

Universitatea “Ștefan cel Mare” din Suceava

Raport științific

2022

**Titlul proiectului:**

*„Dispozitive nanoelectronice inteligente pe bază de materiale moleculare comutabile - SmartDevice”*

**Perioada de raportare: 14 Septembrie 2020 – 13 Septembrie 2022**

**Cod Proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2019-2194**

**Nr. Contract: TE 123 / 2020**

DIRECTOR DE PROIECT,  
conf. univ. dr. Aurelian ROTARU

- Suceava 2022 -

## Introducere:

Progresul înregistrat recent în sinteza materialelor cu tranziție de spin (SCO) la scară nanometrică a condus la imaginarea unor noi aplicații tehnologice în domeniul nanoelectronicii și/sau a spintronicii moleculare. Într-adevar, existența unui efect de memorie (histerezis) în proprietățile electrice și dielectrice conferă acestor materiale moleculare noi perspective în a fi integrate în dispozitive electronice reale cu proprietăți modulabile.

În ciuda rezultatelor remarcabile raportate în ultimul deceniu cu privire la înțelegerea mecanismului de transport de sarcină și a tehnicilor de nanostructurare a acestor materiale sub formă de straturi subțiri, rămân provocări care necesită clarificate. Aceste provocări implică, pe de o parte extinderea portofoliului de complecși moleculari cu tranziție de spin care să prezinte proprietăți robuste de comutare deasupra temperaturii ambiante, iar pe de altă parte, punerea la punct a unor tehnici de nanostructurare a acestora sub formă de straturi subțiri.

Pe perioada implementării acestui proiect au fost acoperite toate obiectivele prevăzute, atât din punct de vedere științific cât și în materie de publicistică. Astfel, rezultatele obținute în cadrul acestui proiect au fost diseminate în **4 articole indexate ISI (4 articole prevăzute), 1 articol trimis spre evaluare** și prezentate la **7 conferințe internaționale** (3 prezentari prevăzute) sub forma a **5 prezentări orale** (din care 3 prezentări Invited, 1 Keynote) și **2 prezentări sub formă de poster**. De asemenea, subliniem faptul că rezultatele obținute în cadrul acestui proiect vor face subiectul a altor 3 articole indexate ISI ce vor fi trimise spre evaluare până la sfârșitul acestui an calendaristic.

## Rezultate semnificative obținute în cadrul proiectului

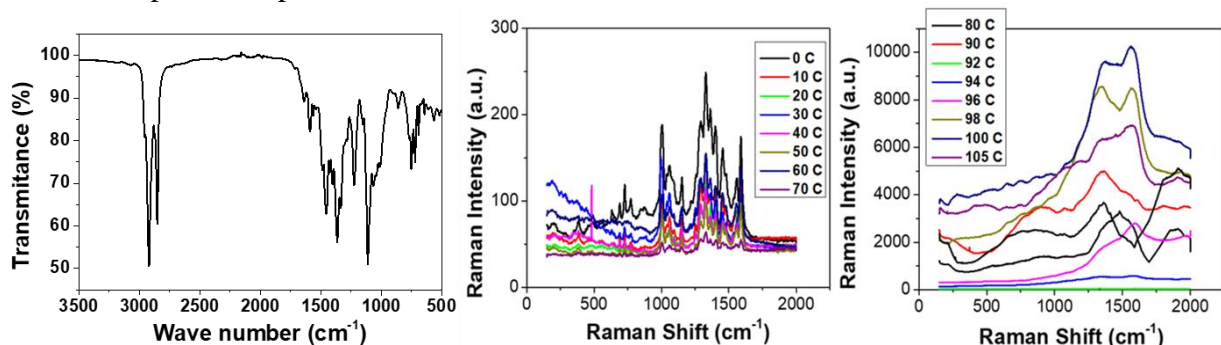
Un prim obiectiv prevăzut în cadrul proiectului a constat în analiza proprietăților fizico-chimice și de transport de sarcină în materiale cu tranziție de spin, sub acțiunea unor stimuli externi precum temperatură și presiune.

### ***1. Analiza proprietatilor fizico-chimice si de transport de sarcina in materiale cu tranziție de spin, sub actiunea unor stimuli externi .***

1.1 **În cadrul acestei activități am pus în evidență, pentru prima dată, o dependență a proprietăților electrice și dielectrice de starea de spin într-un nou complex cu tranziție de spin pe bază de Fe(II) cu liganzi tridentati asimetrici funcționalizați N<sup>3</sup>- (1- (piridin- 2-il) etiliden) benzohidrazidă.** Acest complex a fost sintetizat în cadrul grupului de cercetare condus de către prof. Antonio REAL, la Universitatea din Valencia, Spania. Complexul a fost sintetizat sub formă de pulberi și prezintă o tranziție de spin deasupra temperaturii ambiante, acompaniată de un histerezis termic. O particularitate a acestui complex o reprezintă un punct de topire mult mai scăzut, comparativ cu complecșii moleculari clasici, în jurul a 80 °C - 90 °C. Cu toate acestea, complexul își păstrează proprietățile de comutare chiar și în fază lichidă, tranziția din fază solidă în fază lichidă și vice-versa fiind reversibilă.

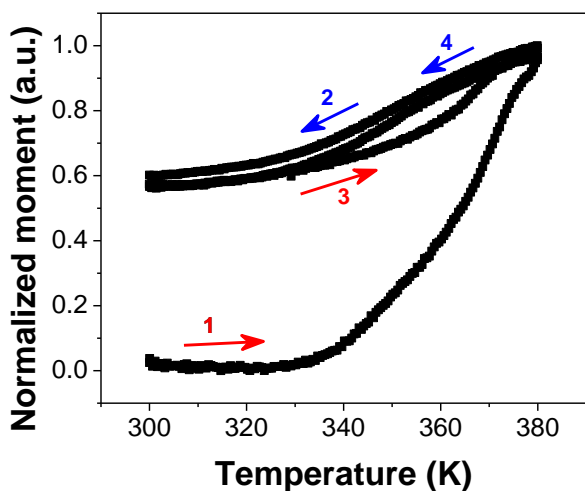
**Analiza proprietăților fizico-chimice și de transport de sarcină în materiale cu tranziție de spin, sub acțiunea unor stimuli externi.** Un prim pas în demersul nostru a constat în analiza proprietăților vibraționale ale complexului cu tranziție de spin analizat. Analiza spectrală FTIR prezintă benzi de vibrație caracteristice complexului sintetizat, confirmând compoziția chimică a acestuia. Această analiză a fost completată cu o analiză spectrometrică Raman, în temperatură variabilă, care permite monitorizarea tranziției de spin prin evoluția benzilor caracteristice legăturii metal-ligand (Fe-N) situate la frecvențe mici (200 cm<sup>-1</sup> -500 cm<sup>-1</sup>). Tranziția de spin este confirmată și de analiza proprietăților magnetice ale complexului studiat (figura 2). Pentru

temperaturi mai mari de 80 °C, spectrele Raman suferă modificări radicale, aceste modificări fiind cauzate de topirea complexului.



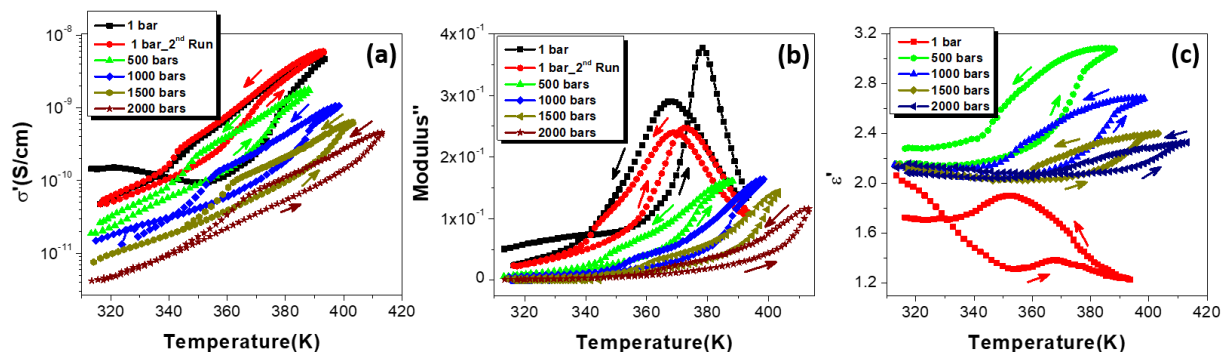
**Figura 1.** (Stânga) Spectrul FT-IR înregistrat în modul de reflectanță totală atenuată (ATR), la temperatura ambiantă și (Mijloc și Dreapta) Spectre Raman, înregistrate la diverse temperaturi la încălzire.

Variația termică a susceptibilității magnetice a fost înregistrată într-o gamă de temperaturi cuprinsă între 300 K - 380 K, pentru mai multe cicluri succesive. După prima încălzire a probei analizate se observă o creștere a unei fracții reziduale high-spin (HS), după care sistemul se stabilizează.



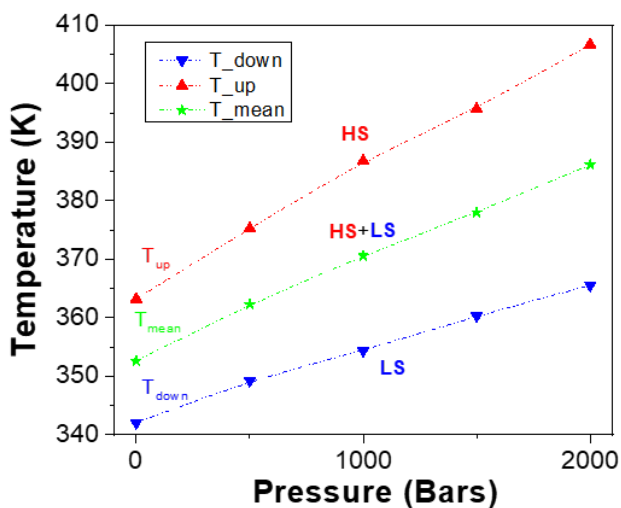
**Figura 2.** Variația termică a fracției HS înregistrată din măsurători magnetice SQUID. Măsurătorile magnetice au fost realizate sub acțiunea unui câmp magnetic DC de 1000 Oe, temperatura fiind variată cu o viteză de 2 K/min.

În figura 3 sunt prezentate proprietățile de transport de sarcină obținute prin spectroscopie dielectrică. Astfel, au fost analizate dependența termică a conductivității electrice, a modulului electric și respectiv a permitivității dielectrice, sub acțiunea unei presiuni externe. Toți parametrii analizați prezintă un histeresis termic. Spre deosebire de ceilalți complecși cu tranziție de spin analizați până în prezent, complexul analizat este caracterizat de o stare high-spin (HS) mai conductoare din punct de vedere electric raportat la starea low-spin (LS), la temperaturi mai scăzute. Aplicarea unei presiuni externe are ca efect stabilizarea stării LS, deplasând astfel ciclul de histeresis termic spre temperaturi mai mari. **Un aspect extrem de interesant îl constituie faptul că complexul studiat își păstrează cooperativitatea (histeresisul) chiar și în fază lichidă fiind în totală neconcordanță cu teoriile existente în prezent.** Într-adevar, în astfel de sisteme cooperativitatea își are originea în interacțiunile de natură elastică dintre molecule, intermediare de rețeaua cristalografică a materialului.



**Figura 3.** Variația termică a (a) partea reală a conductivității electrice; (b) partea imaginară a modului electric și respectiv (c) partea reală a permitivității dielectrice, înregistrate la o frecvență a câmpului electric aplicat de 1 kHz, la diferite presiuni externe. Săgețile indică sensul de variație a temperaturii.

Aceste rezultate redeschid o serie de întrebări, considerate până nu demult lămurite, cu privire la originea interacțiunilor în materialele moleculare cu tranziție de spin.



**Figura 4.** Diagrama de fază P-T obținută din ciclurile termice ale conductivității electrice, înregistrate la diverse valori ale presiunii externe

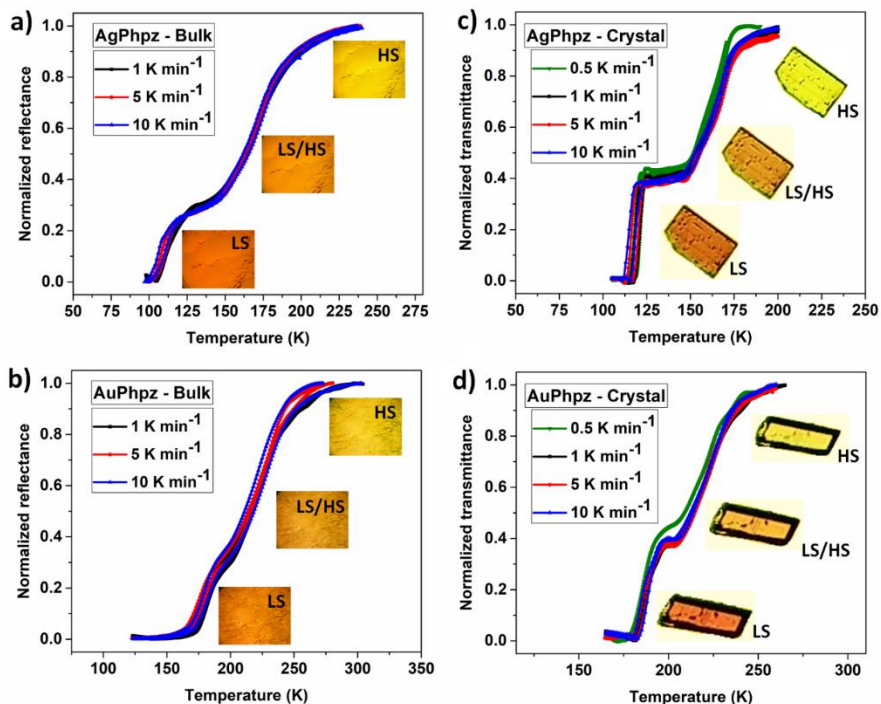
Din analiza de mai sus, am extras diagrama de fază presiune-temperatură a acestui complex. După cum se poate observa din figura 4, cu creșterea presiunii se observă o lărgire a ciclului de histerezis termic, temperaturile de comutare variind cvasiliniar cu presiunea, conferindu-le acestora proprietăți interesante ce pot fi exploatate în senzori de presiune/temperatura.

