

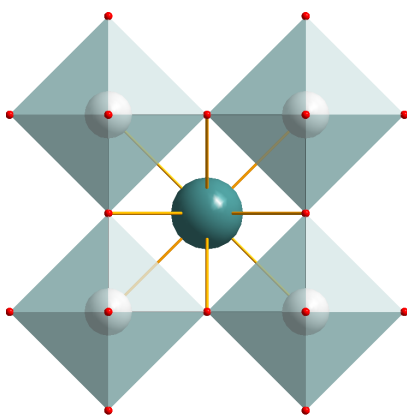
GEMaC

Groupe d'Étude
de la Matière Condensée

AXE2 - PHYSIQUE DES MATÉRIAUX MULTIFONCTIONNELS

Oxydes fonctionnels

Une des activités de l'axe Physique des matériaux multifonctionnels est centrée sur la croissance, l'étude et l'ingénierie des propriétés fondamentales de films minces et



hétérostructures d'oxydes fonctionnels de métaux de transition. Plus précisément, nous synthétisons, associons et étudions les oxydes ternaires, comme les pérovskites de formule ABO_3 et les grenats de formule $A_3B_5O_{12}$. Ces oxydes présentent une multitude de propriétés remarquables, et souvent couplées, comme le magnétisme, la supraconductivité, la magnétoresistance géante, la transition métal-isolant, la piézoélectricité, etc.

Un des enjeux majeurs actuels de la recherche en vue d'applications réside dans le contrôle et dans la manipulation des interactions fondamentales régissant les propriétés électroniques de ces oxydes à haute température critique, dans le but de maîtriser les

fonctionnalités à température ambiante.

L'originalité de l'axe repose sur nos développements expérimentaux (en croissance et en mesures spécifiques) autour de l'ingénierie des oxydes complexes nous permettant de créer des matériaux "sur mesure" grâce à notre longue expérience du dépôt laser pulsé (PLD). Nous induisons et étudions dans ces matériaux les propriétés fonctionnelles d'intérêt, telles que par exemple le couplage magnéto-électrique, la transition métal-isolant, le magnétisme et la semiconductivité, la conductivité d'interface bidimensionnelle (2D electron system), etc.

Nos compétences vont de la synthèse de matériaux et leur physicochimie en films minces, aux études de leur propriétés physiques, en passant par des développements instrumentaux spécifiques pour suivre la croissance des oxydes fonctionnels en temps réel, et pour la mise en évidence de leurs propriétés magnétiques, optiques, magnéto-optiques et de magnéto-transport.

Physique des matériaux moléculaires commutables

Parmi les matériaux étudiés dans l'axe Physique des matériaux multifonctionnels, il y a les solides moléculaires à transition de spin, les systèmes à transfert de charge et les systèmes du bleu de Prusse qui ont la caractéristique originale de combiner les deux phénomènes précédemment cités. Tous ces matériaux sont susceptibles de réaliser du stockage de l'information pour des applications en électronique moléculaire, en affichage, ou en tant que mémoires non volatiles de très haute densité dont l'information est maintenue sans apport d'énergie.

La propriété essentielle pour ce type d'applications est la bistabilité. Celle-ci se définit comme la possibilité de passer réversiblement d'un état stable à un autre (états bas spin, et haut spin pour les systèmes à transition de spin) sous l'effet d'une contrainte extérieure (température, lumière, champ magnétique, champ électrique ...), avec effet mémoire.

A l'échelle de la molécule, la bistabilité peut être associée l'existence d'un diagramme de configuration en forme de double puits. Par diagramme de configuration on entend courbe d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de déformation.

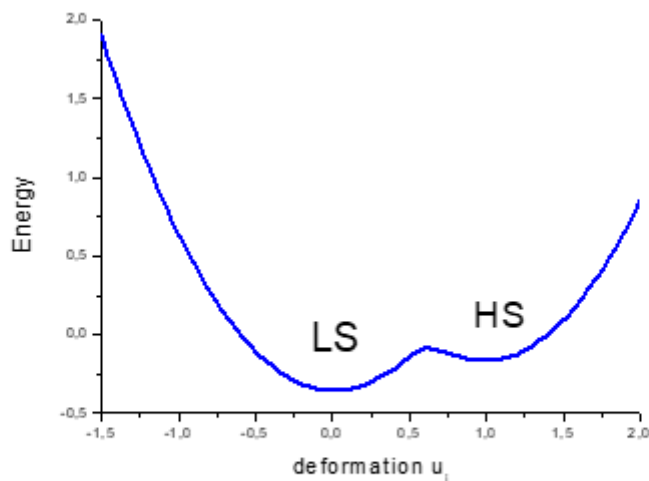


Fig.1 : Diagramme d'énergie potentielle en double puits. HS et LS correspondent aux états électroniques haut-spin et bas-spin.

