

Raport științific

2013-2016

Titlul proiectului:

„Molecule comutabile pentru nanoelectronică și spintronică.”

Perioada de raportare: 2013-2016

Cod Proiect: PN-II-ID-JRP-2011-2

Nr. Contract: 9RO-FR/01.02.2013

- Suceava 2016 -

Coordonatori:

conf. univ. dr. Aurelian ROTARU (USV, Suceava, România)

dr. Azzedine BOUSSEKSOU (LCC, Toulouse, Franța)

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 condus 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.

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 **9 articole indexate ISI (din care 1 articol în *Advanced Materials* (Factor impact ISI: 18,960) selectat ca VIP și 1 articol în *Chemical Physics Letters* (Factor impact ISI: 1,860), selectat ca *Editor's choice*),** cu un **factor de impact cumulativ de 38,656** și prezentate la **conferințe internaționale/naționale, de către un membru al echipei de implementare a partenerului român**, sub forma a **6 prezentări orale (din care 2 ca *Invited speaker*) și 5 Prezentări sub forma de poster**. De asemenea, lucrările elaborate în cadrul acestui proiect au fost **citate de cel puțin 32 de ori** (exceptând autocitățile). Alte 2 articole sunt în curs de elaborare/recenzie internă.

Obiective:

O1. Sintetiza unor sisteme de nano-particule cu tranziție de spin cu proprietăți controlabile. Acest obiectiv a fost îndeplinit de *partenerul francez*, prin sinteza 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), straturi subțiri).

O2. Al doilea obiectiv a constat în integrarea sistemelor moleculare cu tranziție de spin în dispozitive nano- și micro-electronice. În acest sens au fost folosite diverse metode precum **nano-electro-manipularea prin dielectroforeză**, metodă ce ne-a permis să integrăm, în rețele de electrozi, particulele cu diverse morfologii. O alta tehnică folosită în integrarea sistemelor moleculare cu tranziție de spin în dispozitive nanoelectronice a fost prin sublimare termică.

O3. Al treilea obiectiv al acestui proiect a fost analiza proprietăților de transport de sarcină a dispozitivelor nanoelectronice în regim dinamic (ac) și regim static (cc) sub acțiunea unor perturbații externe (temperatura, presiune, lumină, câmp electric și magnetic).

O4. Transfer către educație. În cadrul acestui proiect au fost efectuate două teze de doctorat: o teza în cadrul grupului coordonat de către partenerul francez și o teza în cotutela, susținută în Ianuarie 2016. O mare parte din rezultatele obținute sunt introduse în cadrul cursului Introducere în nanoelectronică, predat de coordonatorul partenerului român, la specializarea Electronică Aplicată (anul IV), la Facultatea de Inginerie Electrică și Știința Calculatoarelor.

Rezultate semnificative obținute în cadrul proiectului

O.1 Sinteza unor sisteme moleculare cu tranziție de spin cu proprietăți controlabile, la scară nanometrică.

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 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{Htrz} = 1\text{H-1,2,4-triazol}$), sub formă de nanoparticule sferice cu un diametru de aprox. 15nm (Figura 1), 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.

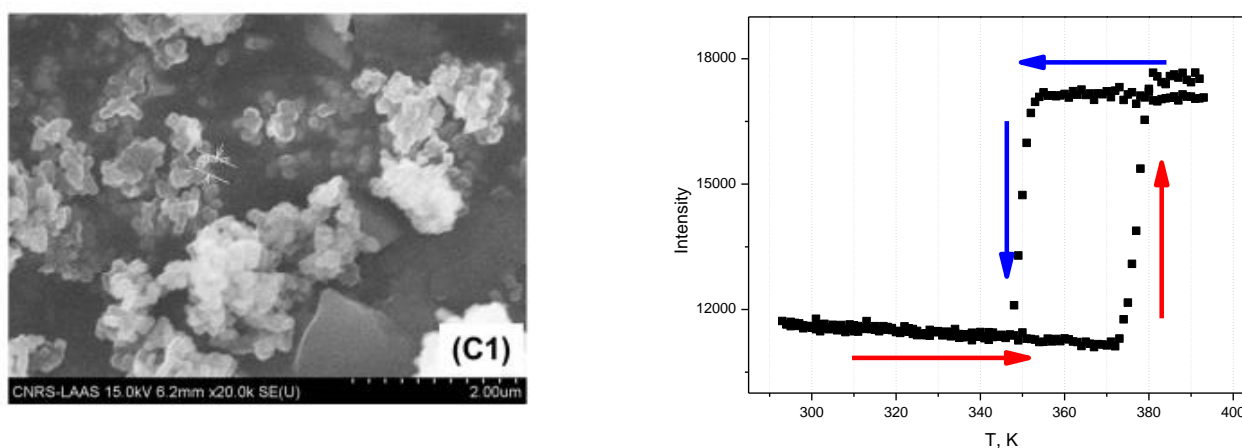


Figura 1. Micrografie TEM a compusului $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ sintetizat sub formă sferică cu un diametru nominal de 15nm (stânga) și dependența termică a reflectanței (dreapta)

