

Projet ANR-12-IS07-0003-01

SWITCHELEC

Programme Blanc Inter II - SIMI7 2012

A	IDENTIFICATION.....	2
B	RESUME CONSOLIDE PUBLIC	2
B.1	Résumé consolidé public en français	2
B.2	Résumé consolidé public en anglais.....	3
C	MEMOIRE SCIENTIFIQUE	4
C.1	Résumé du mémoire	4
C.2	Enjeux et problématique, état de l'art	4
C.3	Approche scientifique et technique.....	5
C.4	Résultats obtenus	6
C.5	Exploitation des résultats.....	8
C.6	Discussion	8
C.7	Conclusions.....	8
C.8	Références.....	8
D	LISTE DES LIVRABLES.....	9
E	IMPACT DU PROJET	9
E.1	Indicateurs d'impact	9
E.2	Liste des publications et communications.....	10
E.3	Liste des éléments de valorisation.....	11
E.4	Bilan et suivi des personnels recrutés en CDD (hors stagiaires)	12

A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	SWITCHELEC
Titre du projet	Molécules commutables pour la nano-électronique et la spintronique
Coordinateur de la partie française du projet (société/organisme)	Azzedine Bousseksou (CNRS)
Coordinateur du projet (société/organisme)	Azzedine Bousseksou (CNRS)
Période du projet (date de début – date de fin)	01/02/2013 – 31/08/2016
Site web du projet	amnol.usv.ro/pagina-05-2-a.php
Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Dr Azzedine Bousseksou
Téléphone	0561333183
Adresse électronique	boussek@lcc-toulouse.fr
Date de rédaction	11/09/2016
Liste des partenaires présents à la fin du projet (société/organisme et responsable scientifique)	LCC-CNRS (Toulouse, France) et Université de Suceava (Roumanie)

B RESUME CONSOLIDE PUBLIC

B.1 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN FRANÇAIS

Titre d'accroche du projet : Nanoélectronique moléculaire

Titre 1 : Propriétés électriques

L'objectif central de ce projet de recherche fondamentale, à l'interface de la chimie, la physique et des nanotechnologies, est l'évaluation de la possibilité d'utilisation de complexes moléculaires à transition de spin pour des applications en nanoélectronique et spintronique. Dans un premier temps, les propriétés électriques des matériaux massifs à transition de spin sélectionnés ont été analysées au moyen de la spectroscopie diélectrique. Il a été montré que la conductivité électrique et la permittivité diélectrique subissent une baisse importante lors de la transition de l'état de spin des molécules.

Titre 2 : Dispositifs électroniques

Des micro- et nanoparticules des composés moléculaires à transition de spin ont été alors intégrées par diélectrophorèse entre des électrodes micrométriques. Ainsi, nous avons obtenu un dispositif montrant un phénomène de bistabilité électrique. Des composés à transition de spin ont été par la suite intégrés par évaporation thermique au sein de jonctions nanométriques. Cette approche nous a permis de montrer, pour la première fois, que le courant tunnel dans les jonctions à transition de spin varie de façon significative lors de la commutation de l'état de spin.

Résultats majeurs du projet

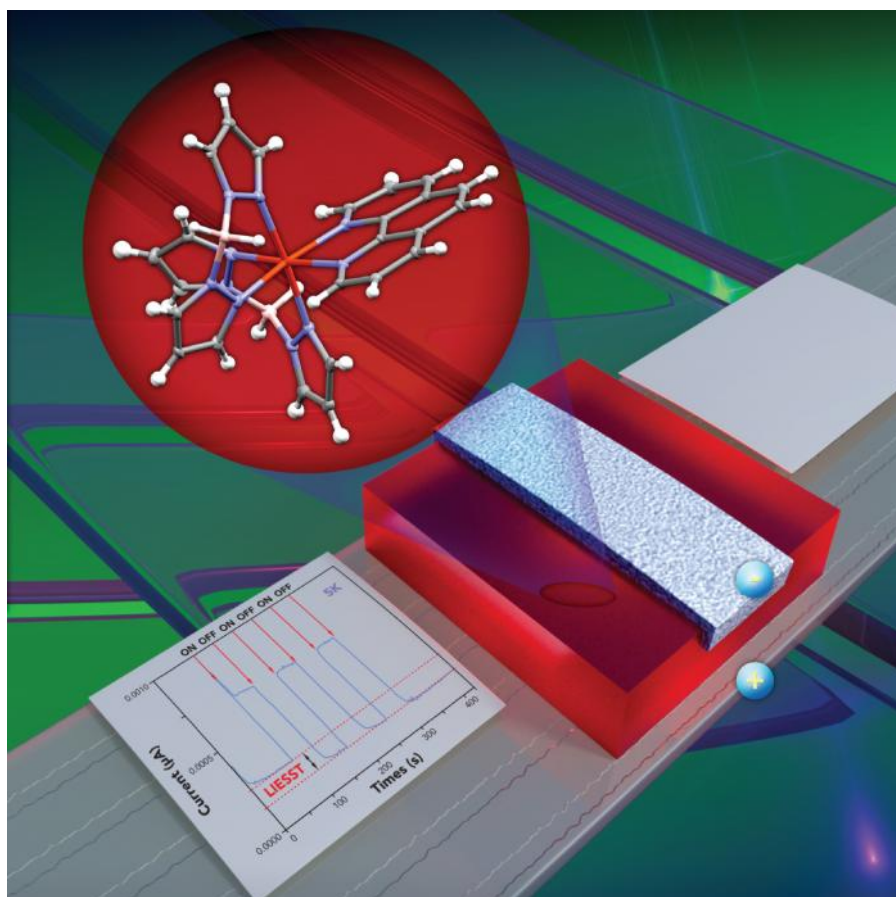
La fabrication de jonctions nanométriques robustes et bien reproductibles à effet tunnel avec des matériaux à transition de spin représente une véritable percée scientifique en vue de l'application de ces matériaux en électronique ou spintronique.