Cette forme particulière (double puits, Fig. 1) apparaît dans des systèmes électroniquement dégénérés en présence de couplage vibronique: c'est l'effet Jahn-Teller dynamique (ou pseudo-Jahn-Teller lorsque le système électronique n'est que quasi-dégénéré) qui est à l'origine de la labilité électronique de la molécule.

De nombreux systèmes à transition de spin, à valence mixte, et analogues du bleu de Prusse présentent justement cette propriété. Compte tenu de l'existence du couplage vibronique, ces molécules peuvent être considérées comme des oscillateurs vibroniques, ou encore des oscillateurs bistables caractérisés par une très grande anharmonicité sur le plan intramoléculaire.

A l'échelle du solide, la bistabilité se manifeste par l'existence d'une transition de phase du premier ordre qui s'accompagne d'un cycle d'hystérésis dont la largeur dépend de l'intensité des interactions. L'hystérésis qu'il soit thermique, optique, ou autre ... est indispensable pour envisager le stockage de l'information à l'échelle macroscopique. Pour réaliser ce dernier, l'idée consiste à commuter réversiblement le système dans une zone bistable d'un état à l'autre par un agent extérieur (voir figure 2, zone de température 90-140K). Les deux états en présence peuvent être caractérisés par des couleurs différentes, des propriétés électroniques et magnétiques différentes ou par d'autres propriétés physiques (mécaniques, diélectriques, ...) sensibles au changement d'états. Ces changements sont autant de sondes possibles permettant de suivre la commutation en temps réel (voir Fig 2)