**Aceste rezultate fac subiectul unui articol în curs de redactare.**

## 1.2 Studiu comparativ al comportamentului de tranziție de spin în pulberi și monocristale

În colaborare cu grupul coordonat de dr. Il'ya A. Gural'skiy de la Universitatea Taras Shevchenko din Kiev, Ucraina, am analizat doi noi complecși moleculari 2D de tip Hofmann cu formula chimică  $[\text{Fe}(\text{Phpz})_2\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]$  (unde Phpz = 2-fenilpirazină; M = Ag, Au). Proprietățile de tranziție de spin au fost analizate prin mai multe mijloace precum: magnetism, DSC, reflectivitate difuză, spectrometrie Mössbauer, Raman și difracție de raze X și vom continua acest studiu cu analiza proprietăților de transport de sarcină. Ambii complecși moleculari prezintă o tranziție de spin în două etape fără histerezis termic. Acești compuși moleculari au fost sintetizați atât sub formă de pulberi cât și sub formă de monocristale cu dimensiuni de cațiva milimetri, ce fac din ei candidați interesanți pentru studiul proprietăților electrice în monocristale. Reorganizarea electronică la nivelul ionului Fe(II) în timpul SCO determină o schimbare bruscă a susceptibilității magnetice ( $\chi_M$ ). Dependența de temperatură a lui  $\chi_M$  pentru probele sub formă de pulberi ale complecșilor AgPhpz și AuPhpz au fost măsurate cu ajutorul magnetometru SQUID. Mai mult, tranziția completă între cele două stări a fost confirmată suplimentar prin spectrometrie Mössbauer

și spectroscopie Raman. Comportamentul în două etape a tranziției de spin observat în compușii sintetizați sub formă de monocristale și pulberi a fost monitorizat prin microscopie optică, deoarece SCO este însoțit de termocromism pronunțat.



**Figura 5.** Dependența termică a reflectanței și transmitanței măsurate pe cei doi compuși în cele două forme pulberi și cristale.

Aceste rezultate au fost publicate în **Inorganic Chemistry**, **61** (2022) 2093-2104.

### 1.3 Monitorizarea proprietăților materialelor cu tranziții de spin prin măsurători de reflectivitate difuză

Când are loc tranziția de spin în aceste materiale pe lângă semnătura magnetică și structurală caracteristică, aceasta este acompaniată și de o schimbare de culoare (de ex. de la culoarea alb (HS) la violet (LS)). Acest fapt, face posibilă monitorizarea directă și în timp real a tranziției prin metode optice (ex. prin măsurarea reflectivității). Cu toate acestea, rezultatele obținute în urma măsurătorilor optice pot varia în funcție de modul în care este produsă proba iar uneori acestea pot conduce la greșeli de interpretare și chiar la concluzii opuse celor rezultate din măsurători magnetice (ex. măsurători de susceptibilitate magnetica vs. măsurători de reflectivitate).

Rezultatele legate de acest subiect au fost publicate în jurnalul **Symmetry**, **13** (2021) 1148. În această lucrare este prezentat un studiu ce conciliază rezultatele obținute prin doua dintre cele mai folosite tehnici experimentale pentru caracterizarea materialelor cu tranziții de spin. Acest lucru, așa cum se evidențiază în studiul nostru, poate fi evitat dacă se aplica corecția Kubelka Munk ce ia în considerare interacțiunea fascicului de lumina și probă. Prin aplicarea acestei corecții se face, în fapt, trecerea de la comportamentul superficial (în suprafață) a materialului investigat la un comportament în volum.

Măsurători combinate ale reflectivității și susceptibilității magnetice au fost efectuate simultan în funcție de temperatură sau timp pentru a evidenția condițiile în care aplicarea acestei corecții devine esențială. În special, s-a investigat influența contrastului de culoare dintre cele două stări de spin. În plus, se pare că contrastul eşantioanelor joacă un rol important în structura de domenii

de spin, așa cum reiese din simetria diagramelor FORC. În continuare sunt prezentate câteva detalii din acest studiu.

**Modelul Kubelka-Munk pentru compușii cu tranziție de spin.** Inițial, modelul Kubelka-Munk a fost dezvoltat pentru a analiza materiale precum peliculele de vopsea, hârtii sau pulberi. Pentru un material neomogen, fracția de lumină care pătrunde în probă este fie absorbită, fie împrăștiată, iar radiația rezultată care revine din eșantion este componenta reflectată difuz. Această componentă este descrisă teoretic de teoria Kubelka-Munk (KM). În această teorie, se consideră două fascicule de lumină care se propagă în direcții opuse în interiorul unui strat de grosime  $X$  pe un substrat, semi-infinit, pentru a neglija influența limitelor. Să considerăm  $i(x)$  fasciculul de lumină care se propagă în jos și  $j(x)$  fasciculul de lumină ascendent la adâncimea  $x$ . Dacă  $K$  reprezintă fracția de lumină absorbită (coeficient de absorbție pe unitatea de grosime) și  $S$  fracția de lumină difuzată (coeficientul de difuzie), prin contrabalansarea fasciculului de lumină care trece printr-un strat gros infinit aflat la adâncimea  $x$ , se obține un sistem de ecuații diferențiale liniare cu coeficienți constanți. Străbaterea stratului infinitezimal  $dx$  de către fluxul  $j(x)$  este însoțită de o reducere dată de  $K \cdot j(x)$  prin absorbție și  $S \cdot j(x)$  prin difuzie și de o creștere dată de  $S \cdot i(x)$ . Același lucru este valabil și pentru fluxul  $i(x)$  în direcția opusă, ceea ce conduce la următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} \frac{di(x)}{dx} = (K + S)i(x) - Sj(x) \\ \frac{dj(x)}{dx} = -(K + S)j(x) + Si(x) \end{cases} \quad (1)$$

Dacă grosimea probei este considerată infinită, se obține funcția Kubelka-Munk exprimată astfel:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\varepsilon \cdot c}{S}; \quad (2)$$

unde:  $F(R_\infty)$  este funcția Kubelka-Munk,  $R_\infty = \frac{I_R}{I_0}$  este reflectanța ( $I_R$  este intensitatea fasciculului reflectat și  $I_0$  este intensitatea fasciculului incident);  $K$  – este coeficientul de absorbție;  $S$  – este coeficientul de împrăștiere.  $\varepsilon$  – este absorbanța;  $c$  – este concentrația centrilor optici (aici concentrația moleculelor SCO absorbante).

Din ecuația (2), se poate vedea că funcția K-M dă o relație între concentrația volumică a centrilor optici și reflectanța care se obține pornind de la o măsurătoare la suprafața probei. În plus, pentru concentrația centrilor optici se poate obține următoarea expresie:

$$c = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \frac{S}{\varepsilon}. \quad (3)$$

Când măsurătorile reflectanței sunt efectuate la o lungime de undă caracteristică absorbției speciilor LS, concentrația centrilor optici este egală cu fracția low spin. Fracția high spin este apoi ușor derivată din:

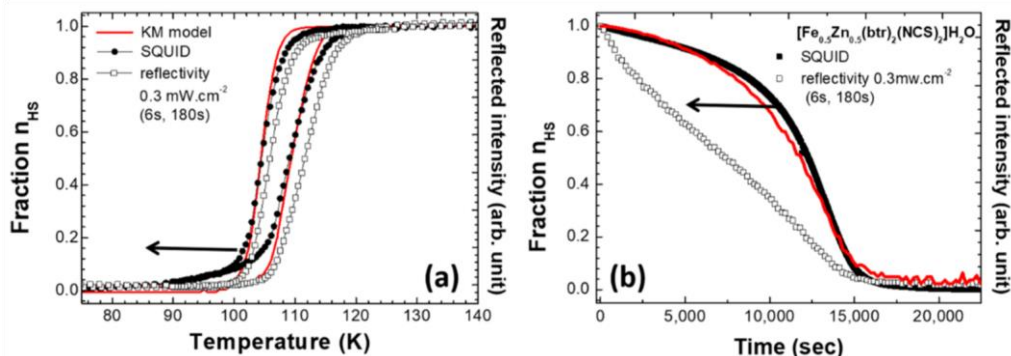
$$n_{HS} = 1 - c = 1 - \left( \frac{1 - R_\infty}{1 - R_{LS}} \right)^2 \frac{R_{LS}}{R_\infty}; \quad (4)$$

unde  $R_{LS} = \frac{1 - C}{1 + C}$ ,  $C$  fiind un parametru de contrast în funcție de starea de spin. Aceasta presupune că lumina este absorbită numai de centrul low spin ( $R_{HS} = 1$ ).

Probele analizate sunt complecșii cu tranziție de spin cu formula chimică:  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (btr = 4,4'-bi-1,2,4-triazole,  $x = 0.0; 0.5$ ). Măsurătorile de reflectivitate au

fost utilizate pe scară largă în trecut pentru a caracteriza proprietățile de comutare ale compușilor cu ranzitii de spin SCO, presupunând o relație liniară între reflectanță,  $R$  și fracția într-o stare de spin dată. Ecuația (4) sugerează o dependență diferită, dar deplasarea asociată temperaturilor critice pentru ciclul de histerezis termic nu este semnificativă după corecția Kubelka-Munk sau este mai mică decât cea indusă de efecte cinetice). Cu toate acestea, această corecție devine foarte importantă în cazul studiilor mai complexe, cum ar fi curbele de inversare de prim ordin (FORC), curbele de histerezis de ordin superior (MORC, cicluri minore) sau procese de relaxare, modificând semnificativ interpretarea datelor măsurate. În continuare sunt prezentate câteva rezultate experimentale pentru a evidenția importanța corecției KM.

**Ca prim exemplu**, Figura 6 ilustrează impactul acestei corecții în cazul unei tranziții termice (6a) și a unei relaxări izoterme după fotoexcitare (6b) pentru compusul  $[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Tranzițiile HS-LS au fost înregistrate simultan din măsurători de susceptibilitate magnetică și reflectanță. Curbele au fost renormalizate între 0 și 1, prin asumarea proporționalității între susceptibilitatea magnetică, sau reflectanță, și fracția HS. În plus față de o tranziție indusă termic, curba de relaxare derivată direct din măsurători de reflectivitate optică prezintă o formă exponențială, în timp ce fracția high spin,  $n_{\text{HS}}$ , obținută din măsurători magnetice prezintă o formă sigmoidală. Subliniem aici că forma exponențială a curbelor de relaxare este asociată cu procesul de relaxare a unui sistem cu tranziție de spin cu interacțiuni intramoleculare slabe, în timp ce forma sigmoidală este obținută în sisteme moleculare cu interacțiuni puternice. În schimb, atunci când  $n_{\text{HS}}$  este calculat din reflectanță,  $R_0$  în cadrul aproximării Kubelka-Munk, atât temperaturile de tranziție ale ciclului termic, cât și curba de relaxare se apropie mai mult de rezultatele obținute din măsurătorile magnetice.

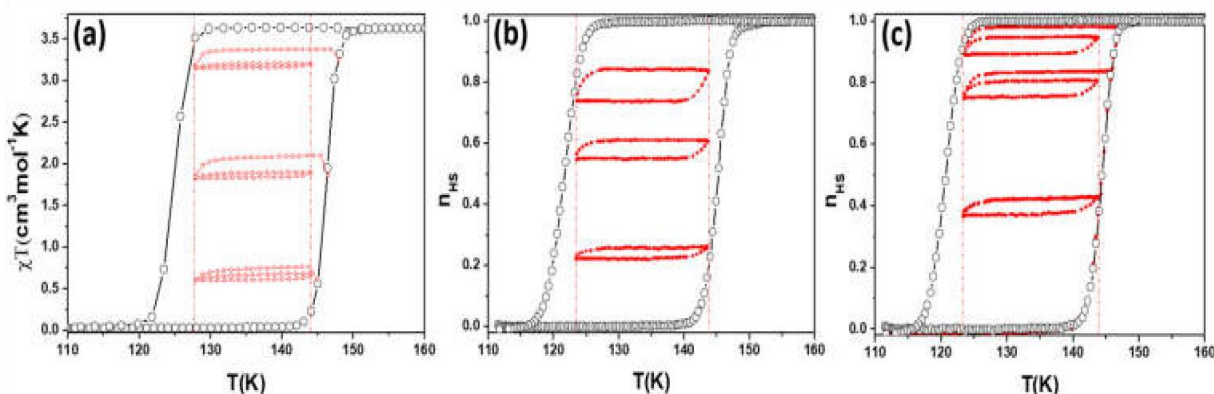


**Figura 6.** (a) Ciclul major de histerezis obținut din măsurătorile simultane de reflectivitate și susceptibilitate magnetică pentru compusul  $[\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $H = 2000$  Oe, iluminare continuă,  $0,3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  – 2 densitatea de putere incidentă); (b) Curba de relaxare înregistrată la 48 K după o fotoexcitare preliminară la 10 K folosind un laser HeNe (532 nm,  $\sim 20 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Frația HS a fost estimată din măsurători de susceptibilitate magnetică sau reflectanță cu și fără corecția Kubelka-Munk.

**Un al doilea exemplu** care subliniază importanța corecției Kubelka-Munk se referă la măsurători ale ciclurilor minore înregistrate între două temperaturi fixe care oferă informații fizice importante cu privire la intensitatea interacțiunilor dintre domeniile de tip spin. De exemplu, dacă ciclurile minore măsurate între aceleași limite de temperatură sunt congruente (aceeași suprafață), indică lipsa interacțiunilor între domeniile de spin. Această analiză a fost făcută pe complexul  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Am înregistrat cicluri de hysteresis minore la doua temperaturi atât prin măsurători de reflectivitate, cât și magnetice.

Cele două seturi de măsurători sunt prezentate în Figurile 7a și 7b. Si în acest caz ca si in cel din procesele de relaxare, se observă discrepante semnificative. În măsurătorile magnetice, proprietatea de congruență este practic respectată (variația ariei suprafeței cu  $n_{\text{HS}}$  fiind mai mică

de 4%), în timp ce în măsurătorile de reflectivitate suprafața variază semnificativ cu fracția HS ( $n_{HS}$ ). După cum se observă în Figura 7c, după corecția KM se obține un comportament mult mai apropiat de cel observat în măsurători magnetice, proprietatea de congruență fiind din nou respectată.