Production scientifique et brevets depuis le début du projet

Ce projet a donné lieu à 12 publications dans des revues internationales à comité de lecture (Adv. Mater., J. Mater. Chem. J. Phys. Chem., Phys. Rev., etc.). Un transfert technologique concernant

les matériaux développés est à l'étude au sein d'un projet européen avec deux partenaires industriels (H2020-MSCA-RISE-2016, Projet n° 734322).

Illustration



Informations factuelles

Le projet SWITCHELEC est un projet de recherche fondamentale coordonné par Azzedine Bousseksou (LCC-CNRS, Toulouse, France). Il associe aussi l'équipe d'Aurelian Rotaru (Université de Suceava, Roumanie). Le projet a commencé en février 2013 et a duré 43 mois. Il a bénéficié d'une aide ANR de 313 k€ pour un coût global de l'ordre de 1,1 M€

B.2 RESUME CONSOLIDE PUBLIC EN ANGLAIS

The central theme of this interdisciplinary project is the evaluation of potential interest and applicability of molecular spin crossover complexes for nanoelectronic and spintronic applications. The electrical properties of selected spin crossover compounds were analyzed first in the bulk powder form using broadband dielectric spectroscopy. It has been shown that the conductivity as well as the dielectric constant exhibit an important drop upon switching the spin state of the molecules. Micro- and nanometric particles of spin crossover complexes were then integrated by dielectrophoresis between interdigitated electrodes leading to a device exhibiting electrical bistability. Spin crossover complexes were also integrated by thermal evaporation into large-area vertical devices. This approach allowed us to demonstrate, for the first time, that the tunneling current in thin molecular junctions exhibits a significant spin-state dependence. The ensemble of these results provides guidance with new perspectives for the construction of electronic and spintronic devices incorporating molecular spin crossover materials.

C MEMOIRE SCIENTIFIQUE

Mémoire scientifique confidentiel : *non*

C.1 RESUME DU MEMOIRE

L'objectif central de ce projet de recherche fondamentale, à l'interface de la chimie, la physique et des nanotechnologies, est l'évaluation de la possibilité d'utilisation de complexes moléculaires à transition de spin pour des applications en nanoélectronique et spintronique. Dans un premier temps, les propriétés électriques des matériaux à transition de spin sélectionnés ont été analysées sous forme de poudres au moyen de la spectroscopie diélectrique en faisant varier la température, la pression, l'amplitude et la fréquence du champ électrique appliqué. Il a été montré que la conductivité électrique aussi bien que la permittivité diélectrique subissent une baisse importante lors de la transition de l'état bas spin vers l'état haut spin des molécules. La substitution des ions de Fe^{2+} actifs par des ions Zn^{2+} (ne présentant pas le phénomène de transition de spin) mène à une importante baisse de la conductivité électrique d'environ six ordres de grandeur. Nous concluons de ces résultats que les ions de fer participent directement au processus de transport des charges dans ces matériaux, que nous avons analysé dans le cadre d'un modèle de conductivité par saut de porteurs de charge activés thermiquement. Des micro- et nanoparticules des composés moléculaires à transition de spin ont été alors intégrées par diélectrophorèse entre des électrodes d'or. Ainsi, nous avons obtenu un dispositif montrant un phénomène de bistabilité électrique. La stabilité du matériau initial et le dispositif électronique ont été contrôlés avec précision et les effets concomitants de changements de température, d'irradiation lumineuse et du champ électrique sur l'intensité du courant ont été analysés en détail. D'une part, nous avons montré que le dispositif peut être adressé de manière préférentielle par une irradiation lumineuse en fonction de son état de spin, et d'autre part, nous avons démontré pour la première fois la possibilité de commutation par application d'un champ électrique. Des composés à transition de spin ont été par la suite intégrés par évaporation thermique sous vide au sein de jonctions nanométriques. Cette approche nous a permis de sonder la commutation de l'état de spin par des moyens optiques tout en détectant les changements de résistance associés, à la fois dans les régimes à effet tunnel (jonctions de 10 nm) et dans les régimes à injection (jonctions de 30 - 100 nm). Nous avons montré, pour la première fois, que le courant tunnel dans les jonctions à transition de spin diminue durant la commutation de l'état bas spin vers l'état haut spin.