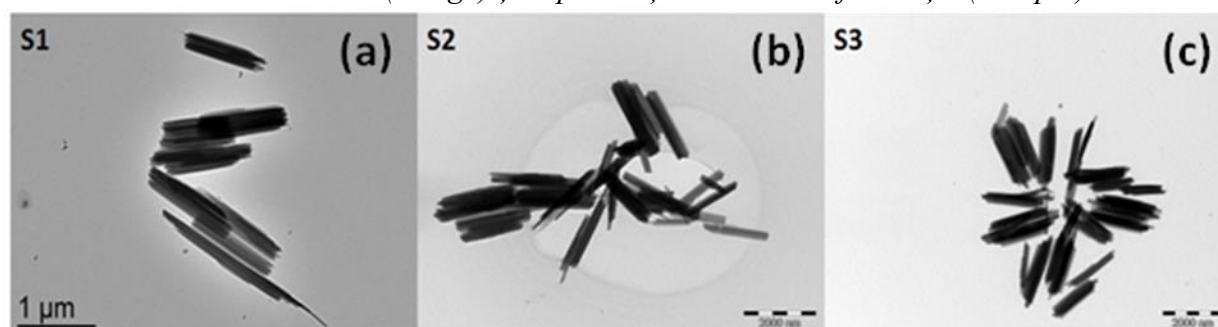


Figura 2. Micrografii TEM ale compușilor „sub formă de bastonașe” în stare pură (a) și a celor cu diferite grade de diluție: $x=0.26$ (b) și $x=0.43$ (c)

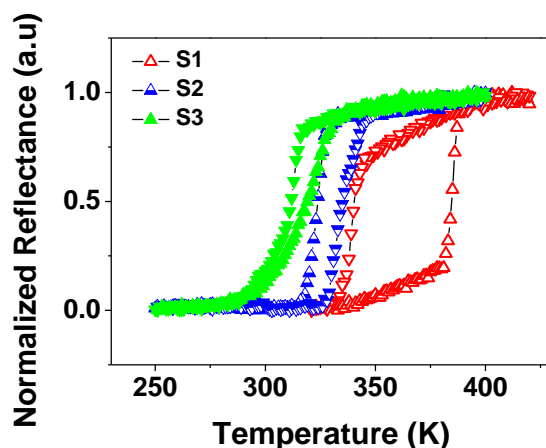


Figura 3. Dependența termică a densității optice pentru compuşii S1, S2 și S3

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).

Pentru prima dată în domeniul tranzițiilor de spin, am reușit să elaborăm o serie de dispozitive nanoelectronice cu joncțiuni moleculare. Acestea implică nanostructurarea sistemului molecular sub formă de film subțire omogen pe o suprafață mare (ordinul mm^2). Dificultatea tehnică a acestei abordări o reprezintă stabilitatea termică scăzută a materialelor cu tranziție de spin. Dispozitivele analizate au fost elaborate de către Partenerul francez. În Figura 4 arată dependența susceptibilității magnetice de temperatură și de reflectanța optică a complexului $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ sub formă de pudră. Ambele măsurători arată o tranziție clară și bruscă, fără buclă de histererezis centrată în jurul temperaturii de 165K.