**Figura 7.** Cicluri majore și minore obținute din: (a) măsurători de susceptibilitate magnetică; (b) măsurători de reflectivitate și (c) măsurători de reflectivitate corectate, înregistrate pe  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Aceste studii au fost completate și cu un studiu teoretic, care nu a mai fost prezentat în acest raport din cauza limitării numărului de pagini al raportului. Detalii pot fi găsite în articolul **Symmetry**, **13 (2021) 1148** publicat în regim **Open acces**.

#### 1.4 Filme subțiri ale complexului cu tranziție de spin $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ crescute selectiv pe grafen

Această activitate de cercetare a fost efectuată în colaborare cu grupul coordonat de către Prof. Sylvestre Bonnet de la Universitatea Leiden, Olanda. Rezultatele obținute fac subiectul unui articol ce a fost trimis spre evaluare în *Advanced Multifunctional Materials*.

În vederea integrării acestor materiale în dispozitive electronice mai versatile, acestea necesită o platformă de citire, deoarece sunt de obicei izolatoare din punct de vedere electric. Grafenul poate oferi această funcție, deoarece conductivitatea sa este sensibilă la moleculele și materialele depuse pe suprafața sa; cu toate acestea, creșterea materialelor SCO pe grafen a fost puțin investigată. Aici, a fost dezvoltată o metodă pentru a crește straturi subțiri, de suprafață mare ale complexului molecular SCO  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  ( $\text{bapbpy} = \text{N,N}'\text{-di}(-2\text{-il})\text{-2,2}'\text{-bipiridină-6,6}'\text{-diamină}$ ) pe plachete de siliciu funcționalizate cu grafen.

În mod neașteptat, aceste filme subțiri cresc selectiv pe zonele plachetelor de siliciu care au fost acoperite cu grafen. Caracterizarea extinsă a acestor filme a arătat că ele sunt similare din punct de vedere chimic cu complexul  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ . Măsurătorile de susceptibilitate magnetică au sugerat că filmele ar putea fi SCO-active, cu condiția ca oxidarea să fie suficient de scăzută. În general, straturile subțiri SCO bazate pe un complex molecular pot fi astfel crescute selectiv pe grafen folosind metode umede. Această selectivitate deține promisiuni pentru implementarea dispozitivelor electronice pe bază de grafen hibridizate cu materiale moleculare SCO.

Două întrebări critice au motivat această cercetare: dacă filmele subțiri realizate cu aceste molecule pe bază de fier ar păstra proprietățile de tranziție de spin ale materialului în formă bulk; și dacă astfel de filme subțiri pot fi crescute pe grafen. Aici, au fost investigate utilizarea metodelor umede pentru creșterea filmului, deoarece metodele bazate pe depunerea în vid sunt eficiente, dar complexe din punct de vedere tehnic. Ligandul bapbpy și complexul său de bistiocianat de Fe (II) au solubilitate limitată în majoritatea solvenților organici, cum ar fi acetonitril, acetonă, metanol



sau toluen, dar solubilitate bună în N,N-dimetilformamidă (DMF) și dimetilsulfoxid. Folosind această diferență de solubilitate, filmele subțiri au fost crescute prin difuzia vaporilor-lichid a metanolului într-o soluție de DMF a  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  complex în prezența unei plăci de siliciu goale sau acoperite cu grafen. Experimentele de difuzie vaporilor-lichid au fost efectuate într-o cuvă, așezată într-o fiolă de probă cu capac, în care a fost plasată în prealabil placă de siliciu, poziționată vertical față de interfața DMF-metanol.

Pentru a produce filme subțiri de  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  pe grafen, plachetele de siliciu au fost mai întâi acoperite cu grafen monostrat de dimensiuni centimetrice, depus intern pe cupru folosind un cuptor de depunere chimică în vapori (CVD) cu perete fierbinte și transferat pe o plachetă de Si. Filmele moleculare ale complexului Fe-bapbpy au fost apoi crescute timp de una până la zece zile, conducând la obținerea de filme cu suprafețe de cca.  $1 \text{ cm}^2$  cu grosimi relativ uniforme, așa cum se observă calitativ prin culoarea lor.

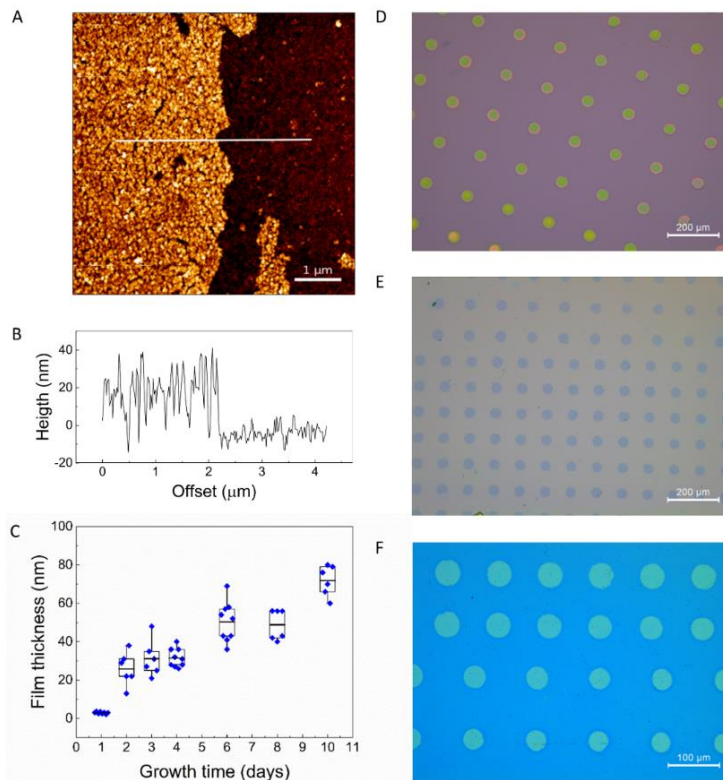
În timp ce difuzia de vapori de metanol a produs filme subțiri, stratificarea directă a metanolului lichid deasupra soluției complexe, pe de altă parte, a dat în mod obișnuit cristale simple ale compusului foarte rapid, în decurs de o oră. Simpla încetinire a difuziei metanolului în soluția de DMF a complexului prin separarea fizică a metanolului de DMF, a avut astfel un efect mare asupra morfologiei materialului care a fost depus. Identitatea chimică a straturilor subțiri crescute prin difuzia vaporilor de metanol într-o soluție DMF de  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  (crescut pe parcursul mai multor zile) pe grafen a fost studiată folosind spectroscopia Raman, difracția cu raze X (XRD), spectroscopie cu raze X (EDX) și spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS). Pentru filme mai groase, adică filme cu o grosime de câteva zeci de nanometri obținute cu timpi de creștere a filmului  $> 5$  zile, identitatea filmului ar putea fi atribuită fără ambiguitate  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ . Semnătura Raman a straturilor mai subțiri ( $< 20 \text{ nm}$ ) părea să se potrivească, ca număr de undă, cu spectrul materialului bulk, dar au fost observate două diferențe majore.

În primul rând, vârfurile filmelor mai subțiri au fost mult mai largi și, prin urmare, mai puțin pronunțate decât peakurile Raman din filmele mai groase sau din materialul bulk. În al doilea rând, modul de vibrație a tiocianatului la  $2100 \text{ cm}^{-1}$  în spectrul înregistrat pe bulk a fost absent. S-a constatat că intensitățile relative ale mai multor moduri Raman bazate pe bapbpy și modul de vibrație al tiocianatului variază cu unghiul de rotație al probei în raport cu planul de polarizare al laserului Raman. Acest efect, tipic pentru materialele cristaline, provine din relația dintre orientarea cristalografică locală și polarizarea laserului Raman și nici un peak de difracție de la  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  în sine. În general, analiza Raman a sugerat cu tărie că filmele subțiri au fost compuse din molecule  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ .

Pentru a studia compoziția elementală a filmelor subțiri de pe grafen am folosit spectroscopie cu raze X cu dispersie energetică (EDX), care poate fi folosită ca metodă calitativă pentru detectarea elementelor în suprafețe. Spectrele EDX au prezentat vârfuri mici la 0.28, 2.31 și 6.40 keV, caracteristice pentru carbon (C), sulf (S) și respectiv fier (Fe), alături de vârfurile intense la 0.53 și 1.74 keV pentru oxigen și siliciu din substratul de siliciu. Peakurile C, S și Fe au fost mai intense pentru peliculele mai groase. Prezența azotului (N) în film nu a putut fi confirmată cu EDX, deoarece peakul caracteristic azotului la 0.39 keV s-a suprapus cu peakul intens al oxigenului.

Pentru a evalua în continuare compoziția chimică a filmelor și starea de oxidare a fierului (II vs. III), am apelat la spectroscopia XPS. XPS oferă o viziune mai completă asupra filmelor subțiri, deoarece nu numai că oferă informații calitative despre prezența anumitor elemente, dar are și o sensibilitate mai mare și poate oferi informații despre starea de oxidare a acestor elemente. În primul rând, spectrele XPS ale filmelor subțiri (20 nm, timp de creștere = 3 zile) au arătat o bună suprapunere cu spectrul obținut pe cristale ale  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ .

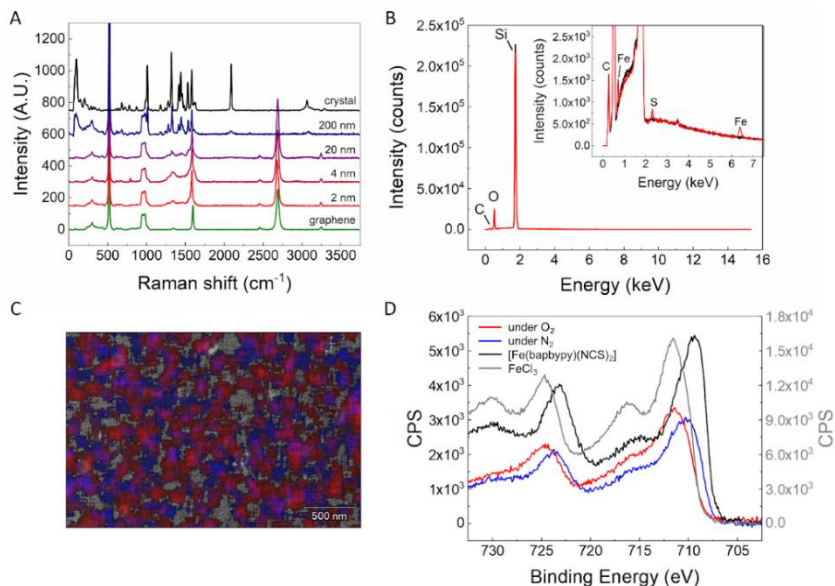
**Figura 8.** Caracterizarea fizică a straturilor subțiri obținute prin difuzie de vapori, crescute direct pe grafen. A) Imagine AFM a filmului subțire pe grafen cu suprafață mare, timpul de creștere a filmului a fost de trei zile. Marginea filmului a fost realizată prin realizarea unei zgârieturi folosind o lamă de ras. B) Profilul grosimii al unei secțiuni transversale a peliculei subțiri prezentate în A. Linia albă indică poziția secțiunii transversale. C) Casetă grafic al grosimii filmului pe suprafață mare grafena, masurată prin AFM vs. timp creștere. Casetă reprezintă 25-75% probabilitate, media este indicată de linia orizontală din casetă, iar mustații reprezintă 1-99% probabilitate. Patratele albastre sunt măsuratori individuale. D) Imagine optică a unei măști de PMMA imprimată pe grafen pe placă de siliciu cu imprimare  $\mu$ -contact. E) Grafen modelat pe o placă de siliciu, obținut prin gravarea cu plasmă a excesului de grafen și îndepărtarea măștii de polimer. F) Filme subțiri crescute prin difuzia de vapori a metanolului într-o soluție DMF de  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  (15 mM) pe grafen modelat după 6 zile. Contrastul de culoare dintre placheta acoperită cu grafen și cea neacoperită indică faptul că filmul a crescut mai repede pe zonele acoperite cu grafen, adică pelicula crește selectiv pe grafen.



Peakul caracteristic Fe la 710.3 eV pentru probele crescute în atmosferă de azot a arătat un caracter mixt Fe(II)-Fe(III). În timp ce peakul caracteristic Fe 2p<sub>3/2</sub> pentru proba bulk a  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ , care este o specie pură de Fe(II), a apărut la 709,4 eV.

**Figura 9. Caracterizarea chimică a filmelor subțiri obținute prin difuzie de vapori crescute pe grafen.**

A) Spectrul Raman de grafen gol pe placă de siliciu (verde), grafen acoperit cu pelicule subțiri de  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  cu grosimi diferite (roșu până la albastru) și monocristale ale fazei HS a  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  (negru) la temperatura camerei. B) Analiza EDX a peliculei subțiri de 20 nm (roșu) și grafen (negru) pe placă de siliciu. Inset: zoom care arată vârfuri de fier și sulf în pelicula subțire. C) Maparea elementară EDX (%) a unui film subțire de 20 nm, suprapunere de fier (roșu) și sulf (albastru). D) Analiza XPS

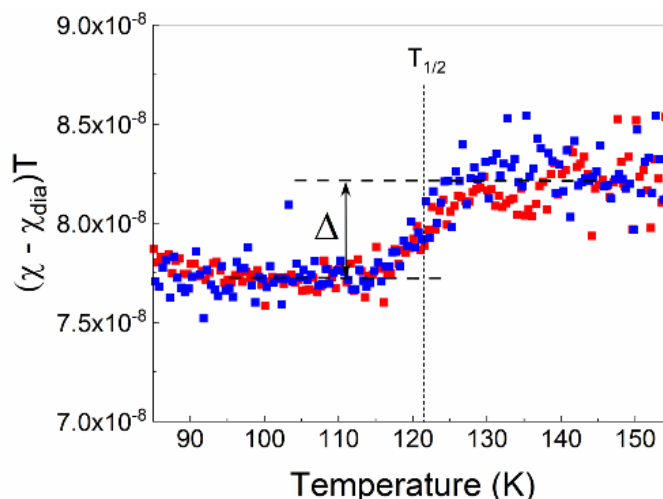


în intervalul de vârf Fe 2p a peliculelor subțiri crescute în condiții de oxigen (roșu) și sub azot (albastru) și a  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  macinate, cristalelor (negru), toate pe axa y din stânga, și  $\text{FeCl}_3$  (gri) pe axa Y din dreapta.

