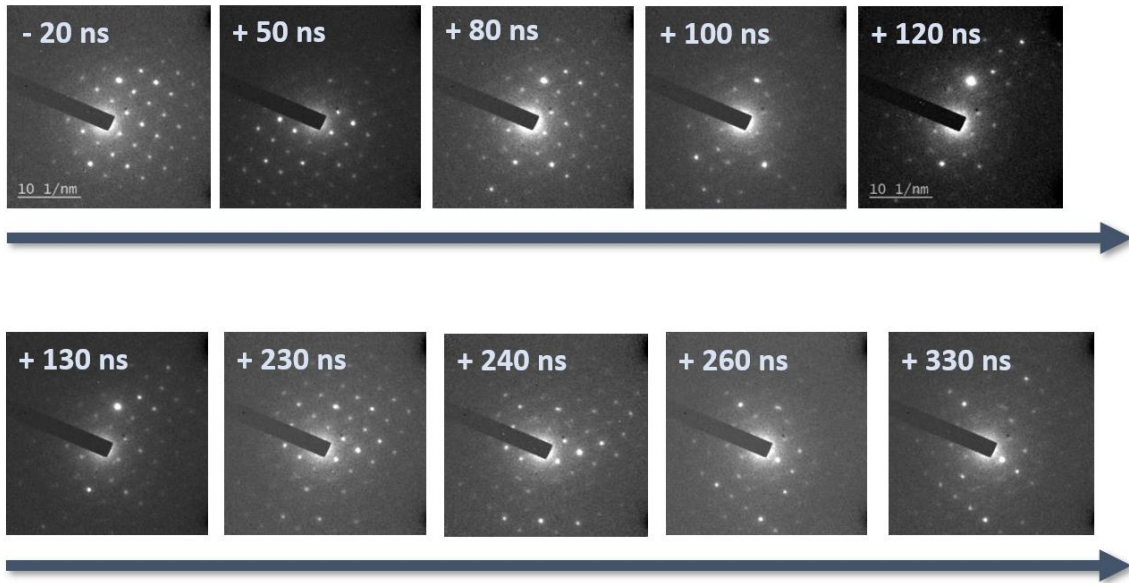


Figure 5.11 : Clichés de diffraction à différents délais après une impulsion laser IR (1064 nm, 7 ns, 20 Hz, 1,4 mJ / cm²).

Sur la figure 5.12, nous avons représenté l'évolution de ces deux directions [203] et [111] par rapport à celles du cliché de diffraction à délai négatif (pris comme l'instant où le faisceau d'électrons arrive avant l'excitation laser) pour rendre compte de la dynamique d'expansion dans les nanocristaux de Ti₃O₅. Nous avons confiance en la robustesse des données ayant permis de tracer cette courbe car elle est obtenue à partir de plus de 50 clichés de diffraction.

Chaque point du graphique correspond à un cliché de diffraction obtenu en accumulant 7200 impulsions électroniques. L'espaceur des pas de temps au-delà de 600 ns s'explique par une dégradation progressive du nanocristal qui a sonné la fin de cette expérience. Cette dégradation est causée par le faisceau d'électrons. Ce qui n'a pas permis d'aller au-delà du délai 900 ns.

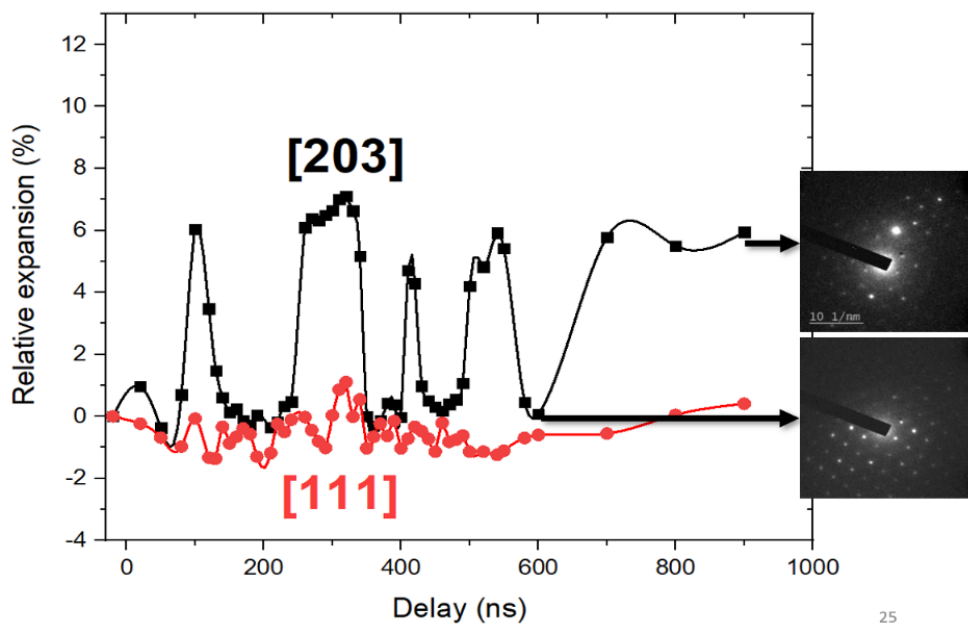


Figure 5.12 : Expansion du cristal suivant les directions [203] et [111] en fonction du temps après une impulsion laser (1064 ns, 7 ns, 1,4 mJ / cm²). L'expansion est représentée dans l'espace réel.

La première expansion significative suivant la direction [203] apparaît autour de 100 ns, cela se traduit par une réduction de la distance entre les réflexions sur les clichés de diffraction (espace réciproque). Contrairement à ce qui est attendu, où la particule doit rester dans cet état jusqu'à son refroidissement lent sur la grille de carbone à une échelle typique de la micro à la milliseconde,²² on observe plutôt qu'elle favorise la stabilité de la phase β en se recontractant 100 ns plus tard. Puis elle reproduit le même comportement autour de 280 ns, puis autour de 490 ns avec une excitation intermédiaire à 410 ns. Ce comportement peut être assimilé à une transition de phase oscillatoire avec une période d'environ 200 ns, ce qui est particulièrement surprenant d'un point de vue thermodynamique. La fin de la transformation n'a pas pu être mesurée à cause de la désactivation du cristal dû à l'irradiation des électrons. Mais comme le rapporte la littérature, le cristal finit après un certain temps par retourner définitivement dans la phase β (et nous l'avons vérifié en prenant des clichés de diffraction à faisceaux d'électrons continus presque avant chaque mesure). Et pour une excitation purement thermique, ce retour se produit sur une échelle allant de la micro à la milliseconde^{16,22}.

La figure 5.12 de la variation de l'élongation en fonction du délai ne nous permet pas de dire avec certitude s'il y a eu changement de phase ou pas. C'est pourquoi en plus, une indexation de chaque cliché de diffraction a été effectuée pour savoir dans quelle phase se trouvait le cristal à chaque délai et voir s'il y avait une correspondance entre l'expansion observée et le changement de phase, et le résultat est rapporté à la figure 5.13 ci-dessous.

L'analyse des clichés de diffraction simulés et tracée sur la courbe de la figure 5.13 permet de vérifier clairement qu'aux délais 280 ns et 490 ns la particule est bien dans la phase λ pour une durée moyenne de 50 ns. Tandis qu'aux délais 100 ns et 410 ns, l'expansion du réseau n'est pas directement associée à une transition de la phase, la particule semble rester dans la phase β . Ceci est nouveau, cela n'avait jamais été observé jusqu'à présent.