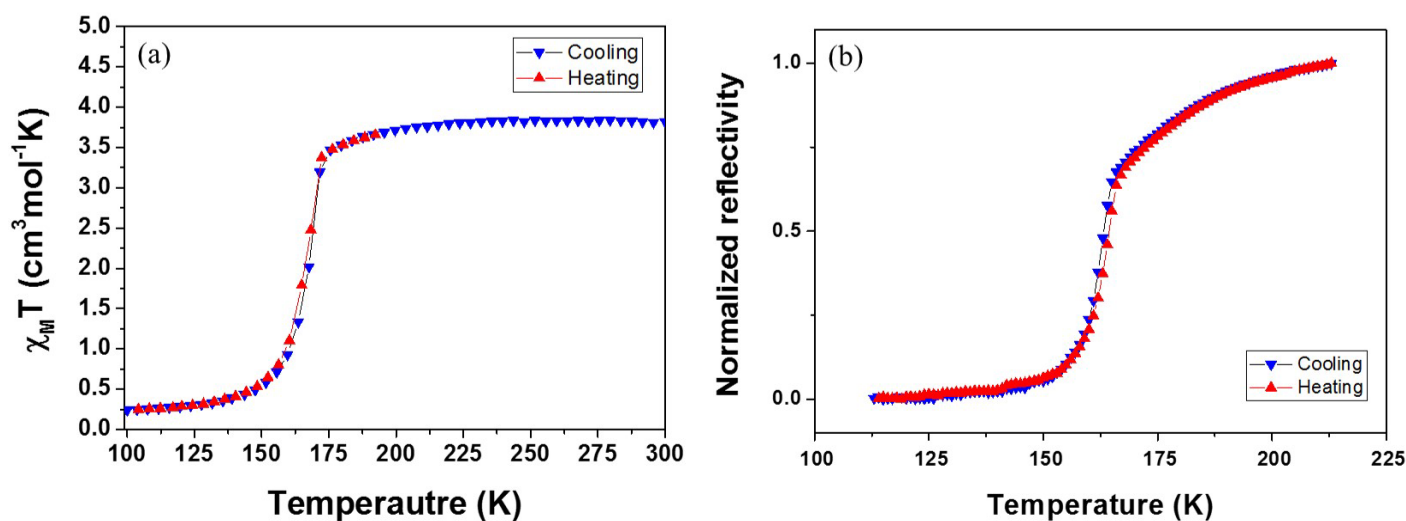


Figura 4. Dependența termică a susceptibilității magnetice (a) și a reflectivității optice (b) a complexului $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ sub formă de pudră

Rugozitatea filmului depus a fost analizată prin microscopie cu forță atomică (AFM) pe o suprafață de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ în diverse regiuni, nefiind observate imperfecțiuni în regiunile investigate. Astfel, s-a observat că filmul depus prezintă o rugozitate medie de ca. 0.173 nm, lucru care indică faptul că complexul formează o peliculă subțire de calitate. (vezi Figura 5)

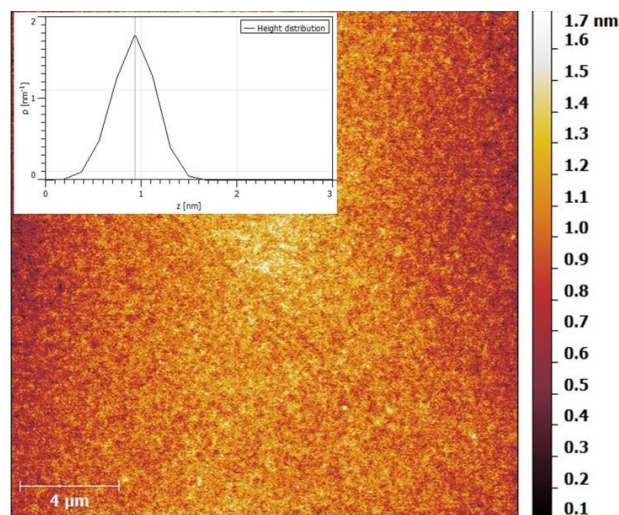


Figura 5. Micrografie AFM analizată pe o suprafață de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ pe filmul subțire depus. Insertul reprezintă distribuția rugozității.

Proprietățile optice ale filmului au fost investigate prin spectrofotometrie UV-Vis, folosind un spectrofotometru Cary-50 (Varian). Spectrele de absorbție au fost înregistrate între 93K și 293K în domeniul spectral 200÷ 800 nm, folosind o celulă de temperatură Linkam. În figura Figura 6 sunt prezentate spectrele UV-Vis pentru filme subțiri de 110 nm și 60 nm. Filmul de 110 nm prezintă trei vârfuri distincte la 503 nm, 550 nm și respectiv 604 nm, care sunt caracteristice materialului. Filmul subțire de 60 nm prezintă aceleași vârfuri caracteristice, totuși, vârful obținut la 550 nm este mai puțin pronunțat. Dependența absorbției funcție de temperatură a filmelor subțiri este reprezentată la o lungime de undă fixă ($\lambda=604$ nm) și dezvăluie o tranziție centrată în jurul temperaturii de 130 K, pentru ambele filme subțiri (110 nm și 60 nm). Această schimbare de temperatură ar putea fi din cauza morfologiei diferite a eșantionului, și anume acesta fiind un film amorf subțire și nu o pudră cristalină. Cu toate acestea, cel mai important aspect este faptul că proba încă prezintă tranziție de spin și nu s-a degradat în timpul sublimării.