C.2 ENJEUX ET PROBLEMATIQUE, ETAT DE L'ART

Dans le domaine des interrupteurs moléculaires, les composés à transition de spin (TS) présentent un intérêt particulier en raison de la large gamme de leurs applications potentielles. Ces complexes de métaux de transition présentent une commutation réversible entre les configurations électroniques appelées bas spin (BS) et haut spin (HS). La conversion entre ces deux états peut être déclenchée par divers stimuli externes tels que la température, la pression, une irradiation, un champ magnétique intense ou l'inclusion de molécules dans le composé. Les deux états de spin peuvent alors être distingués par leurs propriétés magnétiques, optiques, mécaniques, spectroscopiques et structurelles. Les changements liés à la transition de spin peuvent se propager d'une manière coopérative, ce qui peut produire des phénomènes d'hystérésis, même à température ambiante. Un aspect attrayant de la transition de spin est que la commutation de la configuration électronique peut se produire à l'échelle sub-ps, ce qui peut se traduire par des taux de transformation à l'échelle du THz. Du point de vue technologique, ces matériaux à TS ont été proposés pour de nombreuses applications :

dispositifs d'affichages, dispositifs de mémoire, capteurs de pression et de température, capteurs de gaz, nano-thermomètres, dispositifs optoélectroniques et actionneurs. Compte tenu du vaste champ d'application de ces matériaux, plusieurs groupes de recherche se sont orientés vers l'étude des propriétés électriques de ces composés, en imaginant la possibilité de leur adressage par un champ et/ou un courant électrique. L'utilisation de stimuli électriques pour contrôler (lecture/écriture) l'état de spin du système donnerait un grand avantage par rapport à d'autres stimuli tels que la température ou la pression en raison d'une dynamique plus rapide (moins d'inertie), en particulier pour des tailles réduites de matériau et une meilleure compatibilité avec les technologies actuelles. En effet, tandis que les propriétés optiques et magnétiques ont été largement étudiées pour ces composés, leurs propriétés électriques restent largement inexplorées. Récemment, plusieurs résultats encourageants ont montré une dépendance des propriétés de transport de charges de l'état de spin des molécules et des nanoparticules à TS. Néanmoins, dans la majorité de ces études, la caractérisation des dispositifs reste plutôt insuffisante et conduit à des incertitudes dans l'interprétation des résultats (des divergences sont observées par rapport aux propriétés des matériaux massifs).

C.3 APPROCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

En tenant compte de cet état de l'art [ref. 10], dans le cadre du projet SWITCHELEC, nous avons souhaité réaliser une analyse plus approfondie des propriétés de transport de charge des matériaux à TS ainsi que leur intégration dans des dispositifs micro- et nanoélectroniques (Figure 1). La spectroscopie diélectrique à large bande a été utilisée pour révéler les propriétés électriques quasi-statiques et dynamiques des matériaux à TS au niveau macroscopique à température et pression variables [refs. 1, 6, 13]. Par la suite, des particules micro- et nanométriques ont été intégrées d'une manière bien contrôlée entre des électrodes d'or interdigitées de façon à obtenir des dispositifs microélectroniques et d'étudier leur comportement électrique en température variable, sous irradiation par la lumière et sous l'effet d'un champ électrique externe [refs. 4, 9]. La robustesse et la stabilité de l'échantillon et des dispositifs électroniques ont été également étudiées [ref. 7]. Les dispositifs électroniques à base de matériaux à TS ont été réduits à l'échelle nanométrique en réalisant des dépôts de films ultra-minces, qui ont été caractérisés par des mesures de transport [ref. 11] et magnéto-transport [ref. 14]. Toutes les mesures électriques des différents composés ont été complétées par une analyse chimique et structurale. Par ailleurs, des travaux pour l'optimisation de la synthèse des nanoparticules à TS ont été également menés [ref. 8] et des études théoriques ont été réalisées pour mieux comprendre le comportement de ces composés à l'échelle nanométrique sous différent stimuli [refs. 3, 5, 9, 12].

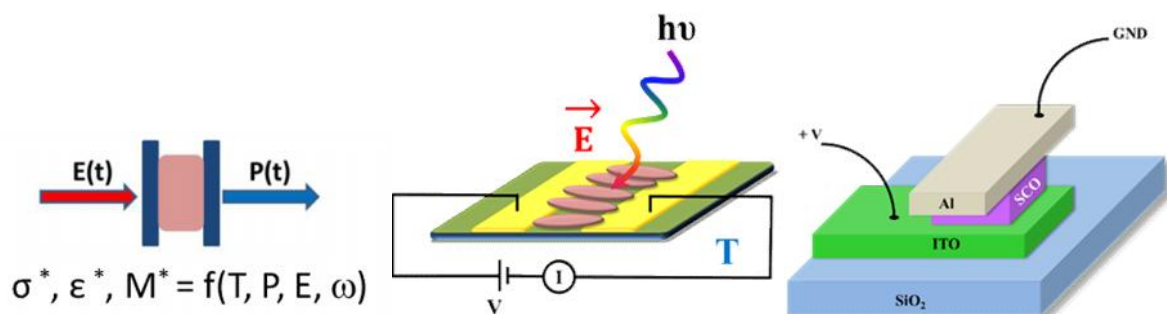


Fig. 1. Etude des propriétés électriques des composés moléculaires à transition de spin : du matériau massif aux dispositifs nanométriques.