Pentru a evalua în continuare compoziția chimică a filmelor și starea de oxidare a fierului (II vs. III), am apelat la spectroscopia XPS. XPS oferă o viziune mai completă asupra filmelor subțiri,

deoarece nu numai că oferă informații calitative despre prezența anumitor elemente, dar are și o sensibilitate mai mare și poate oferi informații despre starea de oxidare a acestor elemente. În primul rând, spectrele XPS ale filmelor subțiri (20 nm, timp de creștere = 3 zile) au arătat o bună suprapunere cu spectrul obținut pe cristale ale  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ . Având în vedere că filmele erau (cel puțin parțial) compuse din  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  molecule, am examinat proprietățile magnetice ale filmelor subțiri, care nu au fost crescute pe grafen, ci crescute direct pe substratul de siliciu (20 nm) pentru a elimina orice contribuții magnetice suplimentare datorate transferului de grafen. Produsul  $\chi \cdot T$ , unde  $\chi$  este susceptibilitatea magnetică și  $T$  temperatura (deoarece masa materialului era necunoscută, nu am putut obține susceptibilitatea magnetică molară,  $\chi_m \cdot T$ ) a fost dominată de placheta de siliciu puternic diamagnetică, care a dat o contribuție constantă negativă  $\chi_{\text{dia}}$  la  $\chi$ . Totuși, după corecția diamagnetică, am constatat că variațiile  $\chi \cdot T$  au avut loc în 1 din cele 4 probe măsurate, atât în modul de răcire, cât și în modul de încălzire la  $T_{1/2} = 122$  K, cu magnitudine absolută egală. Aceste variații semănau cu o tranziție de spin graduală fără histerezis, care este semnificativ diferită de comportamentul SCO al cristalelor 3D de  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$ . Această diferență poate fi atribuită naturii nemonocristaline a filmului, care poate reduce cooperativitatea tranziției de spin.

**Figura 10. Comportamentul SCO al unui Fe(bapbpy)(NCS)<sub>2</sub> film subțire pe bază crescut pe placă de siliciu.** Susceptibilitatea magnetică înmulțită cu temperatura  $\chi \cdot T$  (contribuția diamagnetică scăzută) față de temperatura unei pelicule subțiri pe placă de siliciu (20 nm), măsurată prin magnetometrie SQUID, în timpul modului de răcire (albastru) și încălzire (roșu). Temperatura a fost ciclă în 300 și 4 K, la 2 Kmin<sup>-1</sup>.



În concluzie, filme subțiri ale complexului  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  au fost produse pe substrat de siliciu acoperite cu grafen la scară centimetrică printr-o metodă de difuzie a vaporilor de metanol. În mod surprinzător, formarea peliculei subțiri a fost foarte selectivă pentru zonele acoperite cu grafen ale substratului, în comparație cu substratul de siliciu curat pentru suprafețe mari de grafen. Acest rezultat deschide o nouă perspectivă pentru pregătirea dispozitivelor hibride grafen-SCO bazate pe materiale moleculare SCO. Grosimea filmelor subțiri crescute pe grafen a putut fi variată de la câțiva nanometri până la sute de nanometri, prin simpla creștere a timpului de creștere a filmului.

**Un al doilea obiectiv major prevăzut în cadrul acestui proiect constă în elaborarea de straturi subțiri bistabile. Astfel au fost elaborate două categorii de straturi subțiri: compozite (polimer-SCO) și SCO obținute prin evaporare termică.**

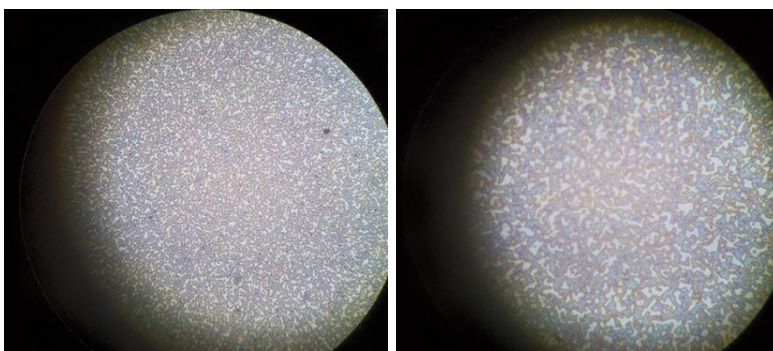
## **2. Fabricarea și caracterizarea unor serii de dispozitive electronice cu joncțiuni moleculare**

**2.1 Obținerea de dispozitive electronice ce conțin ca material activ straturi subțiri compozite de tip polimer – SCO.** În cadrul acestei etape am continuat integrarea joncțiunilor moleculare în dispozitive electronice. Un prim set de dispozitive electronice elaborate conțin ca elemente active materiale compozite polimer-SCO. Astfel, a fost perfecționată metoda de fabricare a materialelor compozite PVP-SCO, unde PVP = Polivinilpirolidonă și SCO =  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}]\text{BF}_4$ .

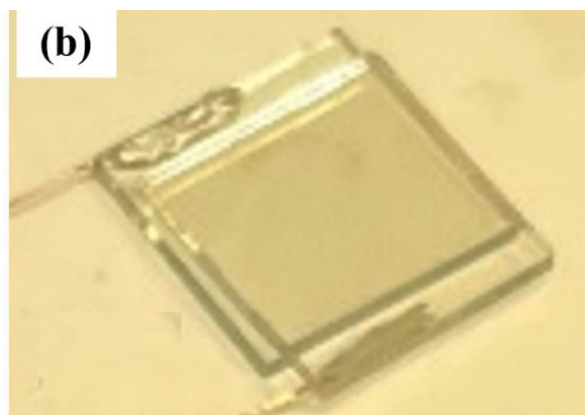
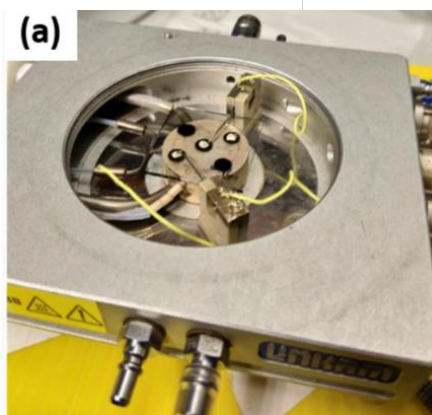
Matricea polimerică a fost aleasă astfel încât să poată fi depusă sub formă de strat subțire transparent, rezistent la o temperatură de cel puțin 140 °C, în timp ce materialul de umplură (filler), cu tranziție de spin, a fost ales astfel încât să fie stabil în solventul în care a fost dizolvat polimerul (etanol) și să prezinte o tranziție de spin peste temperatura ambiantă. Dimensiunea nanoparticulelor folosite este de ca. 50 nm. Straturile subțiri compozite au fost depuse prin spin-coating pe un substrat de sticlă acoperit cu ITO (ITO = Indium Tin Oxide), (vezi figura 11). Compozitul obținut a fost ulterior integrat între 2 electrozi în 2 configurații diferite și anume: 2 electrozi transparenti de ITO (vezi figura 13b) și respectiv 1 electrod ITO și 1 electrod metalic de Al (vezi figura 13a) în vederea obținerii unor dispozitive electronice de tip condensator (de tip sandwich: Electrode-SCO-Electrode) cu proprietăți modulabile. Din analizele optice, microscopie electronică (SEM) și microscopie cu forța atomică (AFM) rezultă că particulele au o dispersie statistică uniformă în matricea polimerică, observându-se formarea unor clustere cu dimensiuni de ca. 100 nm.



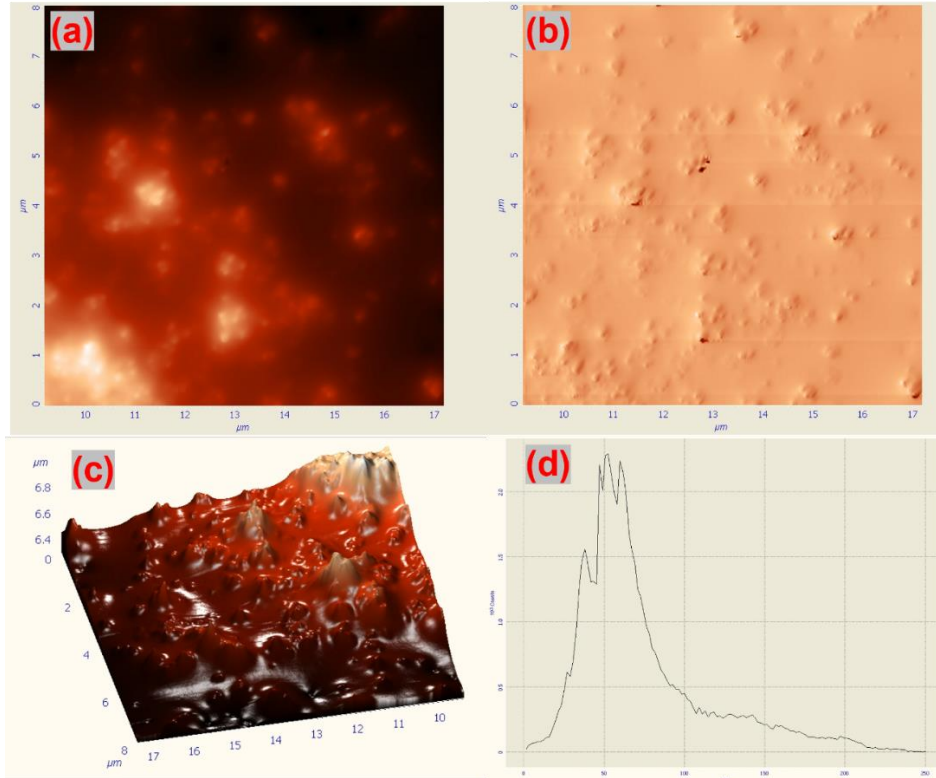
**Figura 11.** Strat compozit PVP-SCO depus pe un substrat de sticlă



**Figura 12.** Imagini microscopie optică ale probei, obținute la magnificații diferite: **(Stânga)** 50X și respectiv **(Dreapta)** 100X

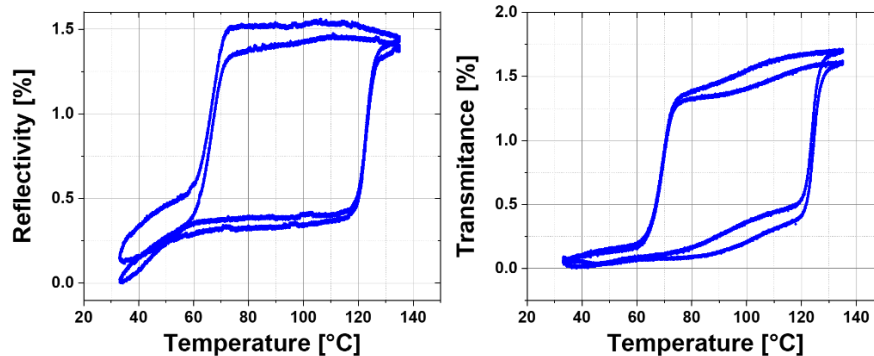


**Fig. 13.** Imagini tipice ale dispozitivelor fabricate cu materialul activ integrat între electrozi: **(a)** ITO – Al și respectiv **(b)** (ITO-ITO).



**Figura 14.** Imagini AFM: (a) imagine topografică 2D; (b) imagine de fază; (c) imagine topografică 3D și (d) histograma rugozității suprafeței, înregistrate pe stratul compozit.

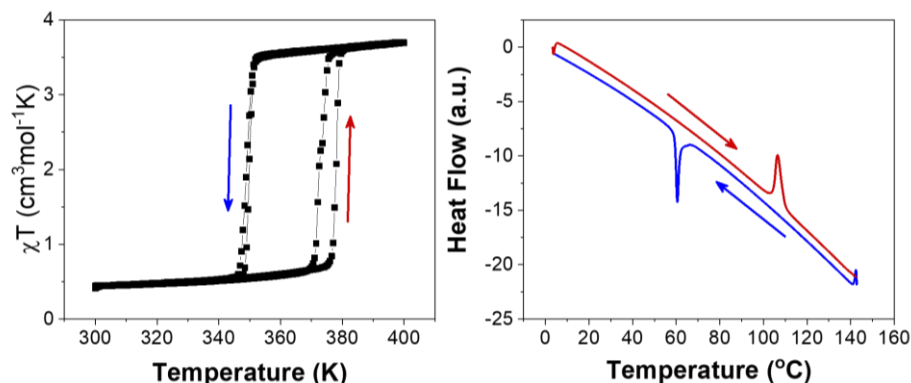
Dispersia omogenă a nanoparticulelor cu tranziție de spin în matricea polimerică conduce la obținerea unui strat compozit transparent (vezi figurile 11 - 13), care conservă proprietățile de tranziție de spin ale nanoparticulelor. Proprietățile de tranziție de spin au fost confirmate prin mai multe tipuri de analize, cum ar fi reflectanță/transmitanță optică, magnetometrie SQUID, calorimetrie DSC, măsurători electrice și dielectrice, etc.