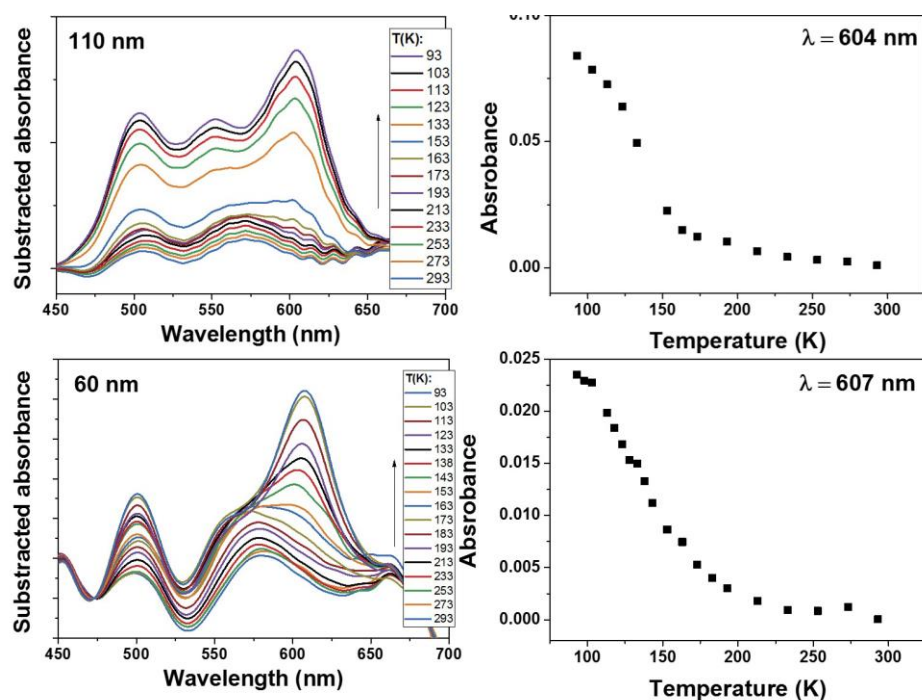


Figura 6. Spectrele UV-Vis ale filmului subțire de 110 nm înregistrate la temperaturi diferite și dependența termică a absorbției la $\lambda = 604$ nm (sus) și respectiv cele înregistrate pe filmul subțire de 60 nm înregistrate la temperaturi diferite și dependența terică a absorbției la $\lambda = 607$ nm (jos).

O2. Fabricarea dispozitivelor electronice

O2.1 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 7), această geometrie permitându-ne să obținem un semnal electric îmbunătățit (sistemul comportându-se ca un sistem de rezistori în configurație paralelă).

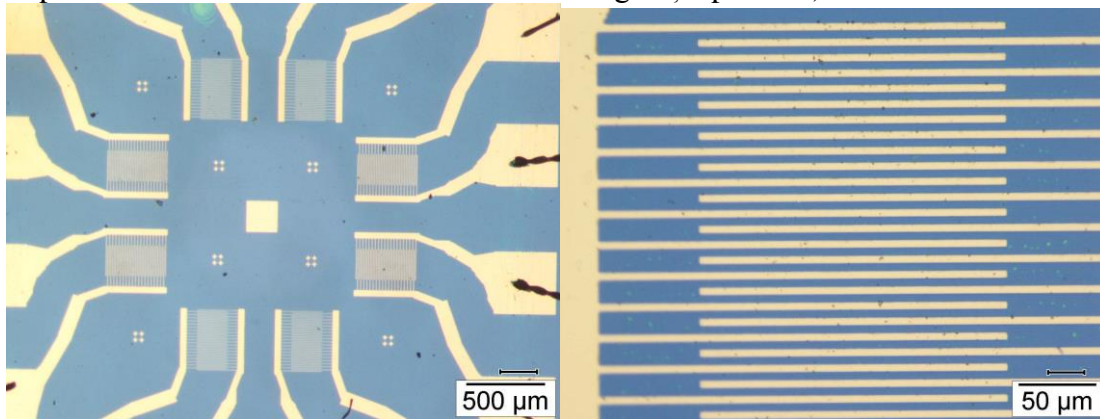


Figura 7. Serie de 8 electrozi interdigitali (stânga) și zoom pe un set de electrozi interdigitali (dreapta)

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.