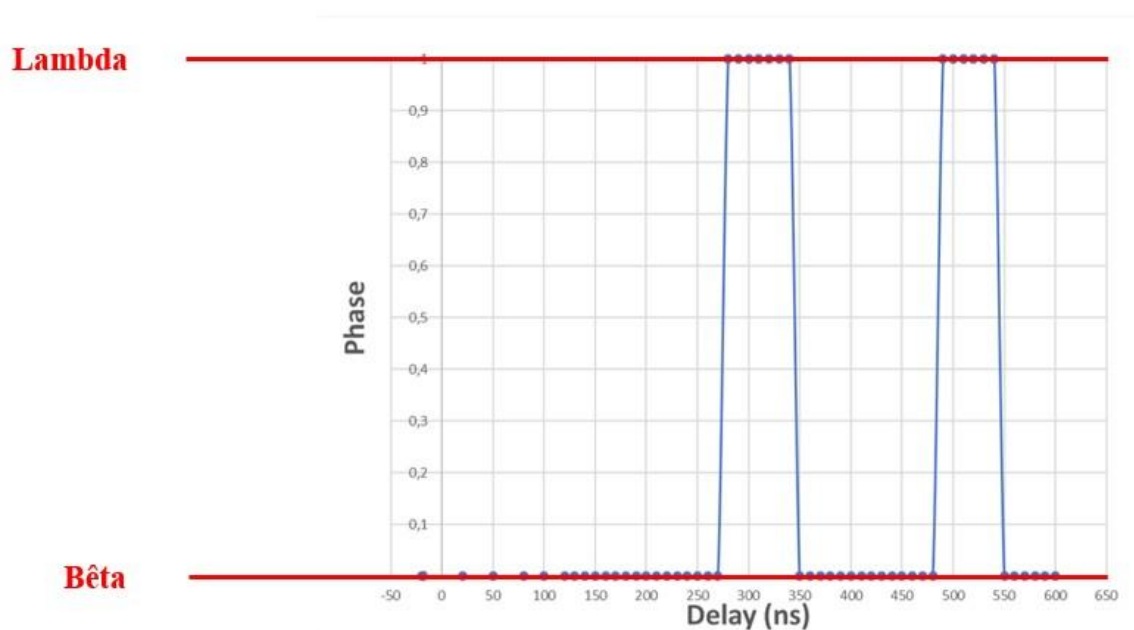


Figure 5.13 : Evolution de phase du cristal en fonction du temps, obtenue des clichés de diffraction simulés des phases β et λ .

- Deuxième étude

Cette étude a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente, et elle permet de mettre en exergue un des problèmes majeur qu'on pourrait rencontrer lors de l'étude des nanocristaux. La figure 5.14 ci-dessous présente l'image de la particule de départ, et son cliché de diffraction obtenu avec un faisceau continu d'électrons et avec des impulsions de photoélectrons.

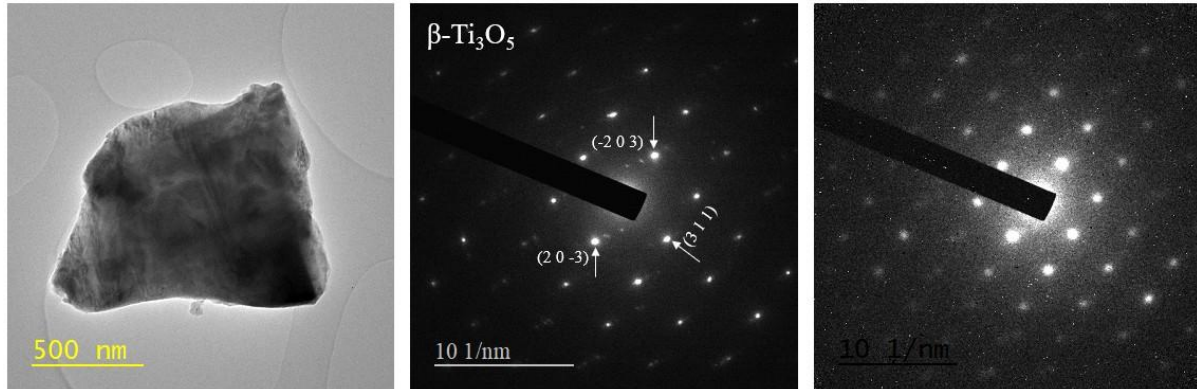


Figure 5.14 : Image du cristal à gauche, son cliché de diffraction avec un faisceau d'électrons continu au milieu, et son cliché de diffraction avec des impulsions de photoélectrons obtenu avec 6000 impulsions électroniques.

Le cliché de diffraction obtenu avec un faisceau d'électrons continu semble présenter des réflexions parasites, qui peuvent indiquer une nature polycristalline de l'échantillon utilisé. La vérification de phase au début de l'expérience, pour s'assurer que le cristal était bien en phase β a été effectuée, avant le début des mesures pompe-sonde sur une échelle temporelle allant de -100 ns à 5000 ns. La figure 5.15 ci-dessous présente quelques clichés de diffraction à différents retards entre la sonde et la pompe.

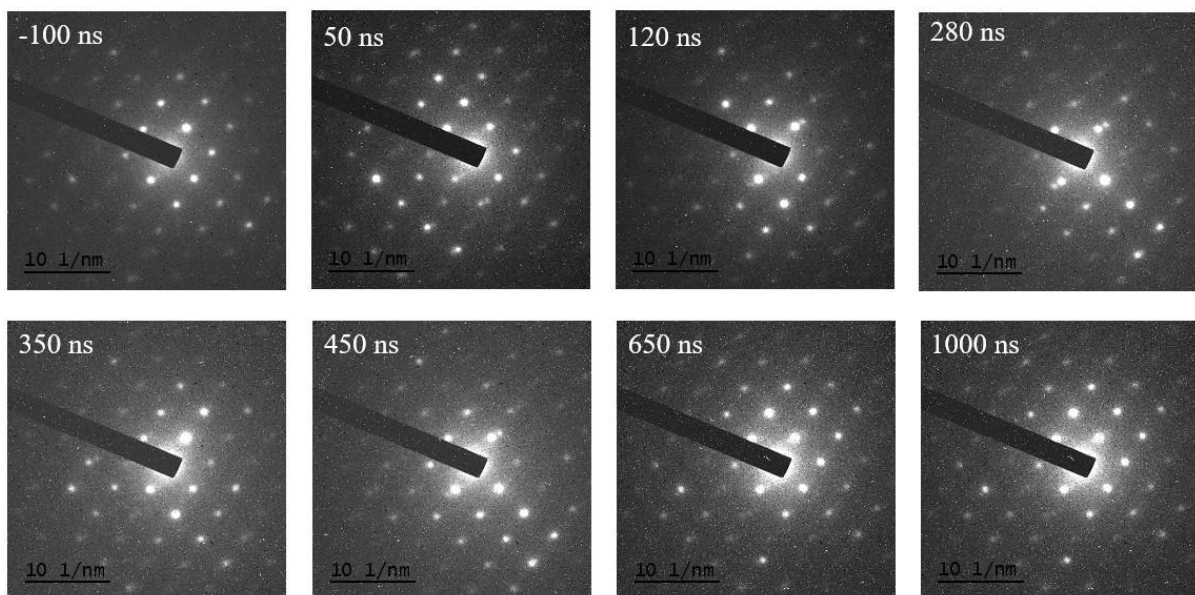


Figure 5.15 : Clichés de diffraction à différents délais après une impulsion laser IR de $1,4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ obtenu chacun en accumulant 6000 impulsions d'électrons.

Sur ces clichés, on peut remarquer l'apparition et la disparition de doubles réflexions autour des réflexions $(-2\ 0\ 3)$ et $(2\ 0\ -3)$, et leur variation d'intensité relative à différents délais. Des analyses de la variation des intensités relatives de ces deux doubles réflexions en fonction du temps ont été effectuées, et rapportées sur la figure 5.16 ci-dessous.

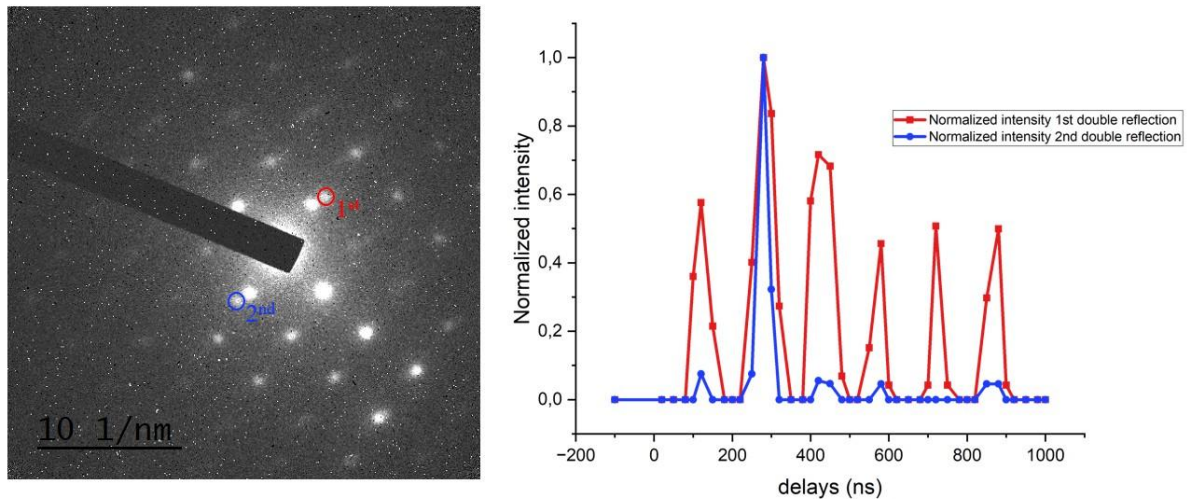


Figure 5.16 : Indication des doubles réflexions qui apparaissent suite à l'excitation laser sur l'image de gauche, et courbe représentative de l'évolution de leur intensité au cours du temps sur l'image de droite

Les doubles réflexions qui apparaissent et disparaissent au cours du temps suite à l'excitation laser ont des intensités qui varient également et de façon oscillatoire. Cela est dû au changement des conditions de Bragg suite à des vibrations du cristal et/ou du stress dans la particule à cause de la transition de phase, indiquant la présence des petits cristaux dans la particule principale. Par la suite les distances des plans $(-2\ 0\ 3)$ et $(3\ 1\ 1)$ ont été mesurées pour évaluer si elles changeaient aussi, la figure 5.17 ci-dessous présente les variations de distances de ces deux réflexions en fonction du temps.