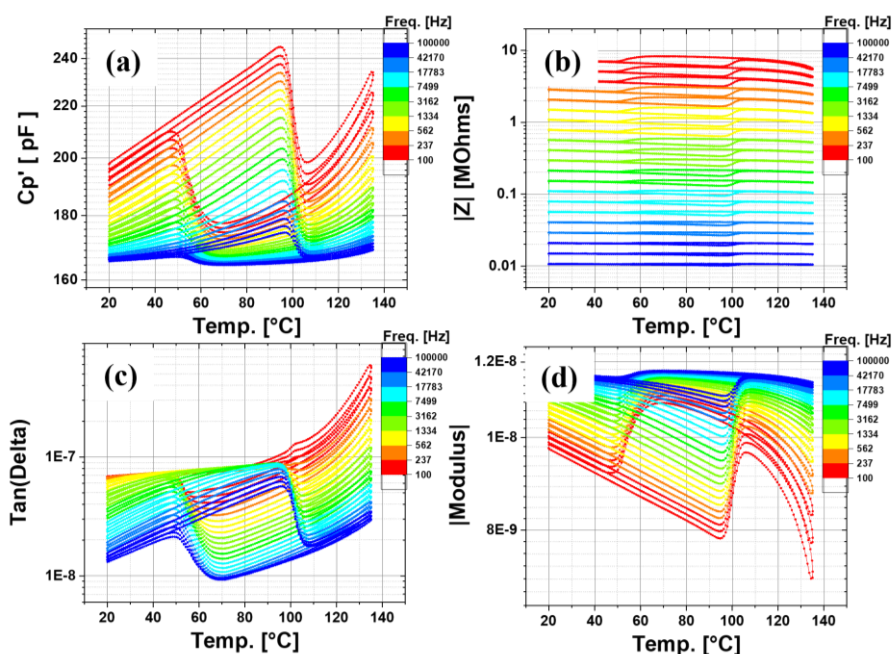
**Figura 15.** Măsurători optice succesive de reflectivitate difuză (stânga) și transmitanță (dreapta) efectuate în temperatură variabilă pe straturile subțiri compozite integrate între cei doi electrozi de ITO.

În figura 15 sunt prezentate variațiile în temperatură a reflectanței și a transmitanței optice indicând o tranziție de spin cu histererezis, caracterizat de temperaturile critice  $T_{up}=125$  °C, respectiv  $T_{down}=70$  °C. Tranziția de spin a fost confirmată și de măsurătorile magnetice (vezi figura 16a) și măsurători calorimetrice DSC (vezi fig. 16b). Măsurările magnetice au fost efectuate cu ajutorul

unui magnetometru de tip SQUID, în mod DC, sub acțiunea unui câmp magnetic DC de 1000 Oe, temperatura fiind variată cu o viteză de 2 Kmin<sup>-1</sup>. Măsurătorile calorimetrice au fost efectuate cu o viteză de variație a temperaturii de 10 Kmin<sup>-1</sup>, confirmând existența unei tranziții de fază de prim ordin asociată schimbării stării de spin a probei analizate. Micile diferențe observate în temperaturile de comutare înregistrate cu deversele tehnici, rezultă din modul diferit de termalizare a probei și a vitezelor de variație a temperaturii diferite utilizate în măsuratori.



**Figura 16.** Dependența termică a : susceptibilității magnetice (a) și respectiv a fluxului de căldură (b)



**Figura 17.** Variația termică a: capacității electrice (a); impedanței electrice (b); tangenta unghiului de pierderi dielectrice (c) și respectiv modulul electric (d), înregistrați la diverse frecvențe ale tensiunii aplicate.

Aceste proprietăți deschid noi perspective în utilizarea lor ca elemente active în senzori de temperatură/presiune cu detecție optică, sau învelișuri/acoperiri inteligente, ce-și modifică culoarea în funcție de temperatura externă (semne rutiere inteligente, acoperiri inteligente pentru clădiri, elemente de securitate contrafacere, ecrane, etc.).

Dependența de starea de spin a proprietăților electrice și dielectrice oferă, deasemenea, acestor materiale proprietăți interesante în utilizarea lor în aplicații tehnologice cum ar fi memoriile capacitive/electrice, nanocumulatori electrice, condensatori cu proprietăți modulabile, etc. In acest

sens au fost analizate proprietățile de transport de sarcină în regim dinamic (a.c.). În figura 17 sunt prezentate variațiile cu temperatura a principalelor parametri electrici și dielectrice. Toți parametrii mășurați prezintă o dependență de starea de spin a materialului compozit, prezentând proprietăți de memorie (histerezis) asociat cu tranziția de spin.

În concluzie, materialele compozite dezvoltate în cadrul acestui proiect, reușesc să combine, concomitent, multiple caracteristici cum ar fi : termocromism, histerezis (într-o gama foarte largă de proprietăți: optice, magnetice, electrice, dielectrice, etc.), transparență optică, capacitatea de a fi depuse pe orice tip de substrat sub formă de straturi subțiri, etc. Din cunoștințele noastre, acestea sunt singurele exemple de materiale compozite ce conțin materiale cu tranziție de spin, ce prezintă concomitent aceste caracteristici combinate. Rezultatele acestui studiu vor fi sintetizate într-un articol ISI ce va fi trimis spre evaluare în viitorul apropiat. Stadiul actual fiind de redactare a articolului.

## **2.2 Obținerea de dispozitive electronice ce conțin ca material activ un compozit de dioxid de vanadiu-PMMA.**

Tot în această etapă, în colaborare cu grupul coordonat de către Il'ya Gural'skiy de la Universitatea Națională Taras Shevchenko din Kiev, Ucraina, a mai fost dezvoltat un material compozit care prezintă proprietăți de comutare în domeniul microundelor. Componentele de radiofrecvență reconfigurabile sunt la mare căutare pentru sistemele moderne de comunicații, deoarece pot fi implicate în dispozitive electronice de tip multibandă și multistandard. Partea cheie a unor astfel de componente este un element de comutare activ. O componentă bună de comutare în domeniul de radiofrecvențe (RF) trebuie să permită transmisia semnalului, fără pierderi, în starea „pornit” și să blocheze transferul de energie în starea „oprit”. Există mai multe tipuri de tehnologii care sunt utilizate în prezent pentru comutarea radiațiilor cu microunde. Acestea includ comutatoare bazate fie pe tranzistori cu efect de câmp (FET), diode PIN, MEMS sau materiale feromagnetice care sunt capabile de controlul fluxului de energie în domeniul microundelor. Toate aceste componente au propriile lor avantaje și dezavantaje. De exemplu, FET-urile și diodele PIN se caracterizează prin viteze mari de funcționare, dimensiuni și greutate reduse, dar pot gestiona o putere destul de scăzută. În același timp, MEMS-urile furnizează izolarea perfectă, însoțită de o viteză de comutare relativ lentă, ceea ce le face să nu fie potrivite pentru aplicațiile în care este necesară o comutare rapidă. În plus, dezavantajul comun al elementelor de comutare MEMS este tehnicile de fabricație foarte costisitoare și consumatoare de timp, ceea ce duce la costuri de producție ridicate.

O soluție în a obține un comutator eficient în domeniul microundelor constă în folosirea unui material compozit format din VO<sub>2</sub> - PMMA (poli (metacrilat de metil)). Această tranziție de fază în VO<sub>2</sub> poate fi provocată de schimbarea temperaturii, aplicarea unui câmp electric sau magnetic, iradierea cu lumină etc. La rândul său, majoritatea proprietăților fizice ale VO<sub>2</sub> (cum ar fi absorbția optică, rezistența electrică, etc.) suferă modificări semnificative ca urmare a MIT și, în consecință, capacitatea materialului de a atenua/transmite radiația în gama de frecvențe GHz. Acest compus cu proprietăți comutabile remarcabile și-a găsit aplicații în elaborarea de materiale termocromice, actuatoare, fotodectoare, tranzistori cu efect de câmp, dispozitive de memorie, etc. Materialul compozit VO<sub>2</sub>-PMMA (PMMA) a fost obținut prin dispersia mecanică a particulelor de VO<sub>2</sub> în soluție de PMMA cu evaporarea solventului. Tranziția de fază în VO<sub>2</sub>-PMMA a fost caracterizată suplimentar prin magnetometrie SQUID (Figura 18c), deoarece MIT în VO<sub>2</sub> este însoțită de modificarea susceptibilității magnetice datorită modificărilor electronice și structurale. Aceste analize au arătat prezența tranziției de fază indusă de temperatură la T<sub>up</sub> = 340

K și  $T_{\text{down}} = 338$  K. Semnul negativ al valorilor  $\chi_{\text{M}}T$  provine dintr-o contribuție a polimerului diamagnetic. Graficul  $\chi_{\text{M}}T$  vs. T pentru  $\text{VO}_2^{\text{pow}}$  este prezentat în **figura 18d**, afișând un comportament de tranziție de fază similar cu  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ .

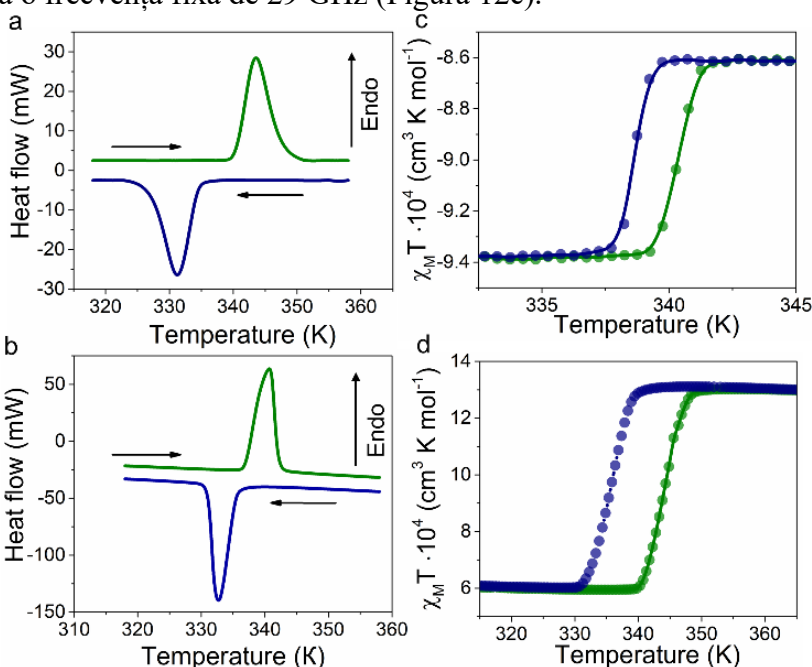
Tranziția de fază în compozit a fost monitorizată prin calorimetrie cu scanare diferențială în regimurile de încălzire și răcire (Figura 18a). În modul de încălzire MIT în  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$  are loc la  $T_{\text{up}}=343$  K ( $\Delta H=3,2$  kJmol<sup>-1</sup>,  $\Delta S=9,3$  Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> calculat per mol de  $\text{VO}_2$ ), iar la răcire se observă o tranziție înapoi la faza monoclinică la  $T_{\text{down}} = 331$  K ( $\Delta H = 3,0$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S = 9,1$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Modificarea conductivității, asociată cu MIT, în ciuda prezenței excesului de matrice polimerică, care separă particulele de  $\text{VO}_2$  a fost pusă în evidență și prin măsurători de spectroscopie de impedanță (Figura 19). Schimbarea conductivității în compozit devine graduală, având în vedere prezența matricei polimerice neconductive.

Valorile negative ale lui  $\sigma''$  nu pot fi explicate prin modelul Drude clasic de conductivitate electrică și pot indica localizarea purtătorului și/sau retrodifuzia acestora. Pentru comparație, s-au efectuat măsurători prin spectroscopie de impedanță pentru  $\text{VO}_2^{\text{pow}}$  sub formă de pulbere (Figura 11). În acest caz, tranziția este mai abruptă și se pot determina temperaturi exacte ale MIT. Măsurătorile dependente de temperatură ale transmisiei microundelor au fost efectuate utilizând un analizor scalar de rețea în gama de frecvențe 26 GHz – 38 GHz (Figura 12a). Grosimea compozitului  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$  studiat a fost de 750  $\mu\text{m}$ . Cele mai notabile modificări ale transmisiei microundelor în jurul MIT sunt observate în intervalul 27.5-35.0 GHz. De exemplu, coeficientul de transmisia  $S_{21}$  ajunge la -4.9 dB la 29 GHz și temperatură scăzută. O scădere bruscă a transmisiei se poate observa la 5.8 dB, la încălzire, cu trecerea materialului la starea metalică. La o răcire ulterioară, coeficientul de transmisie revine la valorile inițiale (Figura 12b). Măsurătorile pentru  $\text{VO}_2^{\text{pow}}$  au fost efectuate la o frecvență fixă de 29 GHz (Figura 12c).

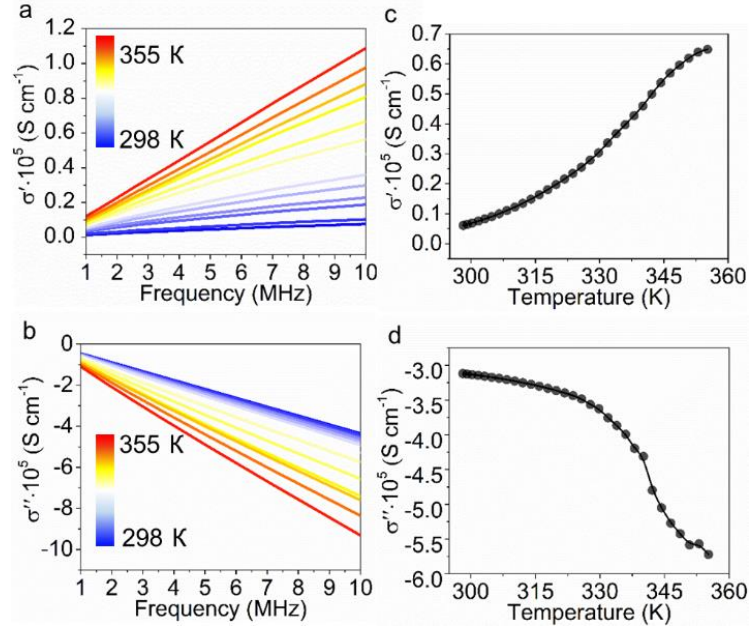
**Figura 18.** Măsurătorile DSC pentru  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$  (a) și  $\text{VO}_2^{\text{pow}}$  (b), respectiv măsurători magnetice  $\chi_{\text{M}}T$  vs. T pentru  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$  (c) și  $\text{VO}_2^{\text{pow}}$  (d), care demonstrează tranziția de fază indusă de temperatură.