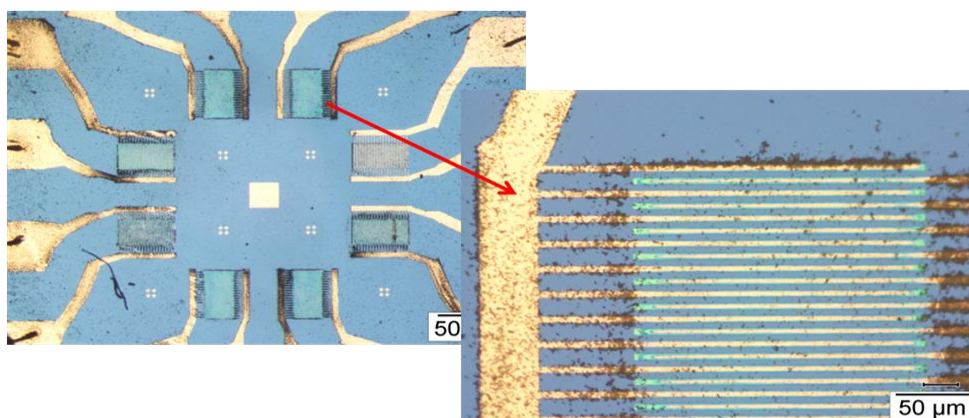


Figura 8. Organizarea particulelor prin dielectroforeză la 10Hz și 7.5V

Frecvențele optime pentru sistemele studiate au fost găsite în gama 1kHz și 10kHz (Figura 8 și Figura 9). În această gamă de frecvențe particulele sunt organizate doar între electrozi, realizându-se contactul între electrozi.

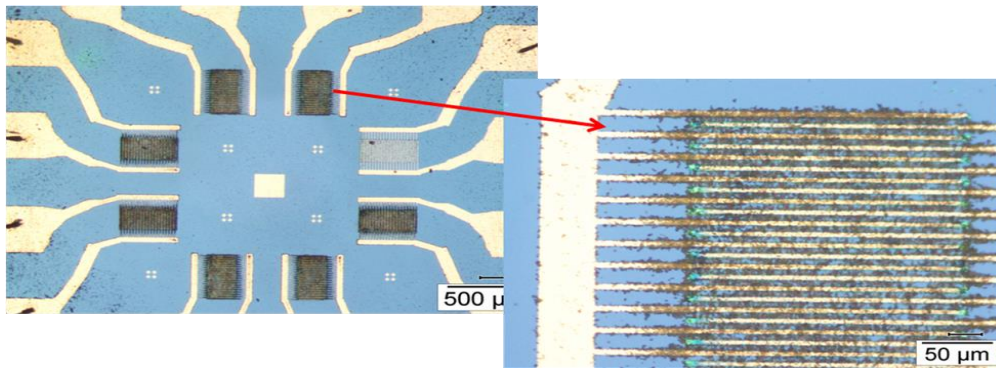


Figura 9. Organizarea particulelor prin dielectroforeză la 1kHz și 7.5V

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

O2.2 Elaborarea de dispozitive nanoelectronice cu joncțiuni moleculare

Complexul depus sub formă de film subțire și-a păstrat tranziția de spin și după depunerea electrozilor de Al. Dependența termică a stratului ITO/SCO/ Al funcție de temperatură și am găsit același comportament de tranziție de spin, cu o tranziție treptată centrată la 145K. Pentru a elimina orice dubiu cu privire la orice fenomen termic, am analizat și prezența procesului de fotoexcitare la temperaturi joase (în cazul nostru proba a fost răcită la 5K) ce permite trecerea complexului din starea fundamentală LS într-o stare metastabilă HS. Acest fenomen este cunoscut sub numele de efect LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping). Utilizând această metodă putem proba cele două stări de spin la aceeași temperatură evitând orice efecte termice. Figura 10 prezintă spectrul reflectivității optice (a) și efectul LIESST (la temperaturi joase), urmat de tranziția de spin indusă termic a multistratului sticlă/ITO/SCO/Al, care confirmă în mod clar că structura de tip sandwich își păstrează tranziția de spin a filmului subțire.

