

Raport științific

privind implementarea proiectului în perioada Februarie – Decembrie 2013

Introducere

Pe parcursul ultimilor ani tehnologia informației a evoluat semnificativ, necesitând putere de calcul și capacitate de stocare sporite. Acest lucru a fost obținut până în prezent prin miniaturizarea componentelor electronice, ceea ce a dus la o densitate mai mare a elementelor active (tranzistori, unități magnetice de memorie), oferind o capacitate mai mare de procesare și stocare a informației. Miniaturizarea acestor componente a adus în prim plan o serie de noi provocări, datorită efectelor cuantice (în special la materialele semiconductoare) și a efectului superparamagnetic (la materialele feromagnetice). Aceste dezavantaje pot fi depășite prin proiectarea de noi dispozitive electronice utilizând materiale moleculare bistabile. O clasă de materiale moleculare bistabile ce pot fi folosite pentru dispozitive nanoelectronice o constituie materialele cu tranziție de spin. Aceste materiale prezintă proprietatea de bistabilitate la temperaturi ridicate și pot fi sintetizate sub diferite morfologii. Compușii cu tranziție de spin prezintă bistabilitate la nivelul proprietăților electronice, optice și magnetice și pot fi controlate prin aplicarea unor perturbații externe (temperatură, presiune, lumină etc.). Aceste două stări electronice se află în competiție termodinamică, starea low spin (LS) la temperaturi joase și starea high spin (HS) la temperaturi ridicate.

Oportunitatea acestui studiu îl constituie faptul că, deși aceste materiale sunt intens studiate din punct de vedere optic și magnetic, proprietățile electrice ale acestor sunt în mare parte necunoscute.

Pentru îndeplinirea cu succes al acestui studiu va trebui să obținem materiale cu diferite forme și dimensiuni ce prezintă proprietatea de bistabilitate asociată tranziției de spin **în soluție**. Al doilea pas este găsirea unei metode prin care putem **dispersa și organiza particulele între electrozi**. Odată ce aceste particule sunt conectate la electrozi, ele trebuie să **prezinte în continuare tranziția de spin**.

Gradul de acoperire a obiectivelor realizate

Un prim obiectiv prevăzut în cadrul proiectului nostru a fost **sintetiza unor sisteme de nano-particule cu tranziție de spin cu proprietăți controlabile**. Acest obiectiv a fost îndeplinit de *partenerul francez*, prin sintetizarea unor serii de compuși cu tranziție de spin de diferite dimensiuni și forme (nano-particule și micro-particule cu un factor de formă important (formă alungită)).

Al doilea obiectiv a constat în găsirea unei metode eficiente de manipulare a acestor particule care să permită organizarea controlată a acestora în rețelele de nano-/micro-electrozi. Tehnica studiată a fost **nano-electro-manipularea prin dielectroforeză**, metodă ce ne-a permis să organizăm între electrozi particulele cu forma alungită ce sunt caracterizate de un factor de formă important (cca. 10-20).

Al treilea obiectiv abordat pe parcursul acestui prim an, a fost studiul conductivității în **curent alternativ** și **curent continuu** pe un ansamblu de particule, cât și un studiu amănunțit asupra stabilității termice și electrice ale compușilor utilizați cu scopul de a obține mai multe informații cu privire la mecanismul de conducție în sistemele cu tranziție de spin.

Sinteza unor sisteme de nano-particule cu tranziție de spin cu proprietăți controlabile.