C.4 RESULTATS OBTENUS

La caractérisation électrique de matériaux à TS est essentielle pour la compréhension de leur comportement et leurs potentielles applications dans des dispositifs micro/nanoélectroniques. Dans un premier temps, les propriétés électriques dynamiques et quasi-statiques du complexe à TS $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ et de ses analogues dilués au Zn ($[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$) ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie diélectrique en fonction de la température et de la pression appliquées. Il a été montré que la fréquence de relaxation diélectrique dépend fortement de l'état de spin du complexe (Figure 2), dénotant différents mécanismes de relaxation, qui peuvent être liés aux changements structuraux (déformation de réseau cristallin) entre les deux états de spin. Par conséquent, la conductivité AC et DC, ainsi que la constante diélectrique montrent une dépendance de l'état de spin, avec une chute importante de l'état LS à l'état HS. Toutes ces différentes quantités mesurées représentent différentes facettes de la dynamique des porteurs de charge, conférant des propriétés uniques à ces matériaux. Par la suite, la substitution des centres Fe « actifs » par des centres Zn « inactifs » nous a permis d'obtenir d'importantes découvertes sur les propriétés de transport de charge. En particulier, il a été montré que la substitution mène à une importante baisse de la fréquence de saut des porteurs de charge, ce qui est reflété par une chute de la conductivité de six ordres de grandeur (Figure 2). Ces résultats indiquent que les ions de Fe(II) avec une sphère électronique $3d^6$ ouverte participent directement au transport de charge, au contraire des ions Zn(II), qui ont une sphère $3d^{10}$ fermée.

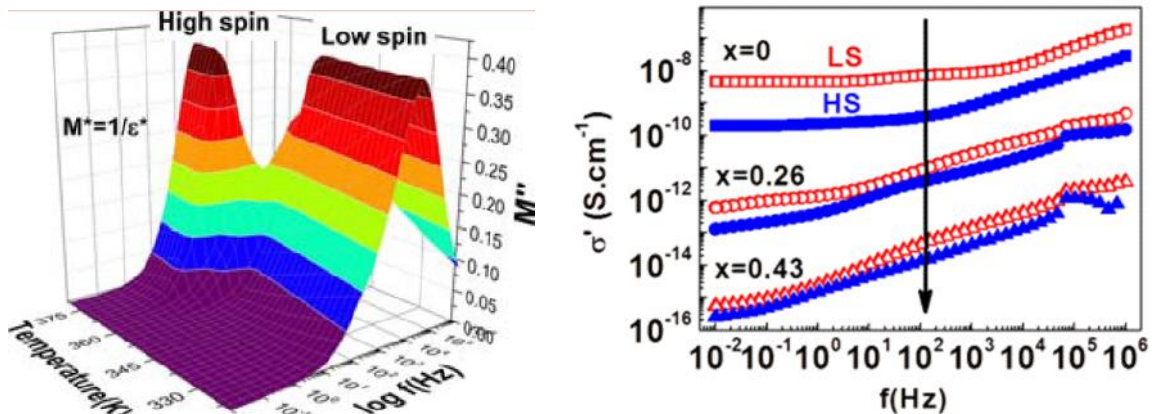


Fig. 2. Pics de pertes diélectriques du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ dans les deux états de spin. Conductivité du composé $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ pour différentes valeurs de x dans les états haut spin (HS) et bas spin (LS).

Par la suite, nous avons mis au point un procédé pour la fabrication et la caractérisation des dispositifs microélectroniques (Figure 3), à base de composés à transition de spin, obtenus par électrophorèse de particules du complexe $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. D'abord, nous avons déterminé les paramètres optimaux à l'organisation des particules entre les électrodes interdigitées, de manière à obtenir un recouvrement dense et suffisamment uniforme de l'espace entre les électrodes par les particules. En accord avec les mesures sur les échantillons massifs, l'intensité de courant dans le dispositif s'est avérée significativement plus élevée dans l'état bas spin du complexe. Nous avons également effectué une analyse de la stabilité de la transition de spin pour le matériau initial et le dispositif. Il a été montré que les particules gardent leurs propriétés de transition même après 3000 cycles de transition à l'air libre. Au niveau du dispositif, la transition de spin apparaît robuste, mais l'intensité du courant décroît de manière continue avec le nombre de cycles thermiques, en conséquence de la détérioration des contacts particule/particule et/ou particule/électrode. Nous avons également étudié les effets de l'irradiation lumineuse sur ces dispositifs. En se plaçant à une température à

l'intérieur du cycle d'hystérésis dans l'état bas spin, une diminution réversible de l'intensité du courant a été observée sous irradiation lumineuse. Cependant, dans des conditions identiques, aucun effet n'a pu être détecté dans l'état haut spin. Ces effets photo-induits semblent être reliés à la mobilité des porteurs de charge – plus élevée dans l'état bas spin du matériau. Bien que le mécanisme sous-jacent ait besoin d'être étudié plus en profondeur, il est clair que cette possibilité d'activer et de désactiver la conductivité du dispositif par la lumière est une propriété nouvelle et prometteuse. De façon remarquable, la commutation de l'état de spin par un champ électrique a été également démontrée dans ces dispositifs. Les effets du champ ont été discutés dans la cadre des modèles de type Ising statiques et dynamiques. Cette approche a permis de reproduire qualitativement les caractéristiques principales des observations expérimentales : la stabilisation de l'état BS, le ralentissement et la commutation incomplète dans le cycle d'hystérésis due aux barrières cinétiques.