Coeficientul de transmisie  $S_{21}$  este de -7,2 dB la 341 K (chiar înainte de MIT). Coeficientul de transmisie a microundelor prin eșantion scade brusc în timpul tranziției la starea metalică și atinge -11.0 dB la 348 K. Chiar dacă valorile coeficientului de transmisie la MIT sunt mai mici pentru  $\text{VO}_2\text{-PMMA}$ , având în vedere grosimea mai mică și diluția acestuia în matricea polimerică, prezența matricei polimerice nu elimină capacitatea unui astfel de compozit de a modifica atenuarea microundelor în timpul MIT în interiorul matricei polimerice.



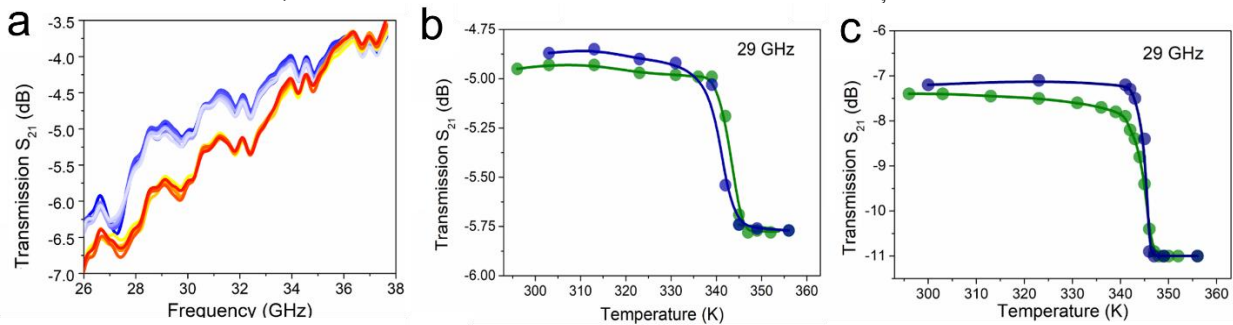


**Fig. 19.** Dependența de frecvență a componentelor reală (a) și imaginară (b) ale conductivității electrice ale compozitului VO<sub>2</sub>-PMMA, măsurate la diferite temperaturi la încălzire. Dependențele de temperatură a celor două componente ale conductivității electrice: reală,  $\sigma'$  (c) și imaginară,  $\sigma''$  (d) înregistrate la o frecvență de 7 MHz.

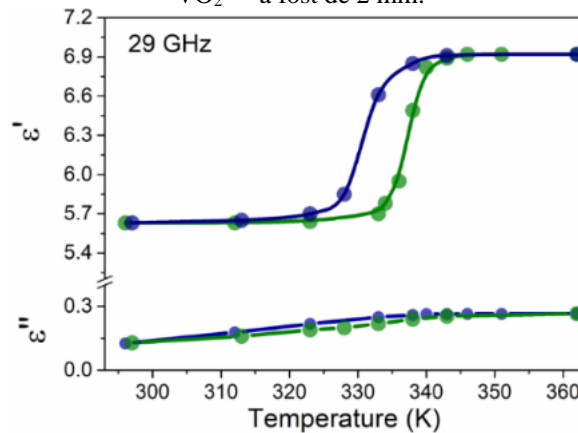


În consecință, acest mod ușor de fabricare poate fi utilizat cu succes pentru pregătirea comutatoarelor RF.

Permitivitatea complexă a VO<sub>2</sub>-PMMA la temperatură variabilă a fost măsurată suplimentar la o frecvență fixă de 29 GHz prin metoda ghidului de undă în scurt circuit (Figura 21). Când se efectuează această măsurătoare, capătul unui ghid de undă este prevăzut cu o placă metalică și toată energia electromagnetică incidentă este reflectată, ceea ce are ca rezultat formarea unei unde staționare.



**Figura 20.** (a) Spectrele de transmisie a microundelor ale VO<sub>2</sub>-PMMA măsurate la diferite temperaturi. (b) Dependența termică a coeficientului de transmisie, demonstrând o scădere ca urmare a MIT în VO<sub>2</sub>-PMMA. (c) Dependența termică a coeficientului de transmisie, demonstrând o scădere ca urmare a MIT în VO<sub>2</sub><sup>pow</sup>. Grosimea VO<sub>2</sub><sup>pow</sup> a fost de 2 mm.



**Figura 21.** Dependența de temperatură a părților reale și imaginare ale permitivității dielectrice măsurată în VO<sub>2</sub>-PMMA la frecvența de 29 GHz, arătând o creștere a acestora, cauzată de MIT.

Rezultatele acestui studiu au fost publicate în *ChemPlusChem*, **87** (2022) e202200107.

### 2.3 Fabricarea de dispozitive de tip valve de spin.

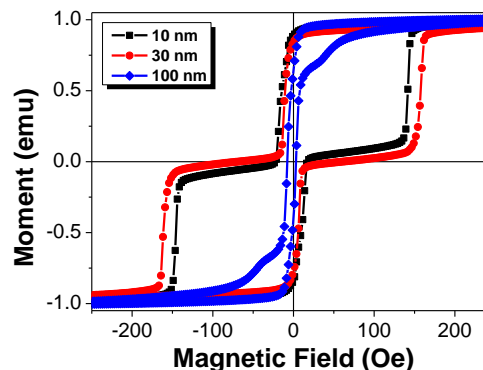
#### Obținerea de straturi subțiri cu tranziție de spin depuse între electrozi magnetici.

În colaborare cu grupul coordonat de Dr. Azzedine Bousseksou din cadrul Laboratorului de Chimie de Coordinație din Toulouse (LCC-CNRS) și Isabelle Segui din cadrul Centrului de Cercetare LAAS-CNRS din Toulouse, Franța, au fost obținute două sisteme cu tranziție de spin nanostructurate sub formă de straturi subțiri, cu grosimi diferite și integrate în dispozitive de tip vană de spin. Electrozii magnetici depuși au fost NiFe și Co. Câmpul magnetic a fost aplicat paralel cu planul joncțiunii moleculare (în planul celor trei straturi depuse: NiFe-SCO-Co).

În cadrul acestui obiectiv s-a urmărit dezvoltarea unor dispozitive spintronice a cărei rezistență electrică să varieze la aplicarea unui câmp magnetic extern. Mai mult, se urmărește modularea proprietăților de magnetoresistență cu starea de spin. Alegerea sistemului cu tranziție de spin a fost condiționată de posibilitatea nanostructurării acestuia sub formă de strat subțire prin sublimare.

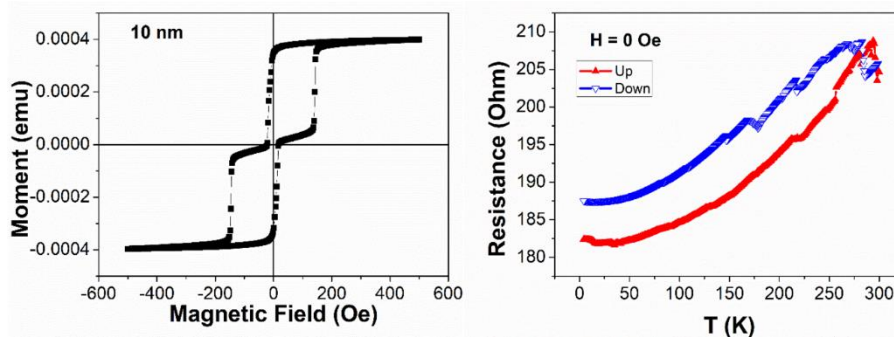
**Primul sistem nanostructurat** a fost complexul cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$  care prezintă o tranziție de spin graduală. Acesta a fost depus sub formă de strat subțire, de diferite grosimi, prin evaporare termică.

**Figura 22.** Ciclurile majore de histerezis, înregistrate la temperatură ambiantă (300 K) pe sisteme de tip valve de spin integrând straturi subțiri ale complexului cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ , cu grosimi diferite: 10 nm, 30 nm și respectiv 100 nm.

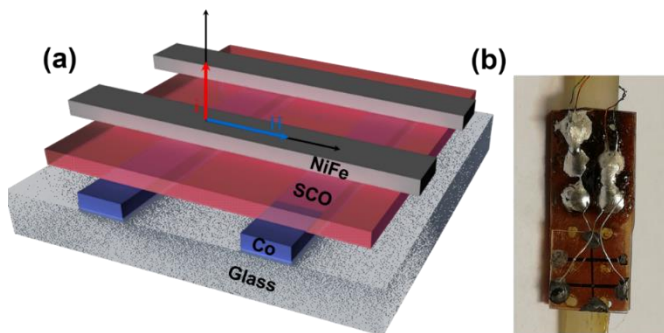


Cuplajul magnetic dintre cei doi electrozi depuși NiFe și respectiv Co, poate fi observat din ciclurile de histerezis înregistrate pe cele trei structuri de tip vană de spin. Ciclul major de histerezis prezintă o tranziție în două etape, lărgimea ciclului de histerezis depinzând de grosimea joncțiunii moleculare cu tranziție de spin (vezi figura 22). Dependența termică a rezistivității electrice cu temperatura înregistrată pe joncțiunea cu grosimea de 10 nm prezintă o tranziție graduală de la o stare cu rezistivitate mică de cca.  $185 \Omega$  la 4K, la o stare cu rezistivitate electrică de cca.  $207 \Omega$  la 300 K. Această tranziție poate fi asociată cu tranziția de spin a joncțiunii moleculare. În adevăr, în studii anterioare (*Adv. Mater.*, **28** (2016) 7508-7514), grupul nostru a arătat că în acest sistem, starea low-spin (LS), la temperaturi joase este caracterizată de o conductivitate mai ridicată în raport cu starea high-spin, la temperaturi mai ridicate.

**Figura 23.** Ciclul major de histerezis magnetic (stânga) și dependența termică a rezistenței electrice (dreapta), înregistrate pe sistemul de tip vană de spin cu o grosime a joncțiunii moleculare de 10 nm.

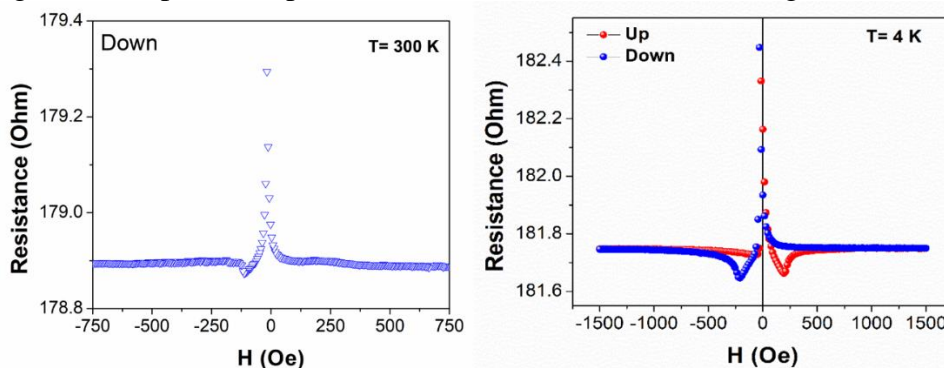


**Figura 24.** Reprezentarea schematică a geometriei măsurătorilor de magnetorezistență (a) și imagine cu dispozitivul montat pe tija MPMS-ului (b).



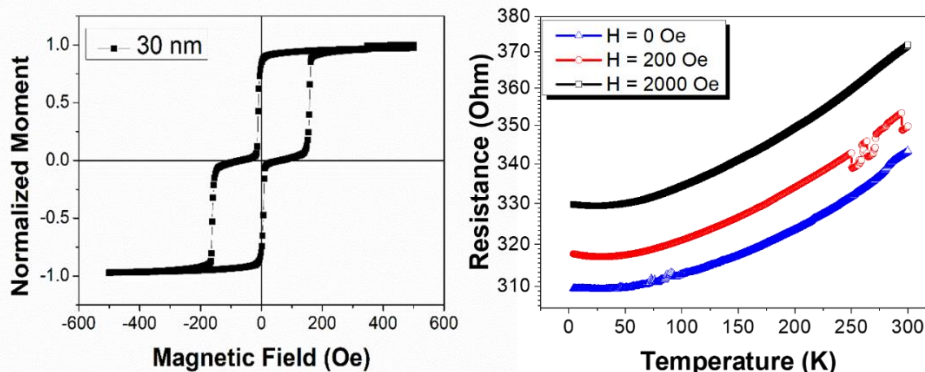
Măsurătorile de magnetorezistență au fost efectuate folosind modulul de magnetotransport instalat pe magnetometrul SQUID (MPMS) din cadrul laboratorului nostru. Geometria folosită în măsurătorile de magnetorezistență este prezentată în figura 24.

În figura 25 putem observa că joncțiunea de 10 nm integrată între cei doi electrozi magnetici prezintă proprietăți de magnetorezistență atât la temperatura ambiantă (300 K) cât și la temperaturi joase (4K). Pozițiile celor două peak-uri observate la aplicarea unui câmp magnetic pozitiv, respectiv negativ, corespund câmpurilor de comutare ale electrozilor magnetici.



**Figura 25.** Proprietățile de magnetotransport înregistrate pe dispozitivele ce conțin o joncțiune moleculară de 10nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ , la diverse temperaturi: (stânga) 300 K și respectiv (dreapta) 4 K.