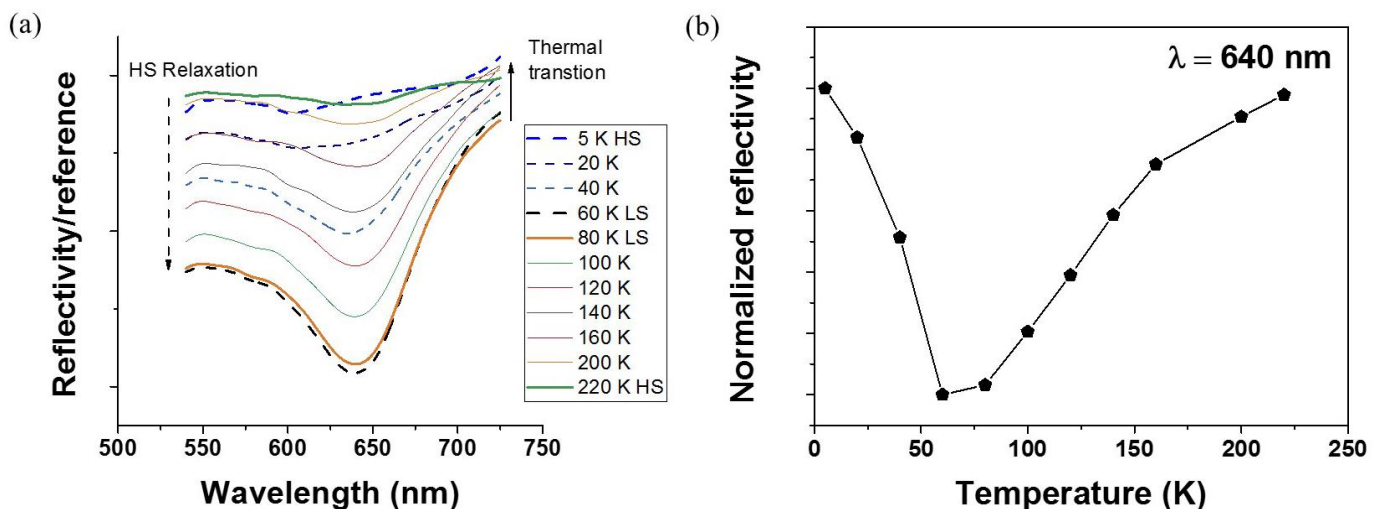


Figura 10. (a) Spectrul reflectivității înregistrate la diferite temperaturi pe structura de tip sandwich ITO/SCO/Al; (b) Efectul LIESST și tranziția de spin indusă termic măsurate prin reflectivitate optică.

Următorul pas în această analiză a constat în fabricarea dispozitivului electronic, compus dintr-un multistrat vertical de tip sticlă/ITO/SCO/Al așa cum este ilustrat în figura 11. Grosimea stratului "activ" al dispozitivului nanoelectronic a fost variată, obținând dispozitive cu film subțire SCO de 10 nm, 30 nm și 100 nm, așa cum este ilustrat în imaginile SEM (Figura 12).