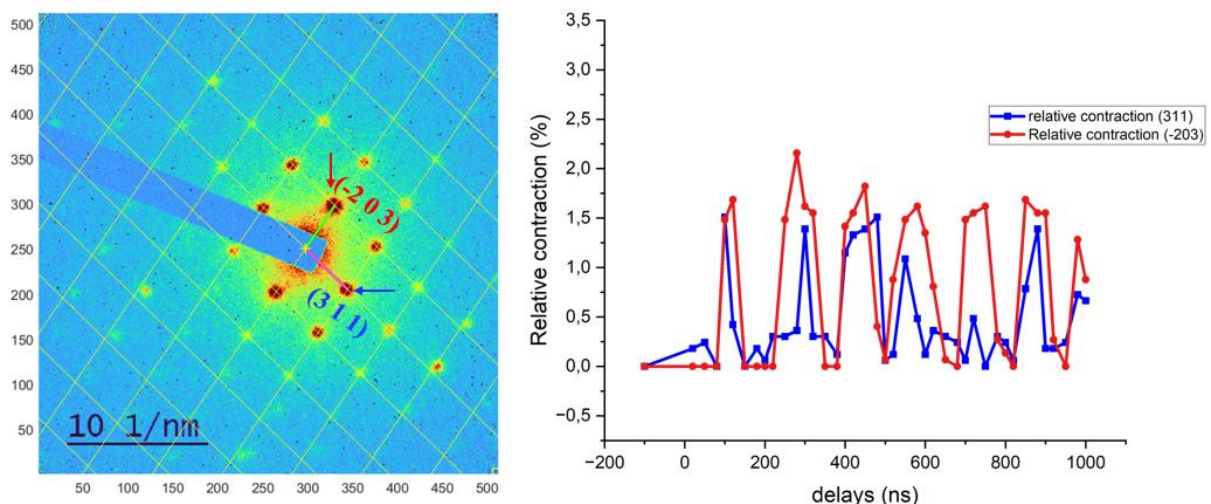


Figure 5.17 : Contraction du cristal suivant les plans $(-2\ 0\ 3)$ et $(3\ 1\ 1)$ en fonction du temps après une impulsion laser (1064 ns, 7 ns, 1.4 mJ/cm²). La contraction est représentée dans l'espace réel, et elle est nulle à $t = 0$ ns.

Comme le montre le graphique de variation de distance entre les plans $(-2\ 0\ 3)$ et $(3\ 1\ 1)$, il se produit plutôt une compression du cristal suite à l'excitation laser, et non pas une expansion

comme attendu. Et elle se fait périodiquement comme les doubles réflexions qui apparaissent proches d'eux. Ceci montre clairement que le cristal principal n'a pas changé de phase au cours de l'excitation laser. Mais la faible variation de distances de ces deux réflexions ($< 2\%$), l'apparition et la disparition des doublets réflexions, et leur variation d'intensité après l'excitation laser, sont des indices qui montrent clairement qu'il ne s'agit pas d'un monocristal unique, mais qu'il est probable qu'il soit constitué de plusieurs petits cristallites avec des orientations différentes, ce fait ayant déjà été observé dans les études non-résolues en temps. Il serait bien possible, que ces petites cristallites en surface se transforment suite à l'excitation laser, mais pas le cristal principal. Pour examiner cette possibilité l'imagerie en champ clair et champ sombre a été réalisée pour mettre en exergue la présence de ces petits cristaux en surface du cristal principal. La figure 5.18 ci-dessous montre les images du cristal en fonction des réflexions sélectionnés pour produire l'image.

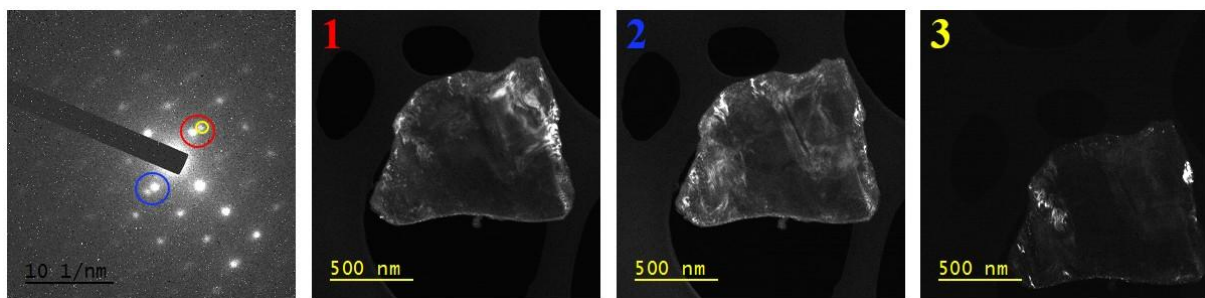


Figure 5.18 : Imagerie champ sombre du cristal pris suivant différents plans. 1. l'image provenant des réflexions en cerclés en rouge, 2. pour les réflexions encerclées en bleu, et 3. pour la réflexion encerclée en jaune.

L'imagerie champ sombre qui permet d'observer le cristal en sélectionnant le ou les réflexions qui y contribuent, permet de mettre clairement en évidence le fait que le cristal de départ comporte des micro-cristallites visibles dans les zones de contraste élevé sur ces images. En particulier, en regardant l'un des doubles réflexions qui apparaît juste à l'excitation laser (la réflexion marquée en jaune), on remarque bien qu'il correspond à un petit cristal marqué en blanc sur la troisième image du cristal. Il est donc possible que seul ce petit cristal se transforme suite à l'excitation laser, et son expansion modifie ses conditions de Bragg qui permet au faisceau d'électrons d'exciter différentes réflexions, et entraîne l'apparition de ces doubles réflexions. En plus, cette expansion ne peut se réaliser qu'au prix d'une contraction globale du cristal alentour, d'où la faible compression du cristal principal observée.

Cette situation a été représentée sur la figure 5.19 ci-dessous pour mieux décrire ce scénario particulier qui peut souvent se produire lors des expériences pompe-sonde sur les nanocristaux de Ti_3O_5 . Cette représentation est plausible, car comme mentionné au début de ce chapitre, ces nanocristaux sont synthétisés par broyage des nanoparticules $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$, ce qui peut entraîner des défauts comme des macles, des joints de grains, des domaines, dislocations, et des courbures sur ces nanocristaux. Et ces défauts peuvent influencer la transition de phase comme constaté au cours de cette étude. Sous irradiation laser, une vibration du cristal se produit très souvent, et change l'intensité des réflexions, mais pas leur distance, cet aspect sera mieux abordé à la section suivant sur la lamelle FIB.