Sinteza compușilor cu tranziție de spin a fost realizată de grupul condus de Dr. Azzedine Bousseksou din cadrul Laboratorului de Chimie de Coordinație (LCC) din Toulouse, Franța. Compușii sintetizați și analizați pe perioada primului an, au fost $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1H-1,2,4-triazol), sub formă de **nano-particule sferice** cu un **diametru de aprox. 15nm** (Figura 1(a)), cât și sub formă alungită (sub formă de bastonașe) de 2 μm lungime și 200-300nm în diametru (Figura 2), adică cu un factor de formă de ~ 10 . Pentru a obține mai multe informații despre mecanismul de conducție electrică în sistemele 1D cu tranziție de spin au mai fost sintetizate și o serie de compuși diluați cu Zn, rezultați din compusul nediluat, $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Figura 2(b)-(c)). S-a încercat ca sinteza sistemelor diluate să se facă astfel încât morfologia sistemelor obținute să fie cât mai apropiată (toți cei trei compuși au aprox 2 μm lungime și 200-300nm în diametru), astfel încât singurul parametru important ce variază între cei trei compuși să fie concentrația de impurități de Zn. Astfel, s-a obținut o serie de compuși având următoarele grade de diluție:

$x=0$ (compusul **S1**), $x=0.26$ (compusul **S2**) și $x=0.43$ (**S3**). Alegerea dopantului a fost motivată de caracteristicile speciale ale ionului de Zn și anume: raza ionică a acestuia este comparabilă cu cea a ionului de Fe în starea HS, păturile electronice 3d sunt complet ocupate.

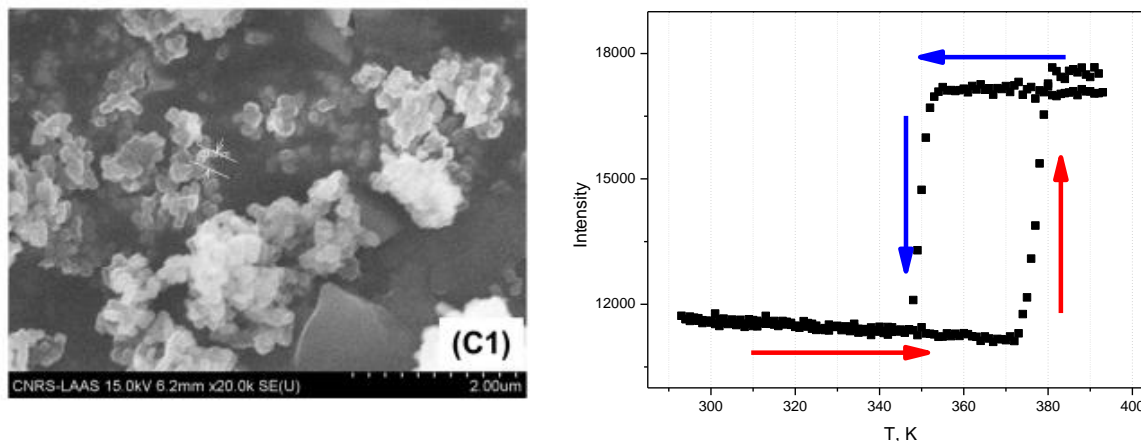


Figura 1 Micrografie TEM a compusului $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sintetizat sub formă sferică cu un diametru nominal de 15nm (stânga) și dependența termică a reflectanței (dreapta)

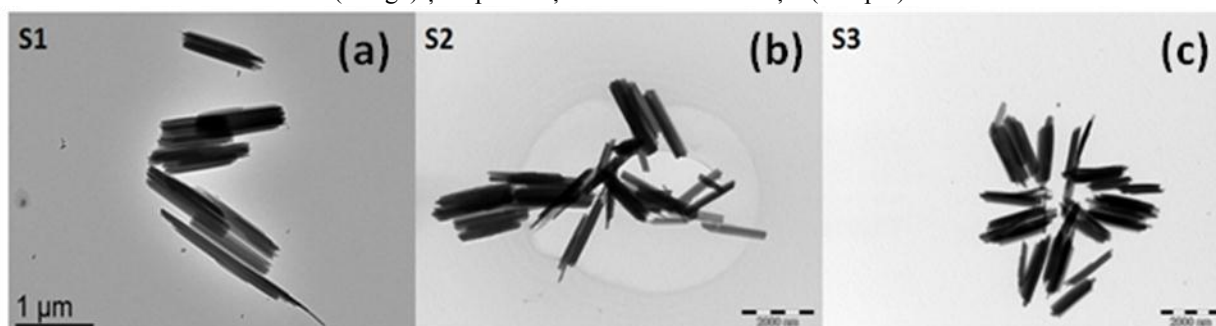


Figura 2 Micrografiile TEM ale compuşilor „sub formă de bastonașe” în stare pură (a) și a celor cu diferite grade de diluție: $x=0.26$ (b) și $x=0.43$ (c)