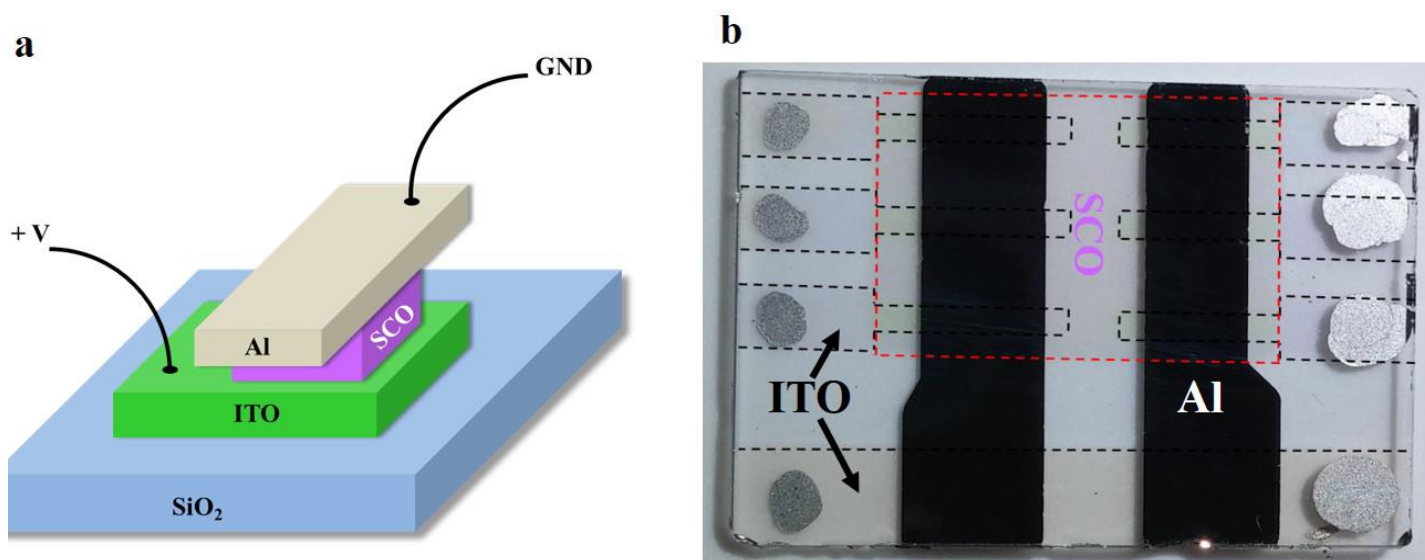


Figura 11. (a) Reprezentarea schematică a dispozitivului electronic. (b) Fotografia dispozitivului nanoelectronic fabricat.

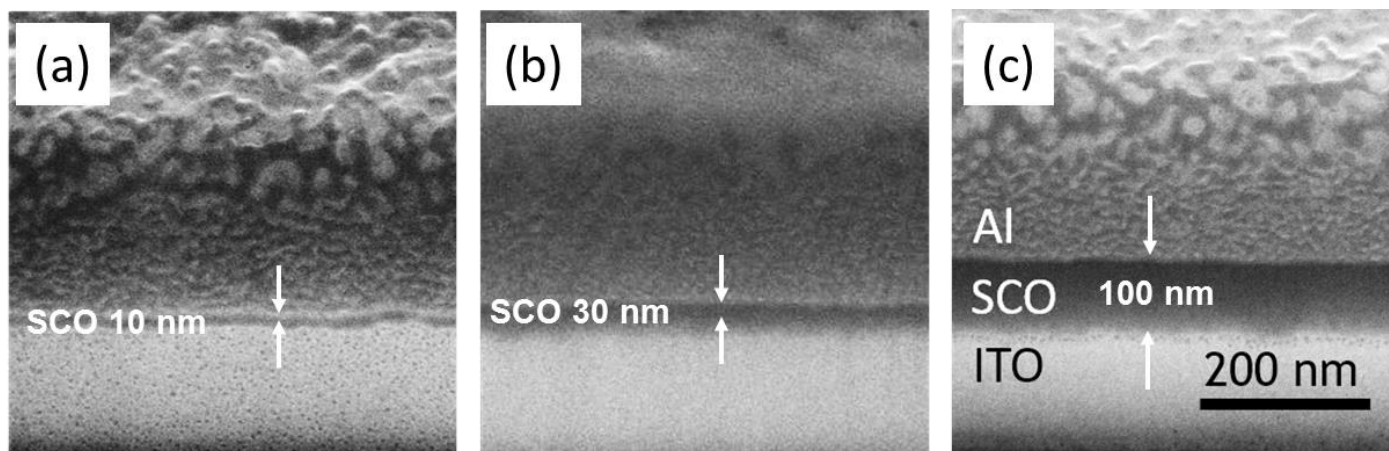


Figura 12. Imagini SEM ale dispozitivului în secțiune transversală (a) 10 nm, (b) 30 nm și (c) 100 nm.

Caracteristicile curent-tensiune au fost înregistrate la temperaturi diferite pentru dispozitivul nanoelectronic elaborat. Putem observa că în zona de temperatură de 295K variația termică a caracteristicii I-V este neglijabilă, fapt care este un indicator puternic al regimului de tunelare, așa cum este ilustrat în figura 13a.