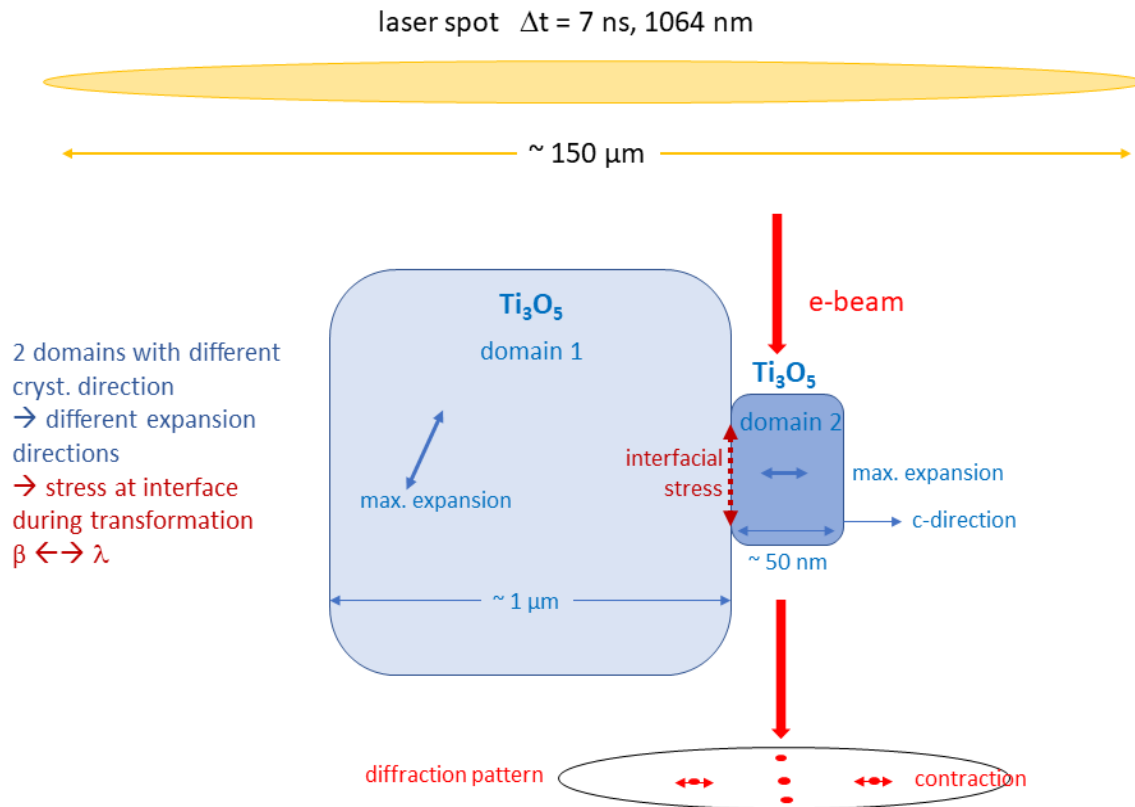


Figure 5.19 : Scénario possible des nanocristaux de Ti_3O_5 sur le faisceau d'électron.

5.4 Etude de la transformation de phase réversible de la phase β à la phase λ dans la lame FIB de Ti_3O_5

Ces expériences ont été réalisées en binôme avec Damien Lea (doctorant de nos collaborateurs de Rennes). Pour réaliser les expériences sur la lame préparée par « focused ion beam » (FIB), étant déjà fixée sur un support, elle a été directement placée dans le porte échantillon pour être introduite dans le microscope. Au début l'expérience, il a fallu vérifier que la lamelle se trouvait bien initialement dans la phase β . La lamelle a également été bien alignée avec le faisceau de sorte d'observer l'ensemble des réflexions (001), (002), (003), ... comme l'axe c d'intérêt est dans son plan. Pour ainsi observer l'expansion maximale lors de la transformation de phase. Il a été aisé d'identifier les phases lors de la transformation à partir de la différence des distances d'espacement des plans et de l'intensité des réflexions correspondantes. En effet les données RDX fournies par nos collaborateurs de Rennes, rapportent que : $d_{001} = 0.94355 \text{ nm}$ dans la phase β , alors que $d_{001} = 0.9967 \text{ nm}$ dans la phase λ . En plus, l'intensité relative de la réflexion (002) est très faible par rapport à celle de (003) dans la phase β , alors que dans la phase λ , c'est l'inverse, (002) est très intense par rapport à (003), comme présenté au tableau 5.3 ci-dessous.

Tableau 5.3 : Tableau des indices (hkl) de Ti_3O_5 dans les phases β et λ pour les trois premiers plans (00l). Ces données ont été fournies par les collaborateurs de Rennes.

Phase	h	k	l	d-spacing (Å)	F ²	multiplicity
β	0	0	1	9.4355	289.051	2
β	0	0	2	4.7177	732.562	2
β	0	0	3	3.1452	15012.9	
λ	0	0	1	9.9670	12.1928	2
λ	0	0	2	4.9835	2332.01	2
λ	0	0	3	3.3223	111.979	2

Pour illustrer ces propos, la figure 5.20 ci-dessous montre l'image de la lame FIB de dimensions $5 \times 5 \mu m^2$, et deux clichés pris lors des expériences pompe-sonde, à deux retards différents entre la pompe et la sonde, à -20 ns et à 20 ns, où on peut clairement identifier la transformation de phase $\beta \rightarrow \lambda$ par les distances et intensités relatives.

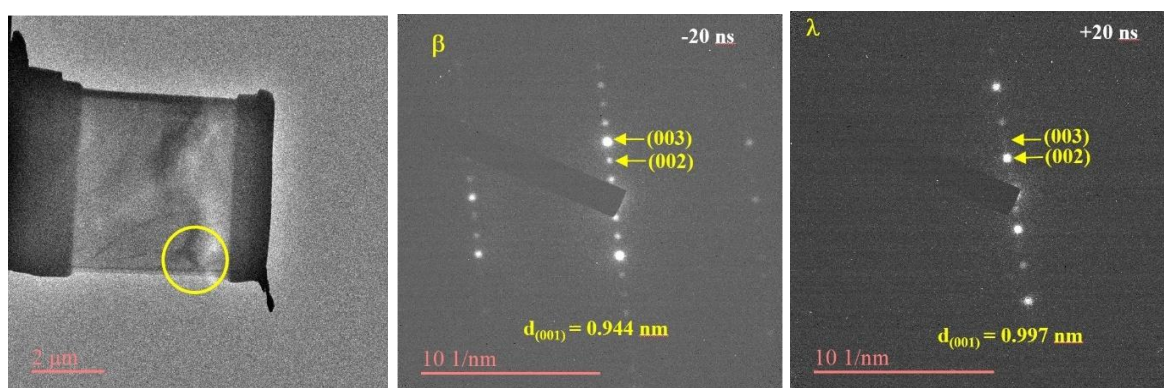


Figure 5.20 : Image de la lame FIB et clichés de diffraction 20 ns avant et 20 ns après l'impulsion laser ayant conduit à la transformation de phase. Le cercle jaune sur l'image de la lame, indique la zone conduisant aux clichés de diffraction.

5.4.1 Etude de l'élasticité de la lame FIB de Ti_3O_5

Lors des expériences pompe-sonde, un fait marquant a été observé, la lamelle vibrait autour de l'axe c (l'axe de vibration est défini par la géométrie de la lame) sous l'effet d'impulsions laser. Et l'amplitude de vibration augmentait avec la puissance laser. Cette vibration se caractérisait par une forte variation des intensités des réflexions. Mais sans changement de distances entre les plans, ce qui signifie qu'elle n'était pas accompagnée d'une transformation phase. Une étude complète pour tenter d'élucider la dynamique de ces vibrations, et comprendre si elles étaient d'origine intrinsèque à la lamelle ou d'origine purement mécanique. Pour cela on s'est placé à une puissance de $6.6 \mu J$, et effectuer un ensemble d'acquisition de clichés de diffraction entre -20 ns et 1 ms de retard entre la pompe et la sonde. Ci-dessous sur la figure 5.21 montre quelques clichés de diffraction à différents délais entre la pompe et la sonde.