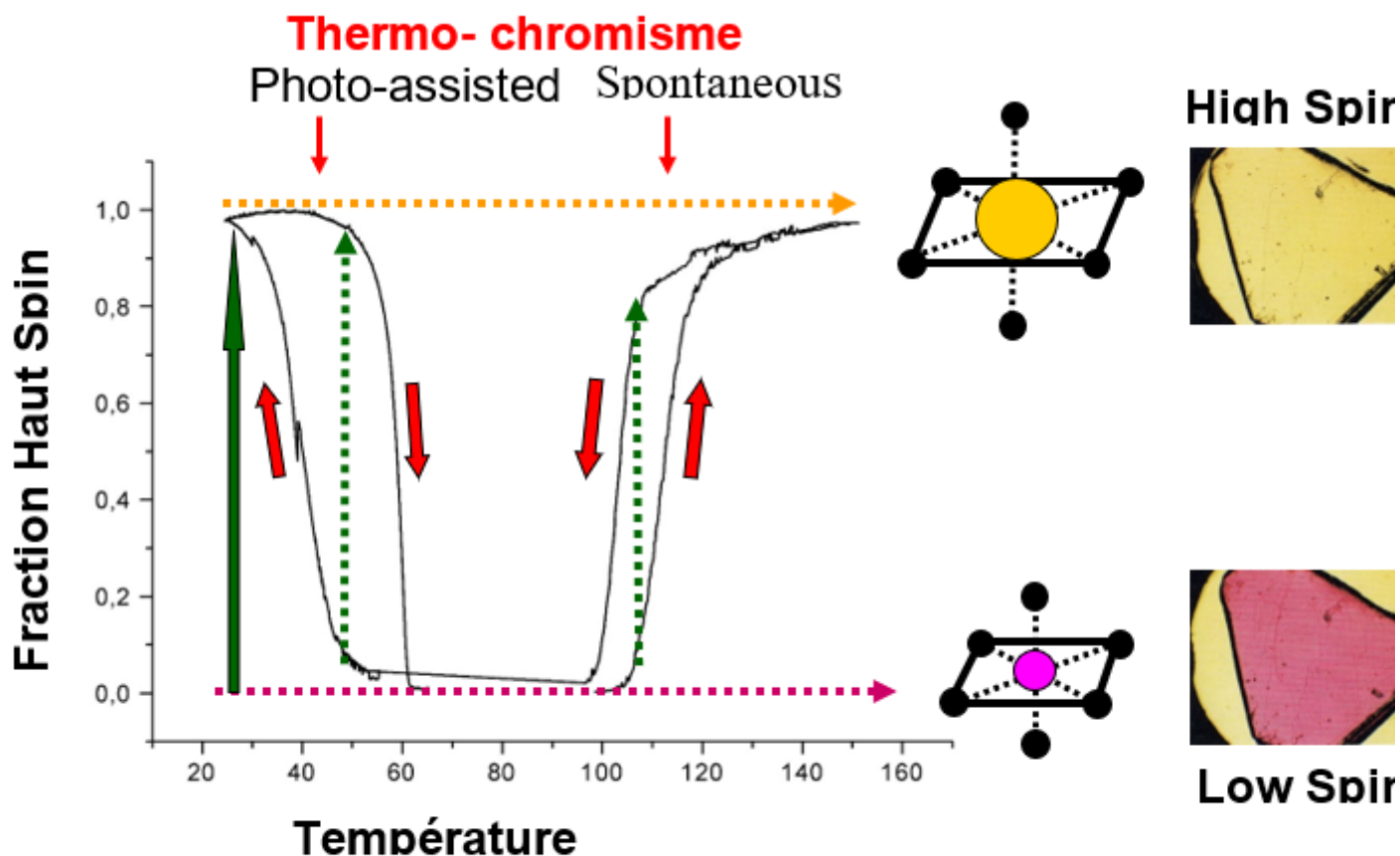


Fig.2 : Exemple du changement de la fraction haut spin en fonction de la température d'un cristal à transition de spin

Depuis la découverte de l'effet LIESST (Light-induced Excited Spin State Trapping, 1991) dans les systèmes à conversion de spin, permettant de peupler efficacement par la lumière l'état de haut spin à basse température, de nombreux laboratoires se sont intéressés aux phénomènes photo-induits dans les systèmes moléculaires. Il est important de souligner ici que l'originalité de l'effet LIESST, qui représente une variante du pompage optique (ou de spin), est sa réalisation à l'état solide. Cette propriété est très intéressante et permet d'envisager de nombreuses extensions expérimentales. Depuis, l'étude des phénomènes photo-induits dans les systèmes moléculaires organisés tels que le photo-magnétisme moléculaire, le photo-transfert électronique, le photochromisme etc. a pris beaucoup d'ampleur dans la communauté des physico-chimistes. Ce sujet est fondamental car il pose fondamentalement la problématique du rôle des états excités dans les propriétés électroniques, optiques et magnétiques dans de nombreux solides moléculaires. Les systèmes transition de spin, les systèmes à transfert de charge de type valence mixte ainsi que les analogues photomagnétiques du bleu de Prusse en sont des exemples types. Quand ils mettent en jeu deux états stables, que l'on peut peupler et dépeupler par la lumière, ces systèmes sont aussi désignés par l'acronyme "photo-switchable solids".

Cette activité a commencé dans l'équipe avec l'installation du Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles en 1994, soit avant son existence officielle. Il s'agissait alors d'étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes à transition de spin ainsi que celles des systèmes à transfert de charge (solides à valence de type ferrocène-ferricinium). Au début des années 2000, on a commencé s'intéresser aux propriétés hors d'équilibre des systèmes à transition de spin. En particulier, on avait été très intrigués par le fait que l'on pouvait photo-exciter assez facilement ces systèmes et que la relaxation de la fraction haut-spin photo-induite à basse température avait un comportement étrangement non-linéaire (thèse de Hector Constant effectuée dans le groupe). A l'époque, nous disposions de modèles efficaces, développés dans notre groupe, nous permettant de décrire les propriétés à l'équilibre thermodynamique de ces systèmes, cependant il n'y avait aucun modèle microscopique cohérent donnant une base théorique sérieuse aux comportements hors d'équilibre des solides à transition de spin, hormis l'existence d'une équation empirique proposée par A. Hauser et qui permettait une description qualitative du profil des courbes de relaxation, obtenues expérimentalement.