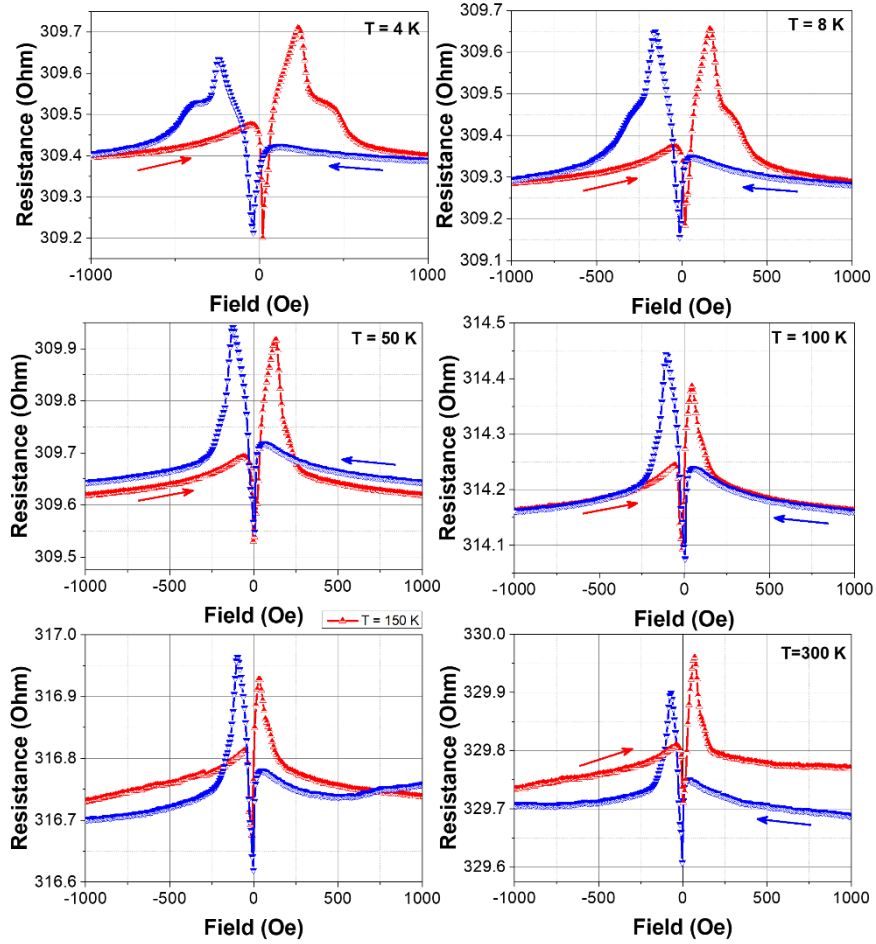
Un comportamen similar a fost observat și pe joncțiunile de 30nm. În figura 18 sunt prezentate dependențele termice ale momentului magnetic și a rezistivității electrice înregistrate pe dispozitivele caracterizate de o joncțiune moleculară de 30 nm.



**Figura 26.** Ciclul major de histerzis magnetic (a) și dependența termică a rezistenței electrice (b), înregistrate pe sistemul de tip vană de spin cu o grosime a joncțiunii moleculare de 30 nm.

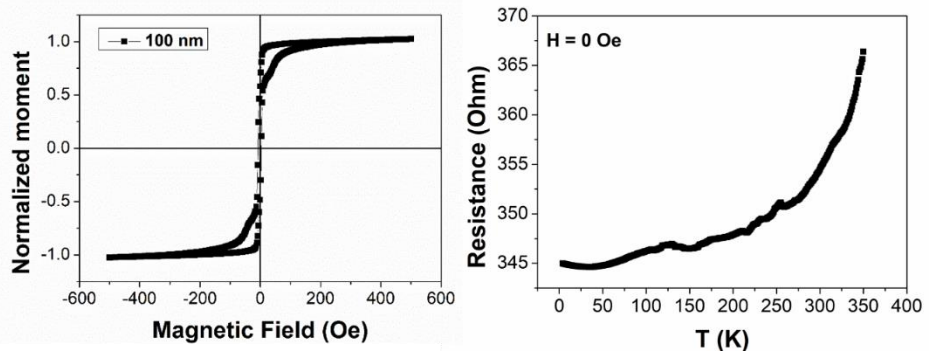
Proprietățile de magnetorezistență, înregistrate la temperaturi diferite sunt prezentate în figura 27. Și în acest caz peak-urile observate în măsurătorile de magnetorezistență corespund cu câmpurile de comutare ale electrozilor magnetici. În figura 28 sunt prezentate ciclul major de histerzis și

dependența termică a rezistivității înregistrate pe joncțiunile de 100 nm. Prin creșterea grosimii joncțiunii moleculare cu tranziție de spin lărgimea ciclului de histerezis descrește, ca urmare a scăderii cuplajului dintre cei doi electrozi magnetici.

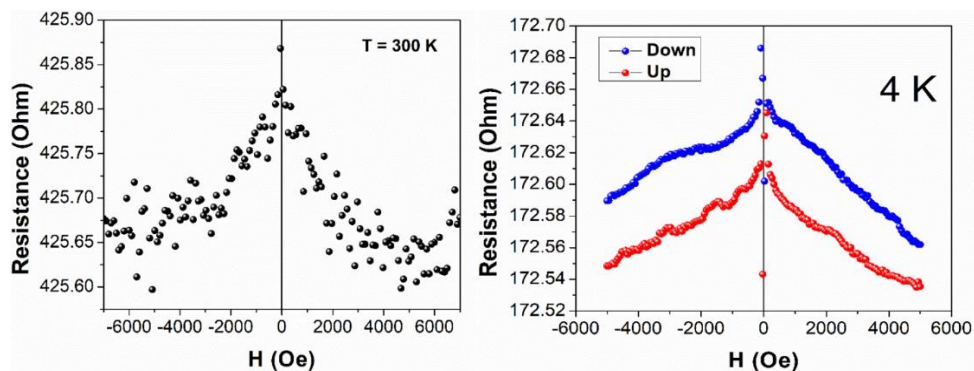


**Figura 27.** Proprietățile de magnetotransport înregistrate pe dispozitivele ce conțin o joncțiune moleculară de 30 nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ , la diferite temperaturi.

**Fig. 28.** Ciclul major de histerezis magnetic (a) și dependența termică a rezistenței electrice (b), înregistrate pe sistemul de tip vană de spin cu o grosime a joncțiunii moleculare de 100 nm.

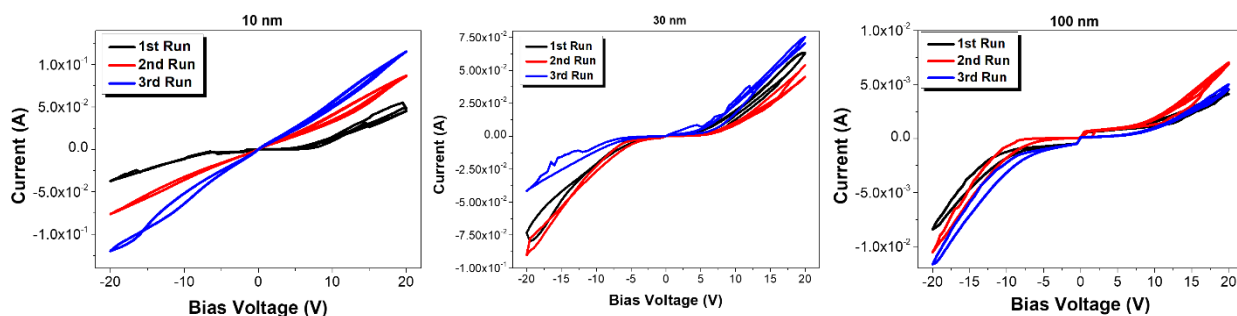


Așa cum ne așteptam, prin creșterea grosimii joncțiunii moleculare, proprietățile de magnetorezistență ale structurilor obținute sunt mult mai slabe. Acest aspect ar putea confirma că magnetorezistența observată nu are o natură anizotropică ci se datorează curentului polarizat în spin injectat în structura obținută.



**Fig. 29.** Proprietățile de magnetotransport înregistrate pe dispozitivele ce conțin o joncțiune moleculară de 100 nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ , la diferite temperaturi: (stânga) 300 K și respectiv (dreapta) 4 K.

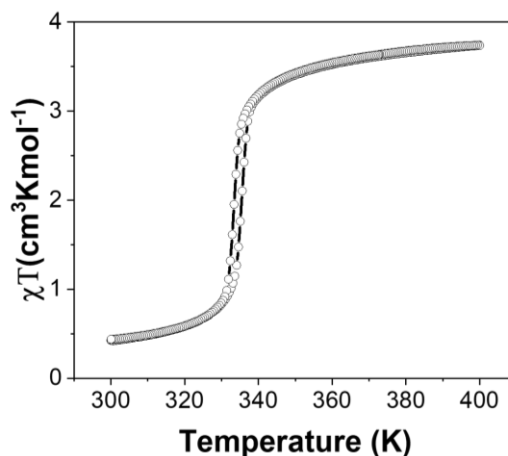
Continuitatea straturilor subțiri a fost verificată și prin înregistrarea caracteristicilor I-V, înregistrate între -20 V - +20V. Caracteristicile I-V au un caracter neohmic, prezentând o activare a conductivității electrice cu creșterea tensiunii (vezi figura 30).



**Fig. 30.** Set de caracteristici I-V, înregistrate consecutiv pe cele 3 seturi de joncțiuni moleculare, de dimensiuni diferite: (stânga) 10 nm, (mijloc) 30 nm și respectiv (dreapta) 100 nm.

Din păcate, tranziția de spin graduală pe care o prezintă complexul  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$  face dificilă punerea în evidență a dependenței proprietăților de magnetorezistență de starea de spin a joncțiunii moleculare. Din acest motiv **au fost elaborate o noua serie de dispozitive spintronice**, integrând între cei doi electrozi magnetici, **complexul cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  ( $\text{tz}=\text{triazol-1-yl}$ )**. Acest complex prezintă o tranziție de spin abruptă, în jurul temperaturii de 330 K.

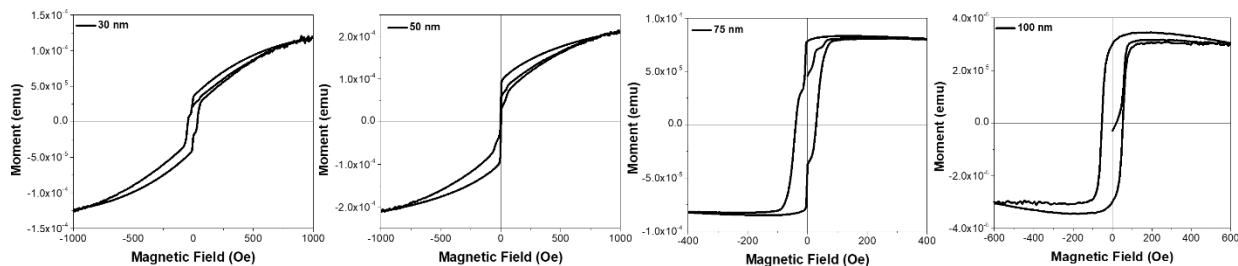
**Fig. 31.** Variația în temperatura a susceptibilității magnetice înregistrată de complexul cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  sub formă de pulbere.



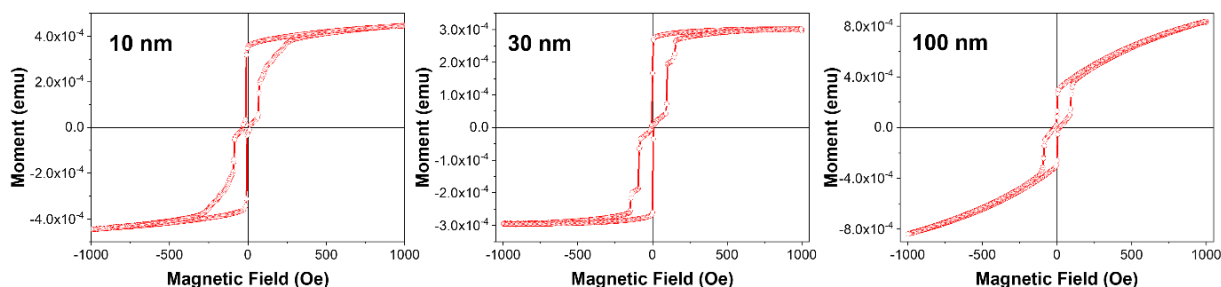
Straturile subțiri au fost obținute tot prin evaporare termică în condiții de camera curată. Au fost elaborate 2 seturi de probe cu dimensiuni diferite: 30nm, 50nm, 75nm și 100nm.

Măsurătorile ciclurilor de histeresis magnetice sunt prezentate în figura 32. Acestea confirmă proprietățile feromagnetice ale electrozilor depuși și pune în evidență modificarea cuplajului dintre electrozi cu modificarea grosimii joncțiunii

moleculare. Cu toate acestea, calitatea straturilor depuse nu sunt foarte calitative. Din acest moment, un nou set de probe au fost depuse, cu grosimile 30 nm, 50 nm si 100 nm (vezi figura 33).

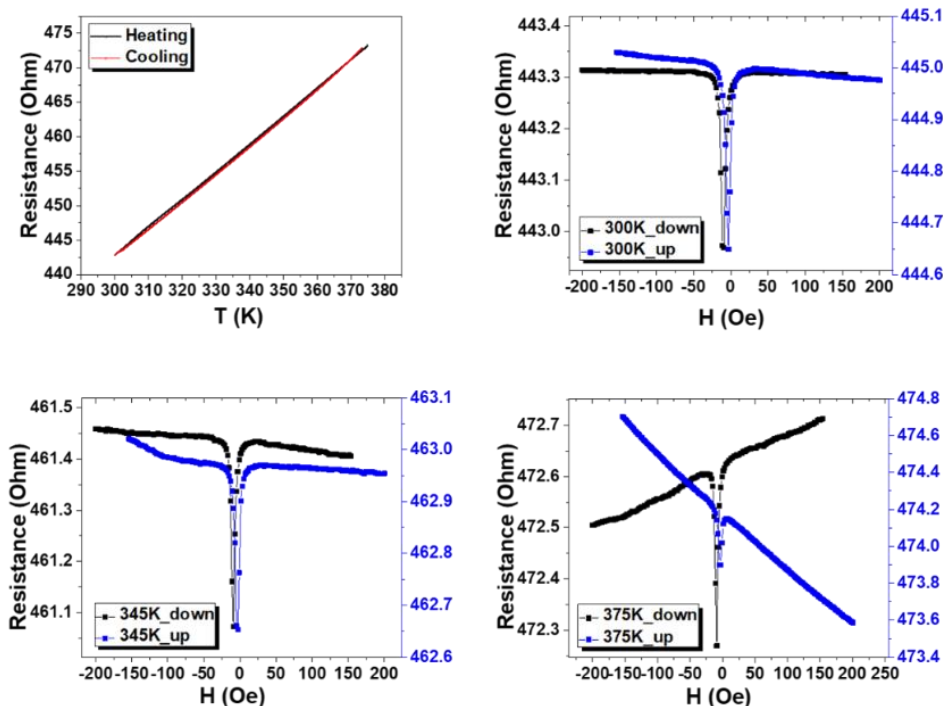


**Figura 32.** Cicluri majore de histerzis obținute în câmp magnetic variabil pe structurile obținute cu joncțiuni moleculare ale compusului cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  de diferite grosimi, prima serie.