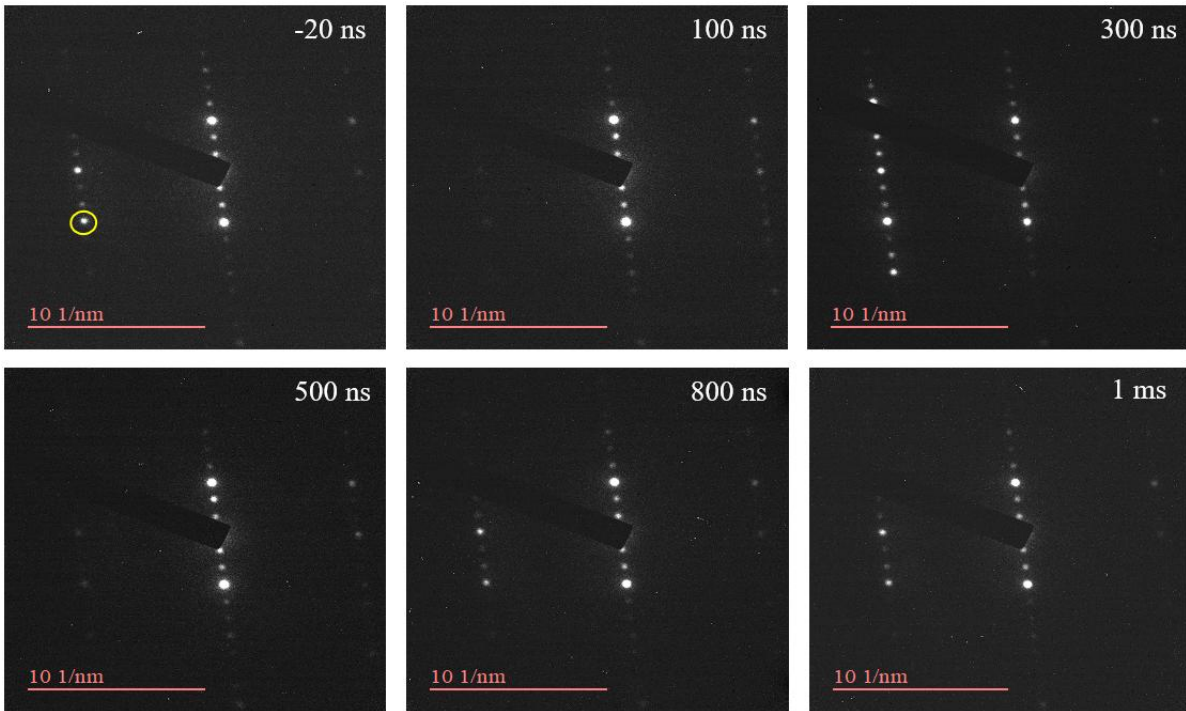


Figure 5.21 : Clichés de diffraction à différents délais après une impulsion laser IR (1064 nm, 7 ns, 20 Hz, 6.6μJ).

Nous pouvons voir une évolution de l'intensité des réflexions en fonction du délai, et qui montre un comportement oscillatoire. Pour mieux apprécier ces variations d'intensité, nous avons mesuré l'intensité relative de la réflexion entourée en jaune indexé comme (-8 0 -3) sur le premier cliché, pour tracer son évolution en fonction du temps, la courbe ci-dessous de la figure 5.22 ci-dessous présente cette évolution.

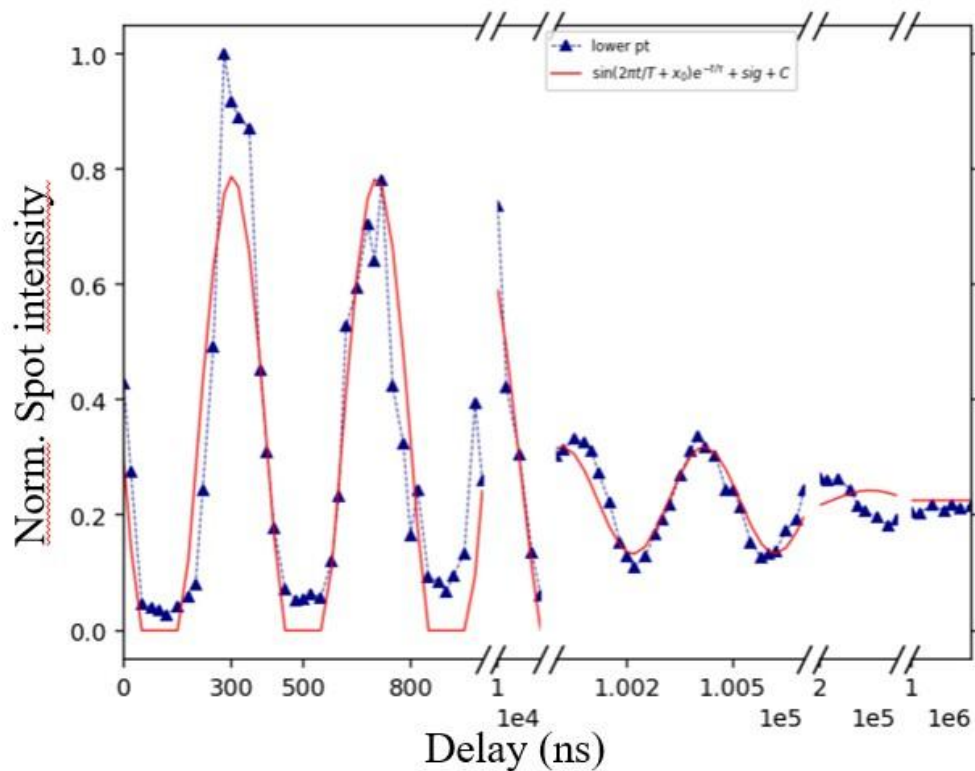


Figure 5.22 : Courbe évolutive en fonction du temps de l'intensité relative normée du réflexion (-8 0 -3). La courbe en bleu représente les données expérimentales, et celle en rouge est un ajustement par une fonction sinusoïdale amortie.

La courbe obtenue, montre une oscillation de l'intensité du réflexion (-8 0 -3) avec une période d'oscillation quasiment égale à 400 ns. Cette oscillation est amortie, la lame dissipe progressivement l'énergie laser reçue. Au bout de 200µs les vibrations sont totalement amorties.

- Calcul de la fréquence de vibration d'un cantilever

La fonction d'ajustement de la courbe de la figure 5.22 a été donnée par :

$$F(t) = \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + x_0\right)e^{-t/\tau} + C$$

Le terme oscillant amortie représente la vibration avec une fréquence de $f = 1/T = 2.5$ MHz, qui est dans le domaine des ultrasons, dont semble correspondre à des modes de vibrations mécaniques de la lame. Le second terme est une constante définie par les conditions initiales. Pour déterminer le temps caractéristique de relaxation τ , où la lamelle ne vibre presque plus, et considérant effectivement que cela se produit au bout de 200 µs comme le montre la courbe de la figure 5.22, qui correspond à 400 périodes, on estime qu'il correspond à $t = 5 \tau$, où l'amplitude de la vibration est réduite à presque 1%, soit donc $t = 200 \mu = 5 \tau$ qui donne $\tau = 40 \mu s$. Pour examiner à quoi peut correspondre cette fréquence vibratoire mesurée, on a calculé la fréquence propre de la lame. Deux modèles sont possibles, le modèle cantilever et le modèle plaque. Nous avons privilégié le modèle cantilever à cause de sa forme allongée et mince ($5 \times 5 \mu m^2 \times 100$ nm), du fait qu'elle est fixée rigidement à une seule extrémité et l'autre extrémité libre peut fléchir, et vibrer sous l'effet du laser. L'expression de la fréquence propre pour un cantilever comme démontré par Sader,³⁰ s'écrit alors par :

$$f_{cantilever} = \frac{1.875^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}$$

Avec :

- E : le module d'Young de la lame, (d'après la littérature sa valeur est comprise entre 150 et 250 GPa en phase β)³¹

- I : Le moment d'inertie = $\frac{l \cdot h^3}{12}$ avec l = la largeur = 5 µm, et h = l'épaisseur = 100 nm

$$I = \frac{lh^3}{12} = \frac{(5 * 10^{-6}) * (10^{-7})^3}{12} = 4.167 * 10^{-28} m^4$$

- ρ : est la masse volumique qu'on prend à $\rho = 4500$ kg/m³ ^{15,17}
- L : c'est la longueur de la lame ~ 5 µm
- A : est l'aire de la section, $A = l \cdot h$

$$\text{On obtient alors : } E = \frac{(2\pi L^2 f_{cantilever})^2}{1.875^2} * \frac{\rho A}{l}$$

$$\text{Soit } E = 67 \text{ GPa}$$

Cette valeur de E obtenue, est bien plus faible que celle contenue dans la littérature (150 – 250 Gpa), cette différence peut être dû à l’ancrage non idéal de la lamelle sur le support, car la formule de f n’est vraie que pour des encastremements parfaits à une extrémité ou un support. Ce mauvais ancrage, pourrait être à l’origine de la baisse de la fréquence mesurée.

5.4.2 Etude de la transformation de phase β à λ dans la lame FIB de Ti_3O_5

Comme nous l’avons mis en exergue dans la section précédente, lors de l’irradiation de la lame FIB par des impulsions laser, on assistait à une vibration de celle-ci, qui se manifestait par une variation des intensités des réflexions. Nous avons pu à chaque fois les distinguer de la transformation de phase, car cette dernière est associée à un changement marqué de la distance entre les réflexions. En continuant d’augmenter progressivement la puissance laser, l’intensité de la vibration de la lame augmentait également, jusqu’à ce qu’elle se brise à une valeur de puissance de 30 mJ/cm^2 . La partie restante, ne présentait plus une grande amplitude de vibration, et nous avons alors pu observer la transition de phase à une valeur de puissance de 14 mJ/cm^2 . La figure 5.23 ci-dessous, présente une image de la partie restant de la lame, et quelques clichés de diffraction obtenus à différents retards en la pompe et la sonde au cours des expériences pompe-sonde.