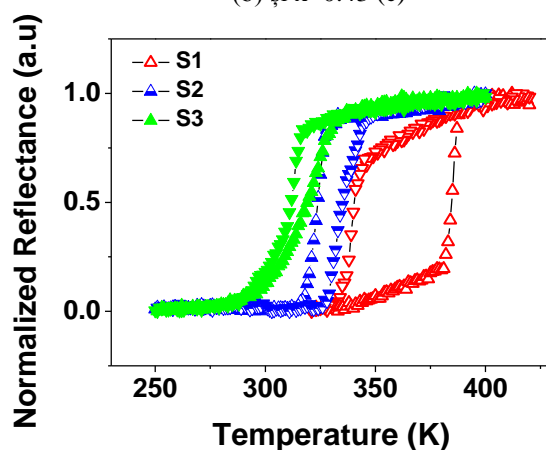


Figura 3 Dependența termică a reflectanței normalizate pentru compuşii S1, S2 și S3

Efectul diluției cu impurități de Zn este vizibil și asupra fenomenului de comutare a stării de spin unde putem observa o diminuare a cooperativității și o deplasare a temperaturilor de comutație către valori mai mici (Figura 3).

Organizarea controlată a particulelor în sistemele de electrozi. Nano-electro-manipulare prin dielectroforeză.

Pentru îndeplinirea obiectivului nostru de a măsura proprietățile electrice ale unui dispozitiv cu tranziție de spin este necesar punerea la punct a unei tehnici de organizare a particulelor între electrozii considerați.

Astfel, având în vedere faptul că aceste materiale au un puternic caracter izolant, am optat pentru o serie de electrozi interdigitali (Figura 4), această geometrie permitându-ne să obținem un semnal electric îmbunătățit (sistemul comportându-se ca un sistem de rezistori în paralel).

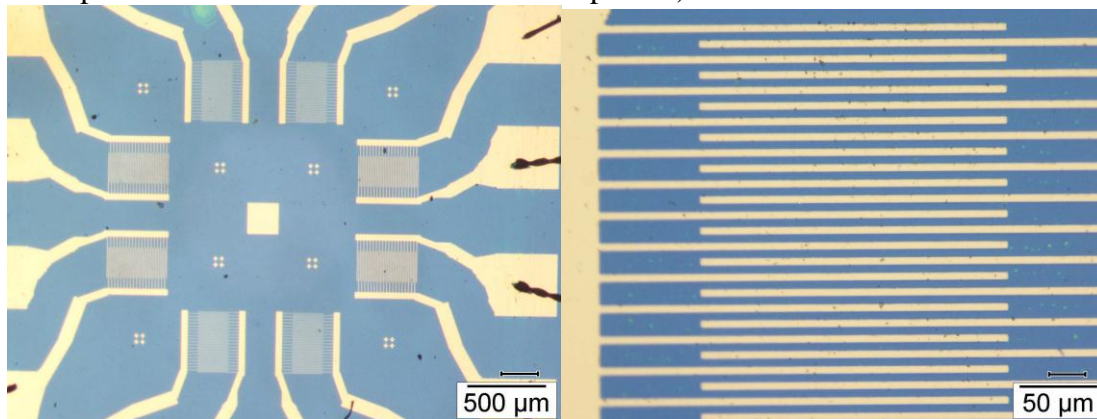


Figura 4 Serie de 8 electrozi interdigitali (stânga) și zoom pe un set de electrozi interdigitali (dreapta)

Astfel, a fost realizat un studiu detaliat asupra influenței intensității câmpului electric aplicat între electrozi și al frecvenței acestuia. După cum era de așteptat, viteza de depunere a particulelor este proporțională cu amplitudinea câmpului electric aplicat între electrozi. În ceea ce privește analiza în frecvență, am observat o puternică dependență a organizării particulelor de aceasta, astfel că pentru frecvențe joase particulele sunt depuse în exteriorul suprafeței comune dintre electrozi, acestea nerealizând contactul electric.