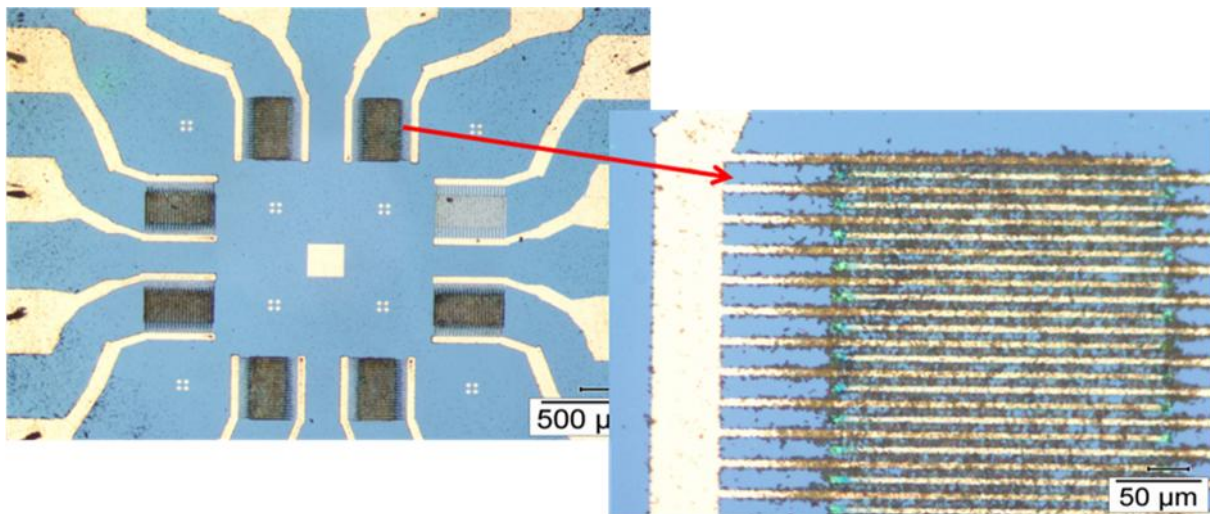


Fig. 3. Dépôts des particules du composé $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ entre des électrodes interdigitées obtenus par diélectrophorèse.

Nous avons également développé une approche originale pour les mesures de transport de charge dans le régime tunnel basé sur des dispositifs multicouches, robustes et bien reproductibles en utilisant des couches minces à transition de spin déposées par évaporation thermique (figure 4). Cette approche nous a permis de sonder le changement d'état de spin dans la couche à TS par des moyens optiques tout en détectant le changement associé de résistance, à la fois dans le régime tunnel (jonctions 'minces') et le régime à injection limité (jonctions 'épaisses'). Le principal verrou à cette approche est la nécessité d'avoir des films ultra-minces et continus de complexes à TS qui puissent résister également à la déposition d'une couche métallique supérieure. Dans ce but, le complexe à TS $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ a été synthétisé et déposé par évaporation. Il est intéressant de noter que les propriétés à transition de spin des films de ce matériau sont pratiquement indépendantes de l'épaisseur du film de $\sim 1 \mu\text{m}$ jusqu'à la sous-monocouche (i.e. molécule isolée), ce qui rend ce matériau idéal pour les dispositifs nanoélectroniques. Les dispositifs avec les jonctions de 10 nm montrent une conductivité de type tunnel, tandis que les jonctions de 30 nm et de 100 nm affichent des caractéristiques de diode. Nous avons fourni la preuve expérimentale que la commutation de l'état de spin dans les jonctions de 10 nm entraîne une augmentation substantielle et réversible du courant tunnel (jusqu'à 50 %). De plus, puisque les propriétés magnétiques de la jonction changent aussi avec la TS (diamagnétique contre paramagnétique), cela donne lieu à des perspectives encore plus attrayantes pour des applications en spintronique. Des mesures de magnéto-transport sont actuellement en cours d'exploitation.

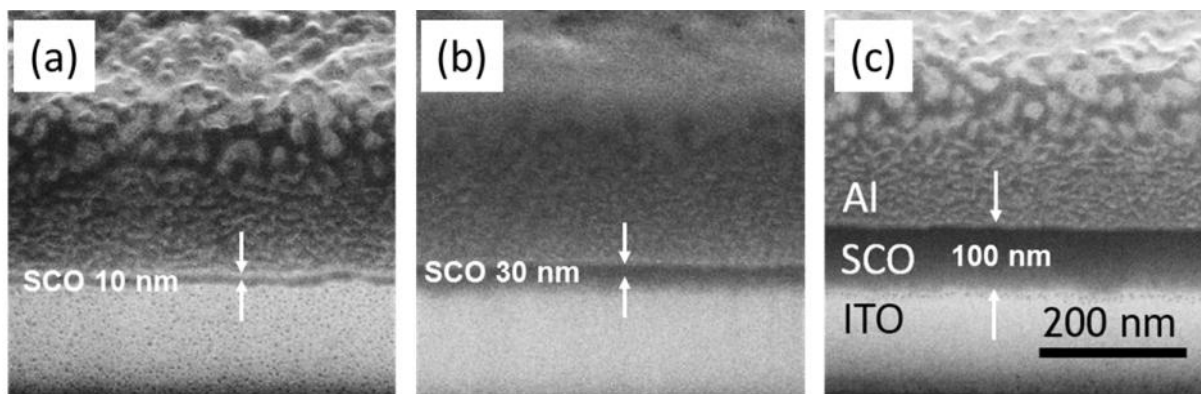


Fig. 4. Images de microscopie électronique à balayage de jonctions nanométriques du composé $[\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})]$ obtenues par évaporation thermique entre les électrodes d'ITO et d'Al