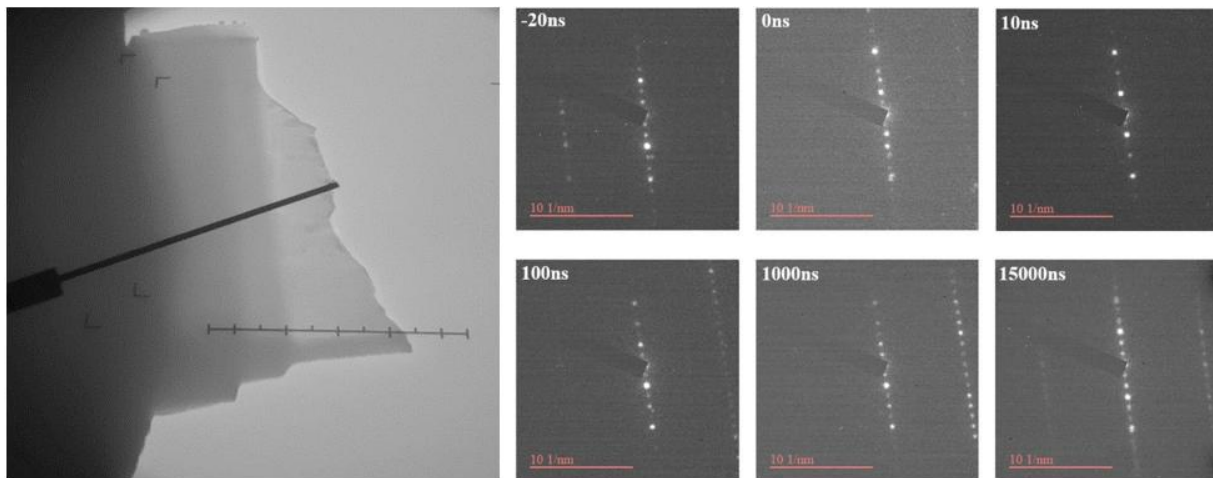


Figure 5.23 : Image de la partie restante de la lame, et Clichés de diffraction à différents délais après une impulsion laser IR (1064 nm, 7 ns, 20 Hz, 14 mJ/cm^2)

La partie restante de la lame avait gardé la même phase que la lamelle de départ. La réduction de sa taille d’un facteur environ $2/3$, associée à une réduction de sa capacité calorifique, permet de déclencher une transition de phase à une puissance de 14 mJ/cm^2 . Sur ces clichés de diffraction, on observe qu’une variation nette de l’intensité des réflexions est visible dès les dix premières nanosecondes, et s’accompagne également d’un changement important de la distance entre les réflexions. Ces clichés de diffraction ont été obtenus par acquisition de 1200 impulsions de photoélectrons en mode stroboscopique (10 min). Nous avons effectué des mesures pour des délais allant de -20 ns à $20 \text{ } \mu\text{s}$, pour être sûr de capturer le processus complet de transformation de phase et sa réversibilité. Les deux réflexions remarquables (002) et (003) ont été utilisés pour

les analyses, car ils ont des caractéristiques différentes dans les deux phases. Nous avons mesuré les intensités relatives de ces deux réflexions pour chaque cliché, et de même que leur espacement au centre de la maille, et les avons tracés en fonction du temps. La figure 5.24 ci-dessous présente ces différentes courbes.

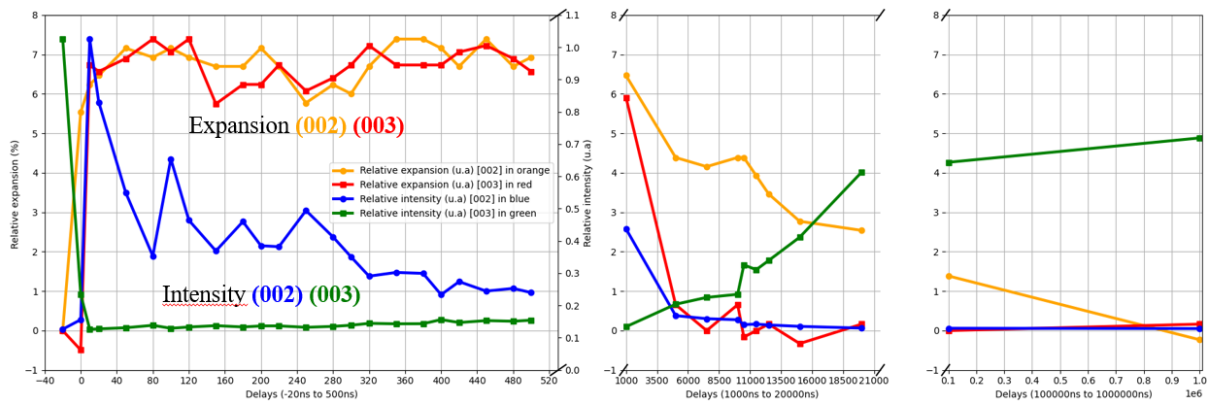


Figure 5.24 : Expansion des plans (002) en orange et (003) en rouge et leurs intensités relatives et normalisées respectivement bleue et verte mesurées par diffraction dans une lamelle FIB en fonction du temps.

On observe effectivement une expansion dans les dix premières nanosecondes, qui est proche de la durée d'une impulsion de photoélectrons (7 ns), il pourrait donc être intéressant de répéter cette expérience ultérieurement avec une impulsion picoseconde. Une expansion de 7 % est observée par rapport à $t = 0$ ns. La lamelle FIB se trouve donc complètement dans la phase λ dès les dix premières nanosecondes, et y reste près de 10 μ s avant de retourner complètement dans la phase β au bout 2 μ s, qui fait un en tout 12 μ s. Comme nous l'avons déjà mentionné, les intensités des réflexions (002) et (003) varient effectivement inversement durant le processus $\beta \rightarrow \lambda \rightarrow \beta$. On n'observe pas d'oscillations de phases comme dans le cas des nanocristaux de Ti_3O_5 .

- Discussion

L'analyse comparative des nanocristaux broyés et des lames FIB de Ti_3O_5 révèle des comportements dynamiques différents lors de la transition de phase β - λ , le tableau 5.4 synthétique ci-dessous résume les paramètres clés de cette étude comparative :

Paramètre	Nanocristaux	Lame FIB
Épaisseur	400-800 nm	50 nm
Pénétration laser	Partielle (~100 nm)	Complète
Cinétique	Lente (~100 ns)	Rapide (<7 ns)
Comportement	Oscillations	Aucune oscillation
Mécanisme	Chauffage lent par diffusion de chaleur	Chauffage immédiat

La figure 5.25 ci-dessous montre la pénétration de laser dans le cas des nanocristaux et des lamelles FIB, pour illustrer la différence des mécanismes de chauffage.

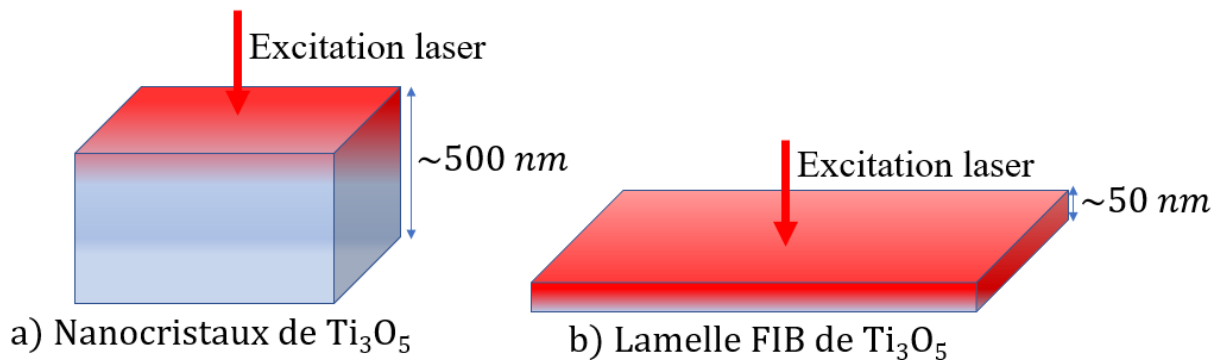


Figure 2.25 : Images a) des nanocristaux et b) Lamelle FIB de Ti_3O_5 suite à une excitation laser