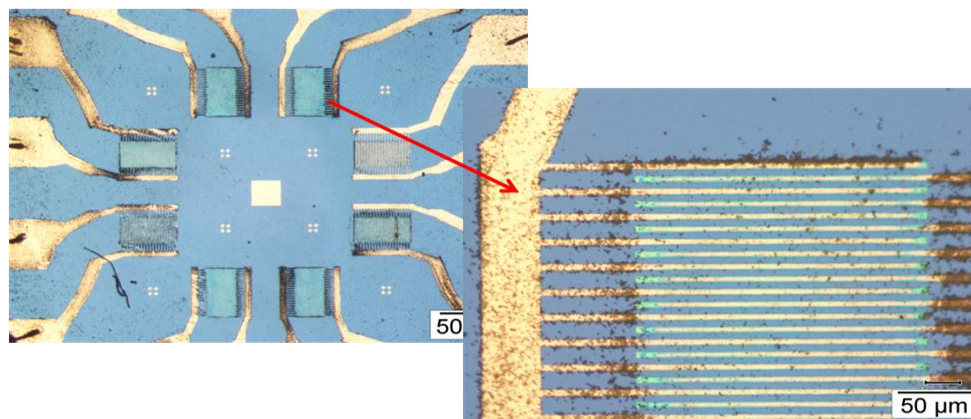


Figura 5 Organizarea particulelor prin dielectroforeză la 10Hz și 7.5V

Frecvențele optime pentru sistemele studiate au fost găsite în gama 1kHz și 10kHz (Figura 6). În această gamă de frecvențe particulele sunt organizate doar între electrozi, realizându-se contactul între electrozi.

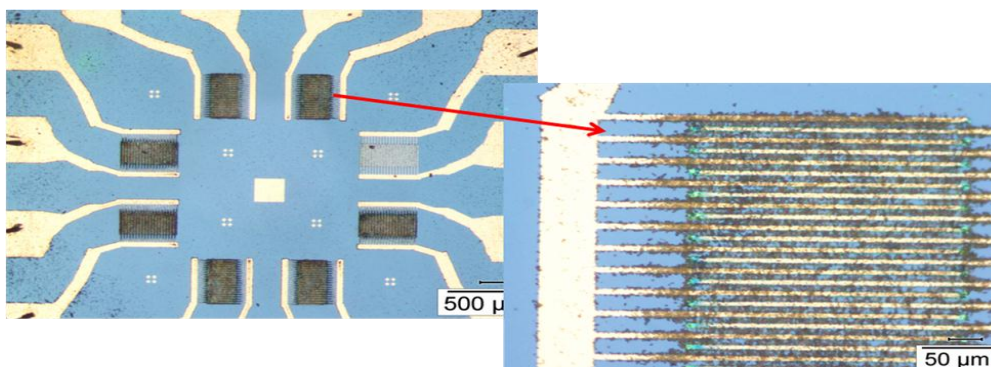


Figura 6 Organizarea particulelor prin dielectroforeză la 1kHz și 7.5V

Pentru frecvențe mai ridicate (100kHz), particulele se concentrează la vârfurile electrozilor, acolo unde câmpul electric este mai puternic.

Caracterizarea proprietăților electrice în regim continuu (d.c.) și alternativ (a.c.)

Sistemele sintetizate de către partenerul francez au fost caracterizate din punct de vedere electric, atât în regim continuu (d.c.), cât și în regim alternativ (a.c.).

