

Étude Spatio-temporelle de Matériaux à transition de spin : modélisation électro-élastique dans des nanomatériaux bistables.

Abstract : Cette thèse est dédiée à la modélisation et à l'étude des comportements longue portée et des effets spatiotemporels accompagnant la transition de spin dans systèmes hystérétiques, le plus souvent pilotés par des phénomènes de frustration élastique.

L'étude de différents systèmes à transition de spin (cœur-coquille, MEMS/NEMS) pour différentes formes géométriques durant leur transition thermo-induite a été conduite en introduisant la frustration élastique dans une myriade de possibilités. Parmi ces dernières, il y a les systèmes cœur/coquille ayant différents champs de ligands, ou différents désaccords de paramètres de mailles dans le cœur et la coquille dans les phases HS et/ou LS, ainsi que le cas de cristaux contraints mécaniquement.

Tous ces systèmes ont la particularité de présenter des transitions du premier ordre où nos études ont montré l'existence de différents mécanismes à travers lesquels les propriétés magnétiques (électroniques) et élastiques sont altérées. Nous avons pu révéler les effets physiques du changement de l'épaisseur de la coquille et sa conséquence sur les effets élastiques (contrainte-déformation, pression) dans la nanostructure commutable. Une méthode analytique permettant de calculer simplement la moyenne de la distance entre proches voisins, dont les résultats sont en parfait accord avec les simulations MC, est aussi proposée.

En outre, l'effet du désaccord de paramètre de maille entre le cœur et la coquille a été étudié pour les deux états de spins, HS et LS. Celui-ci a d'ailleurs montré des comportements riches et variés, tels que l'apparition de structures HS/LS labyrinthiques, les dilatations et les contractions de la nanostructure au-delà des valeurs des paramètres de maille à l'équilibre, des transitions thermiques multi-étapes et des transitions réentrantes sur la fraction HS ainsi que sur la paramètre de réseau. L'ensemble de ces résultats a été étudié et hiérarchisé. Ce type de comportement, spécifique aux réseaux nanostructuré ainsi que la dissociation entre les synergies des interactions électro-élastiques de la nanostructure cœur-coquille est ici attribuée à l'existence d'une frustration dynamique induite dans les états HS et LS, qui de notre point de vue mériterait d'être approfondie dans de futurs travaux.

Un autre type de systèmes à transition de spins étudié dans cette thèse est celui lié aux micro/nano-systèmes électromécaniques (MEMS/NEMS). Cette partie est centrée sur l'analyse théorique des aptitudes des systèmes à transition de spin en tant que commutateurs électro-élastiques. Ainsi, nous avons étendu nos modèles à l'étude des changements mécaniques à l'échelle macroscopique d'un cristal bistable doublement encastré. Le but est sa réaction à la dilatation en volume accompagnant le passage LS vers HS. Ces investigations ont mis en évidence de nombreuses observations intéressantes au regard de la flexion du cristal lors de sa transition, de sa longueur totale, de sa dynamique spatio-temporelle, de l'organisation des états de spin et de sa relation avec la distribution spatiale de l'énergie élastique. Les nouvelles perspectives acquises à travers cette étude prospective est un premier pas ouvrant la voie à des études plus réalistes à 3D.

Tous ces résultats originaux ont été obtenus en utilisant un modèle spatiotemporel basé sur une description électro-élastique du phénomène de la transition de spin, incluant à la fois les degrés de liberté de spin et de distorsion. Ces études ont été conduites avec l'objectif de répondre à des questions fondamentales liées à la température de transition des systèmes à transition de spin, à leur comportement hystérétique, aux conditions d'apparition des transitions multi-étapes, et aux effets de stimuli externes ou internes divers et variés, tels que les contraintes mécaniques imposées, le désaccord de paramètres de maille, et aux différences de champs de ligand notamment dans les systèmes cœur coquille.

Spatiotemporal study of Spin-Crossover materials: Electro-elastic Modelling in bistable Nanomaterials

Abstract:

This thesis work is devoted to the modelling and study of long-range behaviours and spatiotemporal effects occurring during thermal hysteresis mostly due to frustration driven phase transitions in Spin-Crossover (SCO) systems.

The study of different Spin-Crossover systems (Core-Shell, MEMS/NEMS) with different geometric forms during their thermo-induced spin transition have been conducted, by introducing frustration in myriad of ways: having different ligand fields for core and shell entities and thus different transition temperatures, through lattice mismatch in High Spin (HS) or Low Spin (LS) state of shell lattice with respect to that of core lattice, or by simply clamping the single crystal SCO in LS or HS state.

All of these systems exhibit first order phase transition where investigations showed different mechanisms through which magnetic (electronic) and elastic properties are altered. We have been able to reveal the effects of variation of shell width, the mechanism through which elastic properties (stress-strain, pressure) are being distributed throughout the core-shell architecture and the ways it affects the magnetic behaviour of the SCO nanoparticle. An analytical method for calculating the average nearest neighbour distances is also presented, which agrees with the Monte-Carlo simulation almost perfectly.

Furthermore, the effect of lattice mismatch in both LS and HS states of the shell lattice has been studied, and the origins of rich variety of interesting behaviours regarding the nanostructure have been explained. Factors governing the appearance of labyrinth like structures (domains) of HS and LS state, contraction or expansion of the nanostructure beyond the equilibrium lattice parameters, multistep, re-entrant phase transitions of HS fraction and lattice spacing have been studied and summarised. This type of behavior is impossible to obtain on a simple lattice. This disassociation between the synergies of the electronic and elastic coupling of the core-shell nanostructure due to the dynamically induced frustration in HS or LS state is very intriguing and would require further attention in future works.

Another SCO system studied in this thesis is related to Micro/Nano-electro-mechanical systems (MEMS/NEMS). This part is focused on understanding actuating capabilities of the SCO system, to theoretically model the behavior of

electronic and mechanic properties of SCO molecular switches, thereby contributing to the design of better micro/nano-electromechanical systems. Thus, we extend our previous theoretical work, and use microscopic electro-elastic model to explain non-negligible changes in the doubly clamped SCO beams due to stress generated through thermal expansion or contraction. Several interesting observations regarding the bending, average “crystal” length, spatio-temporal dynamics of the HS fraction, elastic energy distribution, and relaxation curves related to the stable states of the system have been discussed. The additional insight gained through this study will be a fundamental step toward the explanation of the effect of fixed edges on the structural and thermal properties of the crystal, and thus will be very helpful in modelling this behavior for the 3D lattice.

All of these original results are obtained using a spatiotemporal model based on the description of the spin-crossover problem as an electro-elastic model, combining both electronic and lattice distortion degrees of freedom. These studies are conducted in order to answer some very basic problems related to transition temperature, multistep transitions, effect of various external factors such as clamping, lattice mismatch and ligand field differences related to the SCO materials.