Les nanocristaux de Ti_3O_5 sont synthétisés par broyage mécanique, et présentent une microstructure complexe avec une épaisseur importante (400-800 nm) et de nombreux défauts cristallins (macles, joints de grains, dislocations) certainement générés lors du broyage. Leur comportement oscillatoire surprenant, avec des expansions et contractions répétitives du réseau sur une échelle de $\sim 200\text{ ns}$, n'est pas encore assez bien compris, et des investigations et simulations numériques continuent d'être menées pour comprendre l'origine de ces observations. À la suite d'une excitation laser de longueur d'onde 1064 nm, la profondeur de pénétration dans le Ti_3O_5 est estimée autour de 100 nm ^{16,32}. Cela implique que seule une couche superficielle est initialement chauffée, tandis que la chaleur doit ensuite se propager vers le cœur du cristal par diffusion thermique. Ce régime de chauffage partiel induit un gradient thermique prononcé, qui ralentit la transition $\beta \rightarrow \lambda$, laquelle s'effectue sur une centaine de nanosecondes. Il est aussi possible que l'hétérogénéité structurale de ces cristaux engendre des expansions et recontractions successives du réseau, se manifestant sous forme d'oscillations dans la dynamique temporelle mesurée. Ces oscillations traduisent une compétition ou un couplage complexe entre dilatation élastique, contraintes inter-domaines, propagation de phase λ et propagation thermique menant à une transformation non uniforme et temporellement modulée. Le rôle des défauts ainsi que la possible coexistence locale de phases beta et lambda dans la transformation de phase n'est pas encore clair, mais on peut supposer que ce réseau non cohérent ralentit et perturbe la propagation des vibrations du réseau.

À l'inverse, les lames FIB, d'une épaisseur d'environ 50 nm, sont entièrement traversées par l'impulsion laser, assurant ainsi un chauffage instantané et homogène sur toute la section du cristal. Dans ce cas, la transition $\beta \rightarrow \lambda$ est rapide et se produit en moins de 10 ns, sans oscillations ultérieures. La lamelle se comporte comme un monocristal quasi-idéal, libre de la complexité structurale qui caractérise les nanocristaux broyés. Une vibration mécanique à environ 2,5 MHz (mode cantilever) est observée juste après l'excitation laser, mais est parfaitement décorrélée de la transition structurale (qui se manifeste par une expansion cristalline mesurable) et ne perturbe pas la dynamique de la transition de phase.

Cette divergence comportementale montre que la dynamique de transition dans Ti_3O_5 dépend de manière critique des paramètres morphologiques et structuraux. Les nanocristaux, de par leur épaisseur et leurs défauts, présentent une dynamique hétérogène et lente où la transition est contrôlée par la diffusion thermique et la relaxation de contraintes locales. Les lames FIB, minces et parfaites, exhibent une dynamique homogène pilotée par un chauffage uniforme et plus rapide. Ces résultats soulignent la nécessité de poursuite des investigations par une étude dans le régime picoseconde de la lame FIB, qui permettrait d'élucider les mécanismes ultrarapides du basculement $\beta \rightarrow \lambda$ dans les premières nanosecondes, pour une compréhension fondamentale essentielle pour mieux relier les dynamiques ultrarapides rapportées dans la littérature aux régimes plus lents accessibles avec une excitation nanoseconde.

Références :

1. Iwasaki, H., Bright, N. F. H. & Rowland, J. F. The polymorphism of the oxide Ti₃O₅. *Journal of the Less Common Metals* **17**, 99–110 (1969).
2. Åsbrink, S. & Magnéli, A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti₃O₅. *Acta Crystallogr* **12**, 575–581 (1959).
3. Hong, S. H. & Åsbrink, S. The structure of γ -Ti₃O₅ at 297 K. *Acta Crystallogr B* **38**, 2570–2576 (1982).
4. Grey, I. E., Li, C. & Madsen, I. C. Phase Equilibria and Structural Studies on the Solid Solution MgTi₂O₅-Ti₃O₅. *J Solid State Chem* **113**, 62–73 (1994).
5. Onoda, M. Phase Transitions of Ti₃O₅. *J Solid State Chem* **136**, 67–73 (1998).
6. Andersson, S. *et al.* Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System. *Acta Chem Scand* **11**, 1641–1652 (1957).
7. Ohkoshi, S. *et al.* Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. *Nat Chem* **2**, 539–545 (2010).
8. ZHAO, P. *et al.* Progress in Ti₃O₅: Synthesis, properties and applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **31**, 3310–3327 (2021).
9. Ohkoshi, S. *et al.* Low-pressure-responsive heat-storage ceramics for automobiles. *Sci Rep* **9**, 13203 (2019).
10. Tokoro, H. *et al.* External stimulation-controllable heat-storage ceramics. *Nat Commun* **6**, 7037 (2015).
11. Makiura, R. *et al.* Nanoscale Effects on the Stability of the λ -Ti₃O₅ Polymorph. *Chem Asian J* **6**, 1886–1890 (2011).
12. Ohkoshi, S., Yoshikiyo, M., MacDougall, J., Ikeda, Y. & Tokoro, H. Long-term heat-storage materials based on λ -Ti₃O₅ for green transformation (GX). *Chemical Communications* **59**, 7875–7886 (2023).
13. Jütten, S. & Bredow, T. Doping Effect on the Electronic Structure and Heat-Storage Properties of Ti₃O₅. *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 10445–10452 (2023).
14. Ould-Hamouda, A., Tokoro, H., Ohkoshi, S.-I. & Freysz, E. Single-shot time resolved study of the photo-reversible phase transition induced in flakes of Ti₃O₅ nanoparticles at room temperature. *Chem Phys Lett* **608**, 106–112 (2014).
15. Tokoro, H. *et al.* External stimulation-controllable heat-storage ceramics. *Nat Commun* **6**, 7037 (2015).
16. Mariette, C. *et al.* Strain wave pathway to semiconductor-to-metal transition revealed by time-resolved X-ray powder diffraction. *Nat Commun* **12**, 1239 (2021).
17. Kubota, T. *et al.* Synthesis of heat storage ceramic λ -Ti₃O₅ using titanium chloride as the starting material. *Mater Adv* **5**, 3832–3837 (2024).

18. Åsbrink, S., Magnéli, A., Moutschen-Dahmen, M., Noer, B. & Reio, L. Note on the Crystal Structure of Trititanium Pentoxide. *Acta Chem Scand* **11**, 1606–1607 (1957).
19. Liu, M. *et al.* Layer-by-layer phase transformation in Ti₃O₅ revealed by machine-learning molecular dynamics simulations. *Nat Commun* **15**, 3079 (2024).
20. K. Kobayashi *et al.* Electronic structure and correlation in β-Ti₃O₅ and λ-Ti₃O₅ studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys Rev B* **95**, 085133 (2017).
21. Asahara, A., Watanabe, H., Tokoro, H., Ohkoshi, S. & Suemoto, T. Ultrafast dynamics of photoinduced semiconductor-to-metal transition in the optical switching nano-oxide Ti₃O₅. *Phys Rev B* **90**, 014303 (2014).
22. Tasca, K. R. *et al.* Time-Resolved X-Ray Powder Diffraction Study of Photoinduced Phase Transitions in Ti₃O₅ Nanoparticles. *ChemPhysChem* **18**, 1385–1392 (2017).
23. Liu, R., Shang, J.-X. & Wang, F.-H. Electronic, magnetic and optical properties of β-Ti₃O₅ and λ-Ti₃O₅: A density functional study. *Comput Mater Sci* **81**, 158–162 (2014).
24. Takeda, T. & Ohkoshi, S. Prediction of a Tensile Force-Induced Structural Phase Transition from β-Ti₃O₅ to λ-Ti₃O₅ by Molecular Dynamic Simulations. *Eur J Inorg Chem* **2022**, (2022).
25. Jütten, S. & Bredow, T. First-Principles Investigation of Electronic Properties and Phase Transition of Ti₃O₅. *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 7809–7817 (2022).
26. Hatanaka, S., Tsuchiya, T., Ichikawa, S., Yamasaki, J. & Sato, K. Ultrafast dynamics of a photoinduced phase transition in single-crystal trititanium pentoxide. *Appl Phys Lett* **123**, (2023).
27. Hu, Y. *et al.* Phase Transformations of Individual Ti₃O₅ Nanocrystals Studied by *In Situ* Electron Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **128**, 13991–13997 (2024).
28. Yaowei Hu. Ultrafast electron microscopy of transient states in nanomaterials. (IPCMS, Strasbourg, 2022).
29. Yoshimatsu, K. & Kumigashira, H. Direct Synthesis of Metastable λ-Phase Ti₃O₅ Films on LaAlO₃ (110) Substrates at High Temperatures. *Cryst Growth Des* **22**, 703–710 (2022).
30. Sader, J. E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *J Appl Phys* **84**, 64–76 (1998).
31. Jütten, S. & Bredow, T. Anisotropy of the Pressure Effect in the Ti₃O₅ Phase Transition Process Resolved by Direction-Dependent Interface Propagation. *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 20530–20538 (2023).
32. Ritwika Mandal. Time-resolved XRD study of size dependence in the photoinduced phase change in transition metal oxides. Physics [physics]. Université de Rennes, 2023. English. NNT : 2023URENS096. tel-04544262

Conclusion générale

Ces travaux contribuent à la compréhension des mécanismes de commutation structurale et électronique dans plusieurs nanomatériaux fonctionnels *i.e.*, le Ti_3O_5 , les composés à commutation de spin (SCO), l'oxyde de fer « magnétite » Fe_3O_4 . Grâce à la microscopie électronique ultrarapide, nous avons pu sonder avec une résolution spatio-temporelle nanométrique/nanoseconde, les dynamiques de transformations structurales de ces matériaux suite à une excitation laser.