În figura 7 este prezentată dependența termică a curentului electric în regim continuu înregistrată de compusul nediluat, la aplicarea unui câmp electric de 50 kV/cm. Ca și în rezultatele anterioare, raportate în cadrul grupului nostru, am obținut o puternică dependență a curentului electric d.c. de starea de spin a compusului, starea LS fiind mai conductoare decât starea HS, fapt explicat prin luarea în considerare a contribuției fononilor, contribuție mai importantă în starea LS (frecvențele de vibrație ale rețelei fiind mai mari în LS).

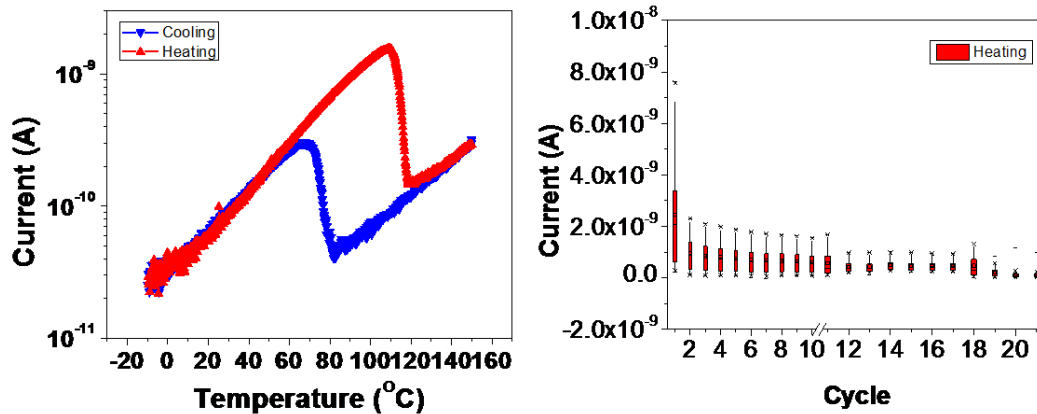


Figura 7 (Stânga) Dependența termică a curentului electric d.c. în funcție de starea de spin. **(Dreapta)** Degradarea proprietăților electrice după o serie de cicluri termice (LS->HS>LS)

În urma studiului stabilității în timp a acestor materiale, am observat că după efectuarea consecutivă a mai multor cicluri în temperatură se observă o diminuare a curentului măsurat (vezi Fig. 7 (dreapta)). Astfel, se poate observa că după primul ciclu, nivelul curentului scade semnificativ, după care se observă o descreștere ușoară până la ciclul al 10-lea curentul descrește ușor. Deoarece proprietățile magnetice și cele optice rămân nealterate în urma tratamentului termic, acest efect a fost pus pe seama unei modificări chimice indusă de către purtătorii de sarcină. Totuși, o analiză mai amănunțită a acestui efect va fi efectuată și în perioada următoare.

Pentru a aduce informații complementare cu privire la mecanismul de transport, am efectuat un studiu al proprietăților electrice în regim alternativ prin spectrometrie de impedanță. Acest studiu ne-a permis accesul la parametri fizici importanți din punct de vedere aplicativ, cum ar fi permitivitatea dielectrică sau modulul electric. Analiza modului electric a fost efectuată pentru evitarea efectelor de artefact ce pot apărea în urma contactului dintre electrozi și particule.

Astfel, am arătat **pentru prima dată la această clasă de materiale**, o diferență semnificativă între stările LS și HS a permitivității dielectrice (ϵ' în starea LS este de 5 ori mai mare decât în starea HS), parametru ce reflectă capacitatea materialului de a stoca energie deschizând astfel drumul spre elaborarea de celule de memorie capacitive. Analiza în curent alternativ a confirmat caracterul mai conductor al stării LS în raport cu starea HS, lucru observat și în analiza d.c.

Analiza dependenței termice a modului electric, definit ca inversul permitivității complexe ($M^*(f) = 1/\epsilon^*(f)$), a evidențiat o separare considerabilă între starea LS și HS a frecvențelor de relaxare a purtătorilor de sarcină, de aproximativ 10³Hz (Figura 16 (a) și (b)).