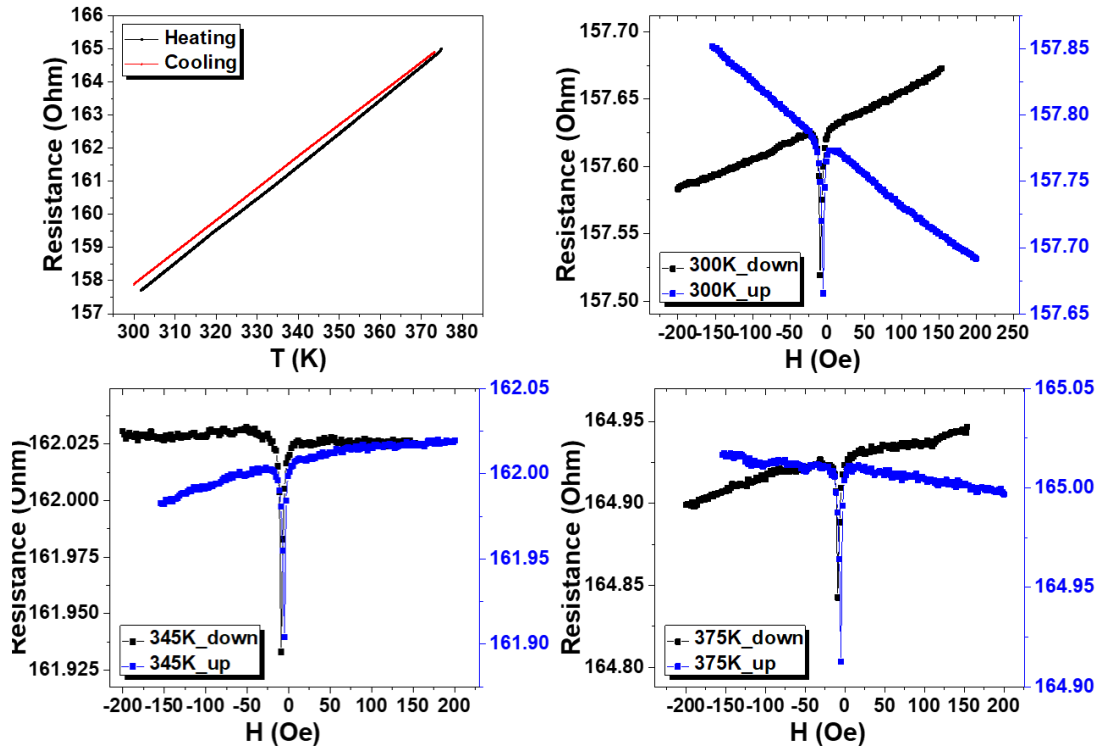


**Figura 33.** Cicluri majore de histerzis obținute în câmp magnetic variabil pe structurile obținute cu joncțiuni moleculare ale compusului cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$  de diferite grosimi, a doua serie.

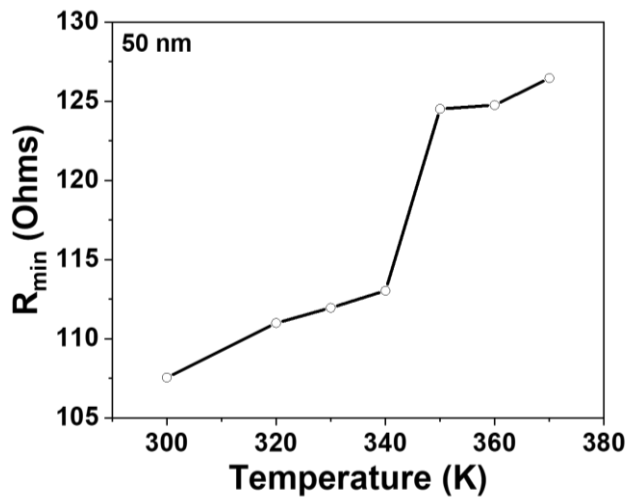
În figura 34 sunt prezentate proprietățile de magnetorezistență înregistrate pe joncțiunile de 30 nm ale complexului  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ . Acestea prezintă o magnetorezistență în gama de temperaturi 300 K- 375 K.



**Figura 34.** Dependența de temperatură a rezistivității electrice și proprietățile de magnetotransport înregistrate pe joncțiunea de 30 nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ , la diferite temperaturi.



**Figura 35.** Dependența de temperatură a rezistivității electrice și proprietățile de magnetotransport înregistrate pe joncțiunea de 50 nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ , la diferite temperaturi. Un comportament similar a fost observat și în celelalte 2 serii de probe cu joncțiuni cu grosimi de 50 nm (figura 36), respectiv 100 nm (figura 37).



**Fig. 36.** Dependența rezistivității electrice cu temperatură, rezultată în urma substragerii contribuției metalice pe joncțiunea de 50 nm.

Tranziția de spin nu a fost pusă în evidență în variația rezistenței electrice cu temperatura, indicând o posibilă existență a unor mici conexiuni metalice, rezultate prin umplerea unor nanopori în timpul depunerii electrodului superior. Pentru a testa acest aspect am extras contribuția metalică, plecând de la ipoteza unei dependențe liniare a rezistivității metalice cu temperatura, în gama de temperaturi analizată. Comportamentul rezultat în urma acestei corecții este prezentată în figura

37, observându-se o variație abruptă a rezistivității în jurul temperaturii de 340 K, ce poate fi asociată cu temperatura de tranziție de spin.

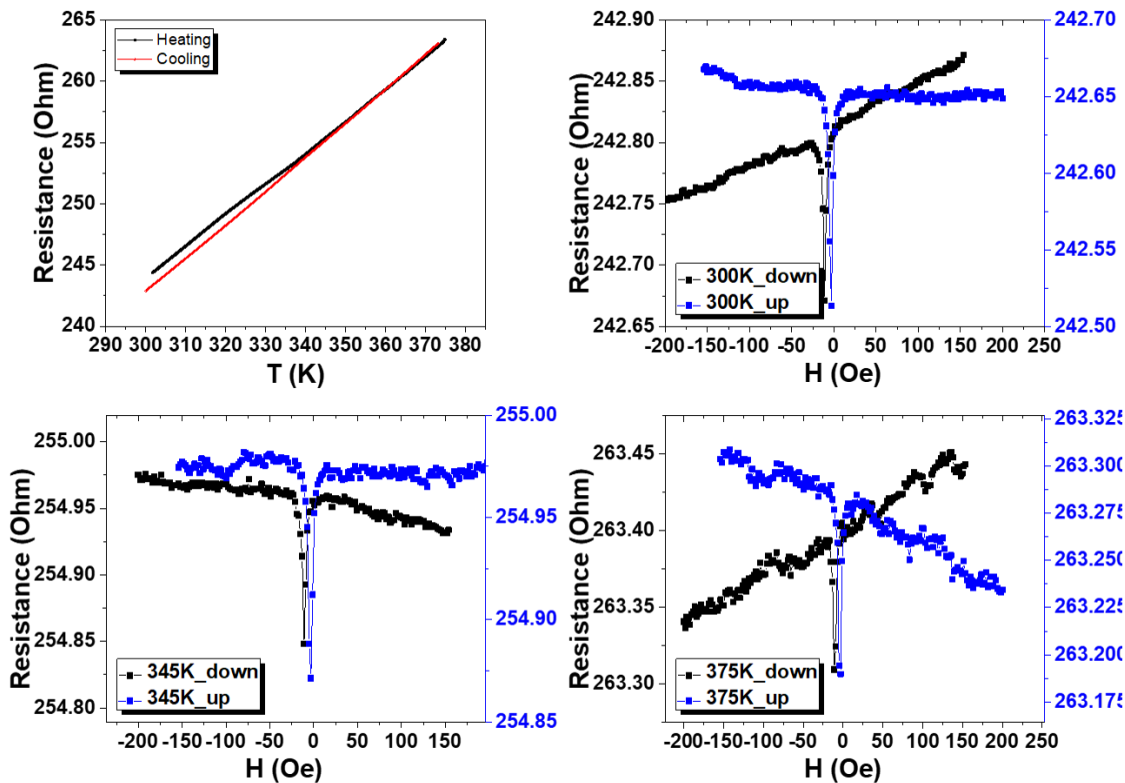


Fig. 37. Dependența de temperatură a rezistivității electrice și proprietățile de magnetotransport înregistrate pe joncțiunea de 100 nm a complexului  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{tz})_3)_2]$ , la diferite temperaturi.

Un aspect important al acestui studiu, îl constituie prezența magnetorezistenței și în joncțiuni cu grosimi de 100 nm, ceea ce înseamnă că electronii își pastrează polarizarea în spin pe distanțe mult mai mari comparativ cu sistemele spintronice clasice ce folosesc materiale anorganice. Aceste rezultate deschizând calea către noi aplicații spintronice în dispozitive de memorie.

Aceste rezultate sunt în curs de analiză, urmând să fie trimise spre evaluare într-un articol ISI în viitorul apropiat. ***Subliniem faptul că acestea sunt singurele exemple de sisteme de tip vană de spin, conținând joncțiuni moleculare cu tranziție de spin, prezentând magnetorezistență.***

Deși prelungirea stării de urgență medicală datorate infecției cu Covid 19, ce a determinat impunerea unor limitări de acces în laboratoarele colaboratorilor, au condus la unele întârzieri în derularea obiectivelor, **gradul de acoperire a activităților prevăzute în această etapă și în cadrul întregului proiect este de 100%.**

#### Diseminarea rezultatelor:

Rezultatele obținute în cadrul acestui proiect au fost publicate 4 articole ISI, iar 3 articole sunt în faza de redactare și vor fi trimise spre evaluare în cursul acestui an calendaristic și 7 prezentări la conferințe internaționale din care 5 prezentări orale (din care 1 Keynote, 3 Invited) și 2 prezentări sub formă de poster. Un scurt rezumat succint cu rezultatele obținute și publicat va fi publicat la pagina <http://nanomat.usv.ro/TE123.php>.



### Articole publicate:

- [1] G.-M. Rotaru, E. Codjovi, P.-R. Dahoo, I. Maurin, J. Linares, **A. Rotaru**, Monitoring Spin-Crossover Properties by Diffused Reflectivity, *Symmetry*, 13 (2021) 1148. (Q2)
- [2] V. M. Hiiuk, S. I. Shylin, D. D. Barakhtii, V. O. Kotsyubynsky, **A. Rotaru**, S. Shova, A. A. Golub, and I. A. Gural'skiy Two-step spin-crossover in the new Hofmann-type coordination complexes  $[\text{Fe}(\text{2-phenylpyrazine})_2\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2]$  (M = Ag, Au), *Inorganic Chemistry*, **61** (2022) 2093-2104 (Q1)
- [3] O.I. Kucheriv, V.I. Grygoruk, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, V.L. Launets, **A. Rotaru**, I.y.A. Gural'skiy, *A Vanadium Dioxide-PMMA Composite For Microwave Radiation Switching*, *ChemPlusChem*, **87** (2022) e202200107. (Q2)
- [4] Y. S Bibik, S. Shova, **A. Rotaru**, S. I Shylin, I. O Fritsky, R. D Lampeka, I. A Gural'skiy, *Cooperative Spin Crossover above Room Temperature in the Iron(II) Cyanoborohydride–Pyrazine Complex*, *Inorganic Chemistry*, **61** (2022) 14761–14769. (Q1)

### Articole trimise spre evaluare:

- [1] E. P. van Geest, T. de Haas, P. van Deursen, L. Wu, N. P. Prasad, V. Tudor, J. P. Hofmann, **A. Rotaru**, G. F. Schneider, and S. Bonnet, *Large-area thin films of the spin crossover complex  $[\text{Fe}(\text{bapbpy})(\text{NCS})_2]$  grown selectively on graphene*, submitted to *Advanced Functional Materials*

### Participări la conferințe internaționale:

- [1] **A. Rotaru**, **I. Soroceanu**, **A. Diaconu**, I. Séguy, L. Salmon, G. Molnár, A Bousseksou, *Nanoelectronic Devices based on spin molecular spin crossover materials*, ICPAM-13, 24-30 Octombrie, Sant Feliu de Guixols, Spania, (Invited)
- [2] G-M. Rotaru, E. Codjovi, P.-R. Dahoo, I. Maurin, J. Linares, **A. Rotaru**, Monitoring spin-crossover properties by diffused reflectivity, ICPAM-13, 24-30 octombrie, Sant Feliu de Guixols, Spania (Poster)
- [3] **A. Rotaru**, **I. Soroceanu**, **A. Diaconu**, I. Séguy, L. Salmon, G. Molnár, A Bousseksou New Bistable Molecular Materials for Nanoelectronics Applications, Global Summit on Condensed Matter Physics - CONMAT2021, Valencia, 18-20 Octombrie 2021 (Keynote).
- [4] **A. Diaconu**, R. Cîmpan, G.-V. Ciobanu, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, I. Séguy, and **A. Rotaru**, *Smart electronic devices based on molecular spin crossover compounds*, **14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14)**, 07-16.09.2022, Dubrovnik, Croatia, (Invited)
- [5] **A. Rotaru**, I. Soroceanu, A. Diaconu, *On the electronic properties of spin crossover materials: towards smart electronic devices*, **IEEE-ROMSC**, 12-14.07.2022 Iasi, (Invited)
- [6] **A. Diaconu**, **A. Rotaru**, *Pressure effect on spin-crossover materials: Experiment vs theory*, **2022 Joint MMM-Intermag Conference**, 10-14.01.2022, New Orleans, USA (Oral)
- [7] **A. Diaconu**, **A. Rotaru**, *Magnetic susceptibility of spin crossover monodisperse particles*, **2022 Joint MMM-Intermag Conference**, 10-14.01.2022, New Orleans, USA (Poster).

Director de proiect  
conf. univ. dr. Aurelian Rotaru