C.5 EXPLOITATION DES RESULTATS

L'ensemble de ces résultats met en évidence que les matériaux à conversion de spin moléculaire peuvent être incorporés dans de nombreux dispositifs micro et nanoélectroniques d'une manière assez simple permettant une modulation réversible des caractéristiques électriques du dispositif au moyen du changement d'état de spin des complexes métalliques. Un projet européen (SPINSWITCH, 2017-2020, cf. Section E3) vient d'être initié par les partenaires du projet SWITCHELEC afin de mieux exploiter ces résultats très encourageants.

C.6 DISCUSSION

D'un point de vue fondamental, des études avancées, incluant des approches expérimentales, mais aussi théoriques, seront nécessaires pour bien appréhender la relation entre structure moléculaire et propriétés électriques de ces composés. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) seront particulièrement utiles dans cette optique. Concernant les applications potentielles, les dispositifs à jonctions verticales que nous avons développés, apparaissent très prometteurs. En particulier, les études de magnéto-transport de ces dispositifs (en cours de réalisation au moment de la rédaction de ce rapport) représentent une perspective très intéressante du fait du changement concomitant de leurs caractéristiques électriques et magnétiques. Pour aller plus loin dans cette direction, il sera nécessaire de fabriquer des jonctions fines présentant une conversion de spin autour de la température ambiante. Une investigation plus approfondie des orbitales moléculaires impliquées dans le processus de transport de charges sera alors indispensable en utilisant des méthodes théoriques (DFT) et expérimentales (voltamétrie, spectroscopie photo-électronique).

C.7 CONCLUSIONS

Le projet ANR SWITCHELEC à l'interface de la chimie, de la physique et des nanotechnologies au sein d'un consortium parfaitement complémentaire a été un véritable succès en termes d'analyse approfondie des propriétés électriques des composés moléculaires à transition de spin et de la mise en œuvre de preuves de concept de dispositifs nanoélectroniques à base de ces molécules. En outre, il a ouvert de nouvelles perspectives de recherche et de nouvelles collaborations (P. Demont – CIRIMAT/Toulouse, I. Séguy – LAAS/Toulouse, J. Carrey – LPCNO/Toulouse) que seront pérennisées.

C.8 REFERENCES

Cf. Section E2.

D LISTE DES LIVRABLES

Date de livraison	N°	Titre	Nature (rapport, logiciel, prototype, données, ...)	Partenaires (souligner le responsable)	Commentaires
2014	1	Synthèse de nano-objets à transition de spin	Milestone	LCC	Ref. 8. Synthèse d'objets de différents tailles et formes.
2015	2	Caractérisation des nano-objets à transition de spin	Données	LCC	Ref. 8, 3 et 11. Etude de morphologie, composition, structure et propriétés à TS. Etudes théoriques.
2014	3	Fabrication des électrodes interdigitées	Prototype	LCC	Ref. 7. Techniques conventionnelles : lithographie, métallisation et lift-off.
2014	4	Diélectrophorèse	Milestone	USV	Ref. 7. Montage d'expérience et optimisation des paramètres.
2014	5	Mesures de transport sur poudre	Données	<u>USV</u> et LCC	Ref. 1 et 6. Mesures dc et spectroscopie diélectrique à température variable.
2016	6	Mesures de transport sur objet unique.	Milestone	<u>LCC</u> et USV	Ref. 11. Ces mesures en régime tunnel ont été réalisées à l'aide des jonctions nanométriques.
2017	7	Mesures de magnéto-transport	Données	USV	Ref. 14 et 5. Ces travaux sont en cours de finalisation. Leur publication est prévue en 2017.
2016	8	Mesures de transport sous pression	Données	USV	Ref. 13. Ces travaux sont finalisés et un article est en cours de rédaction.
2016	9	Mesure de transport sous éclairage	Données	USV	Ref. 4. Eclairage continu à différentes longueurs d'onde à différentes températures.
2016	10	Mesures de transport avec grille de contrôle	Milestone	<u>USV</u> et LCC	Ref. 9. La commutation sous champ a pu être obtenue même sans grille de contrôle
2016	11	Interaction avec l'industrie	Rapport	<u>LCC</u> et USV	Nous avons réussi à obtenir un financement européen (2017-2010) pour travailler avec des partenaires industriels sur la valorisation des résultats du projet ANR.
2016	12	Cours et supports associés	Rapport	USV	Ref. 10. Nous avons mis en 'open access' sur le site web du projet (amnol.usv.ro/pagina-05-2-a.php) notre article de revue et une présentation Powerpoint associée.