În Figura 16(c) este prezentată dependența modului electric normalizat de frecvența normalizată. Din această reprezentare putem observa faptul toate curbele ce reprezintă M'' într-o anumită stare de spin (fie LS, fie HS) se suprapun. Acest lucru indică faptul că procesele dinamice sunt identice la toate temperaturile dintr-o anumită stare de spin, dar se modifică odată cu modificarea stării de spin.

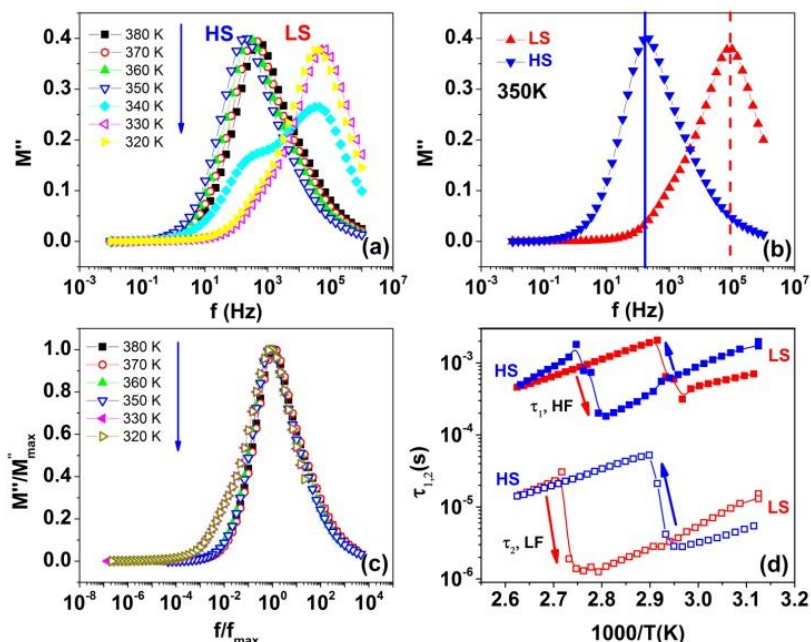


Figura 2 (a) Modulul electric al compusului pur sub formă de nanoparticule cu formă sferică având cca. 15 nm în diamteru, (b) dependența de spin a frecvențelor de relaxare, (c) graficul normalizat a dependenței M'' de frecvență normalizată, (d) cicluri termice de histeresis a timpilor de relaxare

Foarte interesant este faptul că modulul electric (și implicit timpul de relaxare) depinde, de asemenea, de starea de spin a materialului, prezentând un histeresis termic similar celui obținut în proprietățile magnetice/optice. De asemenea, această analiză, ne-a permis să punem în evidență efectului unei anizotropii de formă asupra proprietăților electrice, care rezultă din caracterul 1D al acestor materiale, sugerând că deplasarea purtătorilor de sarcină se face, preferențial, în lungul lanțului de molecule.

Diseminarea rezultatelor

Articole sumise/acceptate în jurnale cu factor de impact ISI:

1. **Constantin Lefter**, Il'ya A. Gural'skiy, Haonan Peng, **Gábor Molnár**, **Lionel Salmon**, **Aurelian Rotaru**, **Azzedine Bousseksou**, Philippe Demont, „*Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$* “, accepted with minor revisions on 04.12.2013 in **Physica Status Solidi – Rapid Research Letters** (ISI impact factor: 2.388)
2. **Constantin Lefter**, Simon Tricard, **Gábor Molnár**, **Lionel Salmon**, **Aurelian Rotaru**, **Azzedine Bousseksou**, Philippe Demont, “*Dilution effect on intrinsic charge transport and dielectric properties of $[Fe_{1-x}Zn_x(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (with $x=0, 0.26$ and 0.43) spin crossover compound*”, în etapa finală de revizuire.

Participări la conferințe naționale și internaționale:

1. **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)**
2. **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, Belgia (poster)**

Director proiect,
Conf. univ. dr. Aurelian ROTARU