Les objectifs qui ont motivé ce travail étaient d'identifier les mécanismes physiques des transitions de phase, d'analyser les réponses structurales et d'établir des corrélations entre structure, cinétique et nature du matériau.

Le chapitre 1 est consacré à poser les bases théoriques des transitions de phase, et présenter leur potentiel applicatif.

Le chapitre 2 détaille les principes de fonctionnement de la technique employée (UTEM), et les spécificités de celui utilisé ici à Strasbourg.

Dans le chapitre 3, l'étude des transitions de phase dans les matériaux à commutation de spin (SCO) révèle la complexité des dynamiques photo-induites dans ces matériaux (commutation de spin oscillatoire), et démontre par ailleurs comment l'incorporation de nano-chauffeurs influence les cinétiques de transition de phase. Les résultats préliminaires obtenus montrent une efficacité photothermique plus importante pour les systèmes à base de fer non-plasmoniques (Fe_3O_4 et bleu de Prusse), avec des temps de commutation éventuellement plus rapides que les systèmes à base d'or plasmonique. Ces résultats doivent encore être confirmés, mais ouvrent des perspectives pour le développement des systèmes à chauffage localisé et ultrarapide à base de matériaux non-plasmoniques.

Puis le chapitre 4, portant sur l'étude de la photoexcitation des nanoparticules de Fe_3O_4 explore les mécanismes photothermiques de ces nanoparticules, afin de rendre compte de leur mécanisme de transfert de chaleur aux SCO. Bien que la détection directe par EELS du transfert de charge $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ suite à l'excitation laser (hypothèse formulée au départ) soit restée inaccessible avec nos résolutions actuelles, cette recherche a constitué un apport méthodologique important, et a mis à jour des contraintes expérimentales dont la connaissance sera essentielle pour l'étude ultérieure de cette photoexcitation.

Le chapitre 5, sur l'étude des transitions de phase dans le Ti_3O_5 , matériau présentant deux phases métastables à température ambiante, a permis l'observation pour la première fois sur des nanocristaux des transitions oscillatoires entre ces deux phases dans les cent premières nanosecondes suivant une seule impulsion laser reçue par le matériau. Mais ces oscillations n'ont pas été observées sur les lamelles FIB de Ti_3O_5 qui se transforment en moins de dix nanosecondes, montrant le rôle crucial de la nature, dimensions et formes du matériau sur les dynamiques de transformation de phase.

Sur le plan instrumental, cette thèse a confirmé le potentiel de l'UTEM de Strasbourg pour l'étude des dynamiques de transformations dans les matériaux fonctionnels. La combinaison de la diffraction électronique résolue en temps, de l'imagerie ultrarapide et de la spectroscopie

EELS a permis l'étude de divers phénomènes physiques (transitions de phase photoinduites, photoexcitation, et réduction chimique irréversible). Les défis rencontrés en termes de sensibilité des matériaux fonctionnels aux conditions expérimentales, et de limites de résolutions ont montré la nécessité de poursuivre le développement instrumental pour repousser ces limites.

Pour la suite, de nombreuses choses restent encore à explorer. Sur le plan expérimental, il reste par exemple à poursuivre les investigations sur l'influence de l'ajout des nanoparticules thermiques dans les SCO et les mécanismes de transfert de chaleur associés à ces nanoparticules. Par ailleurs de nouvelles investigations sur le pentaoxyde de Titane à l'échelle picoseconde seront la suite logique des résultats rapportés ici. Sur le plan théorique, des simulations numériques multi-échelles pour relier quantitativement les observations faites expérimentalement aux propriétés microscopiques de chaque matériau peuvent constituer un objectif de long terme pour la suite de ces travaux.

Cette thèse s'achève sur un ton optimiste, car elle a contribué à élargir notre compréhension des dynamiques photoinduites dans les nanomatériaux fonctionnels, tout en mettant en évidence la puissance et la polyvalence de la microscopie électronique ultrarapide comme outil d'exploration des dynamiques des nanosystèmes. Les résultats obtenus constituent donc une base utile pour de futurs travaux dans ces domaines.

Contributions scientifiques

Listes des publications

Articles publiés

- 1- Lattice Defects in Sub-Micrometer Spin-Crossover Crystals Studied by Electron Diffraction. Hilaire Mba, Matthieu Picher, Nathalie Daro, Mathieu Marchivie, Philippe Guionneau, Guillaume Chastanet, and Florian Banhart. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2023 14 (36), 8100-8106. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.3c01942
- 2- Phase Transformations of Individual Ti_3O_5 Nanocrystals Studied by In Situ Electron Microscopy. Yaowei Hu, Hilaire Mba, Matthieu Picher, Hiroko Tokoro, Shin-ichi Ohkoshi, Céline Mariette, Ritwika Mandal, Maryam Alashoor, Philippe Rabiller, Maciej Lorenc, and Florian Banhart. *The Journal of Physical Chemistry C* 2024 128 (33), 13991-13997. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c02685

Articles en cours d'élaboration

(Titres provisoires)

- 1- Time-Resolved Transition between the Beta and Lambda Phases of Individual Ti_3O_5 Nanocrystals after Laser Excitation.
- 2- Photoinduced Phase Transition in Spin-Crossover Nanoparticles Activated by Thermal Nanoparticles
- 3- Single-Shot Time-Resolved Study of Graphene Oxide Reduction

Présentations orales aux conférences :

1- « Dynamic TEM using nanosecond electron pulses in the study of photoswitchable nanomaterials ». Hilaire Mba, Damien Lea, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

Conférence internationale de Microscopie (CM) à Karlsruhe en Allemagne, du 31/08/2025 au 04/09/2025

2- « Transformations de phase de nanocristaux individuels de Ti_3O_5 étudiées par microscopie électronique ultrarapide ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

Conférence Junior de Microscopie organisée par la Sfu Junior à Grenoble du 26/11/2024 au 28/11/2024.

3- « Phase transformations of individual Ti_3O_5 nanocrystals studied by ultrafast electron microscopy ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

Conférence C’Nano Grand-EST, 10/09/2024, à Strasbourg

4- « Ultrafast Electron Microscopy of Nanomaterials ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Florian Banhart.

PhD’s Students Congress, 30/03/2023, Strasbourg

Présentations Posters aux conférences :

1- « Fast photoswitching of Ti_3O_5 ». Hilaire Mba, Damien Lea, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

Conférence internationale de microscopie organisée par la Sfu à Toulouse du 30/06/2025 au 04/04/2025, où j’ai remporté le prix du meilleur poster sur 76 au total.

2- « Phase transformations of individual Ti_3O_5 nanocrystals studied by ultrafast electron microscopy ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

Conférence Junior de Microscopie organisée par la Sfu Junior à Grenoble, 26-28/11/2024.

3- « Phase transformations of individual Ti_3O_5 nanocrystals studied by ultrafast electron microscopy ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Maciej Lorenc, Philippe Rabiller, Florian Banhart.

ITI QMat – QuanTEdu Scientific Day, Juin 2024, IPCMS, Strasbourg

4- « Etude des défauts structuraux dans le $[Fe(Htrz)_2trz](BF_4)$ par microscopie électronique ». Hilaire Mba, Matthieu Picher, Natalie Daro, Guillaume Chastanet, Florian Banhart.

ERIN2C’NANO 2023, Nanocaractérisation, Juillet 2023, Bretagne