E IMPACT DU PROJET

E.1 INDICATEURS D'IMPACT

Nombre de publications et de communications (à détailler en E.2)

		Publications multipartenaires	Publications monopartenaires
International	Revue à comité de lecture	7 (+ 2 en cours)	4 (+ 1 en cours)
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	0	0
	Communications (conférence)	12	3
France	Revue à comité de lecture	0	0
	Ouvrages ou chapitres	0	0

	d'ouvrage		
	Communications (conférence)	1	1
Actions de diffusion	Articles vulgarisation	0	0
	Conférences vulgarisation	0	0
	Autres	0	0

Autres valorisations scientifiques (à détailler en E.3)

	Nombre, années et commentaires (valorisations avérées ou probables)
Brevets internationaux obtenus	0
Brevet internationaux en cours d'obtention	0
Brevets nationaux obtenus	0
Brevet nationaux en cours d'obtention	0
Licences d'exploitation (obtention / cession)	0
Créations d'entreprises ou essaimage	0
Nouveaux projets collaboratifs	H2020-MSCA-RISE-2016, Proposal: 734322 — SPIN SWITCH
Colloques scientifiques	0
Autres (préciser)	0

E.2 LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications parues :

1. C. Lefter, I.A. Gural'skiy, G. Molnar, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, P. Demont, Spin-state dependence of the dielectric spectra of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ complex, *Phys. Status Solidi RRL* 8 (2014) 191-193.
2. I.A. Gural'skiy, C.M. Quintero, J. Sanchez Costa, P. Demont, G. Molnár, L. Salmon, H.J. Shepherd, A. Bousseksou, Spin Crossover Composite Materials for Electrothermomechanical Actuators, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2949-2955.
3. I. Gudyma, A. Maksymov, M. Dimian, Stochastic resonance in bistable spin-crossover compounds with light-induced transitions, *Phys. Rev. E* 90 (2014) 052135.
4. C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, A. Bousseksou, Light induced modulation of charge transport phenomena across the bistability region in $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover micro-rods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5151-5154.
5. M. Dimian, P. Andrei, M. Mehta, O.A. Idubor, Thermal relaxation in magnetic multi-layer materials with mixed hysteretic behavior, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 17A745.
6. C. Lefter, S. Tricard, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, Metal substitution effects on the charge transport and spin transition properties of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 8522-8529.
7. C. Lefter, R. Tan, S. Tricard, J. Dugay, G. Molnar, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, A. Bousseksou, On the stability of the spin transition: from bulk samples to electronic devices, *Polyhedron* 102 (2015) 434-440.
8. H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, Spin-Crossover Nano- and Micrometric Rod-Shaped Particles Synthesized in Homogeneous Acid Media, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 3336-3342.
9. C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, W. Nicolazzi, A. Rotaru, A. Bousseksou, Unidirectional electric field-induced spin-state switching in spin crossover based microelectronic devices, *Chem. Phys. Lett.* 644 (2016) 138-141.
10. C. Lefter, V. Davesne, A. Rotaru, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, Charge transport and electrical properties of spin crossover materials: towards nanoelectronic and spintronic devices, *Magnetochemistry* 2 (2016) 18.
11. C. Lefter, S. Rat, J.S. Costa, M.D. Manrique-Juárez, C.M. Quintero, L. Salmon, I. Séguéy, T. Leichle, L. Nicu, P. Demont, A. Rotaru, G. Molnár, A. Bousseksou, Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7508-7514.

Publications soumises ou en préparation :

12. G. Félix, M. Mikolasek, G. Molnar, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Control of the phase stability in spin crossover core-shell nanoparticles through elastic interface energy. Submitted.
13. A. Diaconu, I. Rusu, R. Prodan, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, Piezoresistive effect in the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover complex, Under preparation.
14. A. Diaconu, V. Shalabaeva, S. Rat, I. Rusu, L. Salmon, I. Séguy, A. Rotaru, G. Molnar, A. Bousseksou, Magnetotransport properties of molecular spin crossover junctions, Under preparation.

Communications :