Notre premier apport dans ce domaine a été de poser le préalable suivant pour toute description théorique: étant donné que les comportements à l'équilibre et hors équilibres sont observés sur le même composé, ces deux phénomènes doivent être décrits par un seul et même modèle unique. Ce qui n'était pas le cas à l'époque. Par ailleurs, il est clair, que la version dynamique, se devait de retrouver le comportement à l'équilibre thermodynamique. On a donc suivi cette démarche, et apporté notre première contribution majeure à l'éclaircissement de ce phénomène en réalisant l'extension dynamique (thermodynamique hors d'équilibre) d'un modèle microscopique de type Ising très efficace dans la description des propriétés à l'équilibre (en statique). Cette extension a permis de soulever un certain nombre de problèmes physiques encore non-appareus à l'époque, liés au choix des taux de transitions entre les états métastables HS photo-induits et l'état stable bas spin. L'équation du bilan détaillé n'introduisant qu'une seule contrainte, il existait donc de multiples choix. Tous ces choix, du moment qu'ils respectent l'équation du bilan détaillé mènent aux mêmes propriétés d'équilibre, mais conduisent cependant à des profils de relaxations très différents. Pour choisir le taux de transition adéquat, nous avons considéré la nature vibronique de la transition de spin, qui en effet s'accompagne d'un large déplacement des noyaux (barrière d'énergie élastique de la figure 1). Cette distorsion de la molécule introduit donc une barrière élastique dont il

faut tenir compte dans les taux de transition, ce que l'on a fait, en proposant une dynamique de type Arrhénius (et non pas Glauber, ou Métropolis largement utilisés en magnétisme) pour le système collectif. Ce modèle microscopique, dont la dynamique tient compte de la spécificité moléculaire des systèmes à transition de spin a conduit à trois résultats majeurs : (i) premièrement il a permis de retrouver parfaitement l'équation empirique proposée par A. Hauser et qui était largement utilisée dans la communauté sans aucune connaissance de ces limitations, ni des hypothèses qu'elle impliquait. (ii) Ce modèle a aussi donné l'origine physique de la non-linéarité des courbes de relaxation : les interactions élastiques ; (iii) il a aussi clarifié les conditions d'utilisation de l'équation macroscopique existante de Hauser, qu'il retrouve exactement comme cas limite, et a précisé les hypothèses qu'elle véhicule : traitement champ moyen, absence de corrélations ...

Depuis, notre groupe a été le premier à mettre en évidence expérimentalement l'existence d'une bistabilité sous lumière dans les systèmes à transition de spin et ce en mettant en compétition l'effet d'une irradiation continue avec la relaxation thermique non-linéaire de la fraction de haut spin métastable photo-induite. Des modèles microscopiques ont accompagné ce travail et nous avons été les premiers à conceptualiser ce phénomène. Nous avons aussi étendu nos traitements dynamiques en dehors de l'hypothèse du champ moyen et nous avons proposé de nouvelles équations analytiques permettant d'expliquer et de reproduire les profils de relaxation de systèmes fortement coopératifs que l'équation empirique de A. Hauser ne pouvait expliquer. Sur ce point, nous avons apporté la preuve expérimentale et théorique, en étudiant des systèmes dilués, que les corrélations élastiques entre molécules étaient responsables de la déformation des profils de relaxation et du ralentissement de celles-ci aux temps longs.

Nos investigations théoriques et expérimentales concernent aussi les systèmes du bleu de Prusse, dont l'étude de leur caractère photomagnétique à basse température fait partie de nos préoccupations quotidiennes. En particulier, la famille des analogues du bleu de Prusse à base de sodium a l'originalité d'allier transition de spin du 1er ordre à haute température et magnétisme photo-contrôlé à basse température. C'est ainsi que nous avons démontré le caractère universel des comportements de ces systèmes en prouvant leur bistabilité photo-induite à basse température et la relaxation coopérative de leur état métastable photo-induit. Des études des propriétés magnétiques et des propriétés hors d'équilibre (en relaxation) de l'état métastable thermo-piégé nous ont permis de remonter à la structure des états photoexcités. Sur le plan théorique, nous

avons en collaboration avec S. Miyashita (Tokyo) et M. Nishino (Tsukuba) étendu nos modèles microscopiques utilisés aux transitions de spin pour tenir compte du transfert de charge et de l'ordre magnétique à basse température. Nous avons réalisé l'étude statique et dynamique (sous lumière) de ces nouveaux modèles qui ont été bien perçus par la communauté scientifique. Ces deux approches microscopiques sont parues dans Phys. Rev. B. sous la forme de deux articles distincts.