1. A. Diaconu, I. Rusu, R. Prodan, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru, and A. Bousseksou, „Piezoresistive effect in $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover complex”, 11th International Conference on Physics of Advanced Materials, Cluj Napoca, Romania, 7-14 September 2016 (Oral presentation)
2. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, Molecular spin crossover phenomenon at the nanoscale: photonics, motion and integration, 42th International Conference on Coordination Chemistry, Brest (France) 3-8 July 2016 (invited)
3. S. Rat, C. Lefter, P. Demont, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, Spin crossover nanomaterials, 42th International Conference on Coordination Chemistry, Brest (France) 3-8 July 2016 (poster)
4. C. Lefter, I. Rusu, S. Tricard, H. Peng, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Bousseksou, and A. Rotaru, "Charge transport phenomena in molecular spin crossover materials: DC and AC analysis", 10th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics, 19-20 Mai 2015, Iasi, Romania (Oral presentation)
5. G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Spin crossover nanomaterials: from fundamental questions towards applications, ECMM 2105, 5th European Conference on Molecular Magnetism, Zaragoza (Spain) 6-10 Septembre 2015 (invited)
6. M. Mikolasek, H. Peng, G. Félix, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Nanoparticules à transition de spin : effets de surface et modélisation, Les journées Surfaces et Interfaces, Toulouse 28-30 Janvier 2015 (poster)
7. C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnar, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Light induced modulation of charge transport phenomena across the bistability region in molecular spin crossover micro-rods", The twelfth international conference "Correlation Optics 2015", Chernivtsi, Ukraine September 14-18, 2015 (Invited presentation)
8. C. Lefter, I. Rusu, S. Tricard, H. Peng, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, A. Rotaru, "Spin crossover materials for nanoelectronic and spintronic devices", Amorphous and Nanostructured Magnetic Materials – ANMM' 2015, Iasi, 21-24 September 2015. (Poster presentation)
9. C. Lefter, A. Rotaru, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, Electrical properties of spin crossover materials, Journées Scientifiques du GDR Magnétisme et Commutation Moléculaires II, Dourdan (France) 10-12 Décembre 2014 (poster)
10. C. Lefter, S. Tricard, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Dilution effect on intrinsic charge transport and dielectric properties of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (with $x=0, 0.26$ and 0.43) spin crossover compound", Electroceramics 14, 16-20 June 2014, Bucharest, Romania, (oral presentation)
11. L. Salmon, Spin Crossover Nanomaterials, 11th Conference on Solid State Chemistry (SSC 2014), Trencianske Teplice (Slovakia) 6-11 July 2014 (invited conference)
12. C. Lefter, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Electric-field-induced spin-state switching in spin crossover particles", ElecNano, 26-28 May 2014, Paris, France, (oral presentation)
13. C. Lefter, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Unusual photocurrent in a spin crossover compound", ElecNano, 26-28 May 2014, Paris, France, (poster presentation)
14. C. Lefter, S. Tricard, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Charge transport phenomena in molecular spin crossover compounds", 1st Autumn School on Physics of Advanced Materials, Iasi, Romania, 22-28 September 2014 (poster presentation)
15. C. Lefter, I.A. Gural'skiy, S. Tricard, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, A. Graur, A. Rotaru, "Studies regarding stability issues of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover complex", 10th International Conference on Physics of Advanced Materials, Iasi, Romania, 22-28 September 2014 (Best Poster Award)
16. A. Rotaru, C. Lefter, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud and A. Bousseksou, "Molecular Spin Crossover Materials: New Perspectives in Molecular Spintronics and Nanoelectronics", CNFA Iasi 2013 (invited)
17. A. Rotaru, C. Lefter, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud and A. Bousseksou, "Electrical properties of molecular spin crossover materials: towards nanoelectronic devices", ACIN 2013, Namur, Belgium (poster)

E.3 LISTE DES ELEMENTS DE VALORISATION

Nouveaux projets collaboratifs :

H2020-MSCA-RISE-2016, Proposal: 734322 — SPINSWITCH (Multifunctional Spin Crossover Materials)

Coordinateur : A. Rotaru

Partenaires : A. Bousseksou, J.A. Real, O. Boiko, V. Ksenofontov, O. Palamariuc, S. Sergiu.

Dates : 2017-2020

Budget : 954 k€

E.4 BILAN ET SUIVI DES PERSONNELS RECRUTES EN CDD (HORS STAGIAIRES)

Identification				Avant le recrutement sur le projet			Recrutement sur le projet				Après le projet				
Nom et prénom	Sexe H/F	Adresse email	Date des dernières nouvelles	Dernier diplôme obtenu au moment du recrutement	Lieu d'études (France, UE, hors UE)	Expérience prof. Antérieure, y compris post-docs (ans)	Partenaire ayant embauché la personne	Poste dans le projet	Durée missions (mois)	Date de fin de mission sur le projet	Devenir professionnel	Type d'employeur	Type d'emploi	Lien au projet ANR	Valorisation expérience
Constantin Lefter	H	lefter.constantin@gmail.com	En contact	master	UE	0	LCC-USV	doctorant	36	Janvier 2016	CDI	privé	ingénieur	non	oui
Mirko Mikolasek	H	Mirko.mikolasek@lcc-toulouse.fr	En contact	master	France	0	LCC	doctorant	36	Aout 2016	CDD	EPIC	chercheur	oui	oui
Simon Tricard	H		En contact	doctorat	France	2	LCC	postdoc	6	Novembre 2014	CDI	EPIC	chercheur	oui	oui
Sylvain Rat	H	Sylvain.rat@lcc-toulouse.fr	En contact	master	France	0	LCC	doctorant	6	Octobre 2015	Thèse encore en cours	N/A	N/A	N/A	N/A
Iurii Suleymanov	H	Iurii.suleymanov@lcc-toulouse.fr	En contact	doctorat	Hors UE	0	LCC	postdoc	6	Juillet 2016	Recherche d'emploi	N/A	N/A	N/A	N/A
Olena Kraieva	F	olenakraieva@gmail.com	En contact	master	Hors UE	0	LCC	doctorant	6	Avril 2015	CDI	privé	ingénieur	non	oui
Carlos Mario Quintero Pinzon	H	cmquintero@gmail.com	En contact	doctorat	Hors UE	2	LCC	postdoc	6	Aout 2014	CDI	privé	ingénieur	non	oui
Ionela Rusu	F	ionelar@eed.usv.ro	En contact	doctorat	UE	2	USV	postdoc	36	Janvier 2016	CDI	EPIC	chercheur	oui	oui