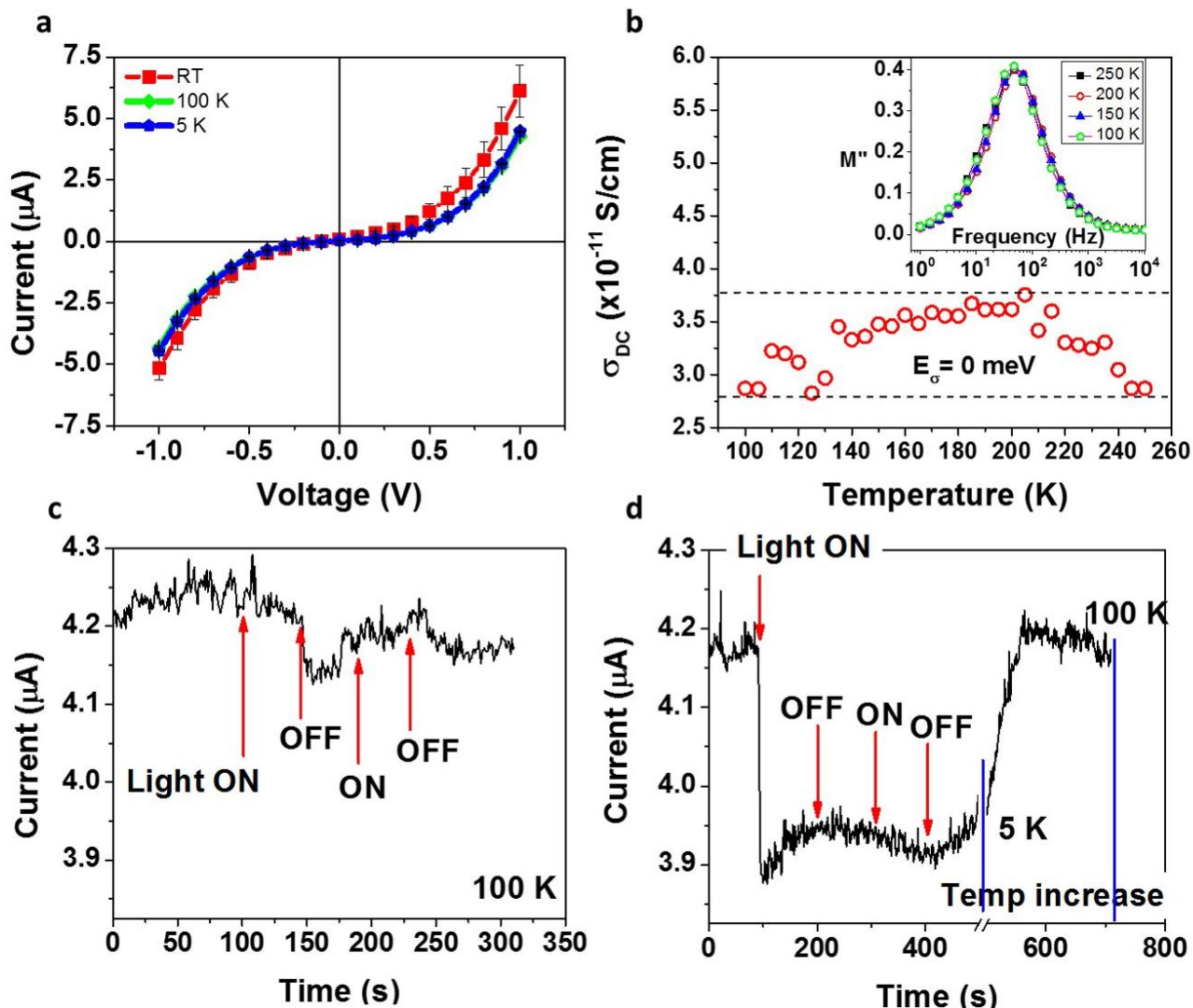


Figura 13. (a) Caracteristica I - V înregistrată pe dispozitivul electronic cu joncțiunea de 10 nm la temperatura camerei, 100K și respectiv 5K. (b) Dependența termică a conductivității electrice în regim DC. În insert este reprezentată dependența termică a modului electric. (c) Efectul luminii înregistrat la 100K. (d) Efectul LIESST observat prin măsurători electrice la 5 K, relaxarea termică a stării metastabile HS în starea LS prin încălzirea sistemului de la 5 K la 100 K.

Mecanismul de tunelare este confirmat de dependența conductivitate electrică vs. temperatură, în care nu se observă nicio activare termică (energia de activare $E_{\sigma} = 0 \text{ meV}$), care este de asemenea, susținut de suprapunerea vârfului de relaxare a modului electric (vezi insertul din Figura 13b). În scopul ilustrării mai bune a fenomenului de tranziție de spin în acest dispozitiv, și pentru a elimina orice efecte termice care pot apărea în gama temperaturii înalte (29K în acest caz), vom folosi efectul LIESST. Astfel, dispozitivul a fost răcit la 5K în întuneric, după care proba a fost iradiată folosind o lampă cu halogen. După prima iradiere, curentul prin dispozitiv scade cu aproape 9% și rămâne la același nivel în timpul mai multor cicluri de iradiere ON-OFF. Acesta este un indicator important al efectului LIESST, ceea ce înseamnă că stratul subțire SCO comută din starea LS în starea HS. Într-adevăr, trecerea a fost confirmată prin încălzirea dispozitivului la temperatura de 100K unde a fost observată o relaxare rapidă, astfel curentul atingând același nivel ca înainte de iradiere, corespunzător stării LS. În plus, efectul LIESST este confirmat de absența oricărui efect de lumină notabil la temperatura de 100 K.

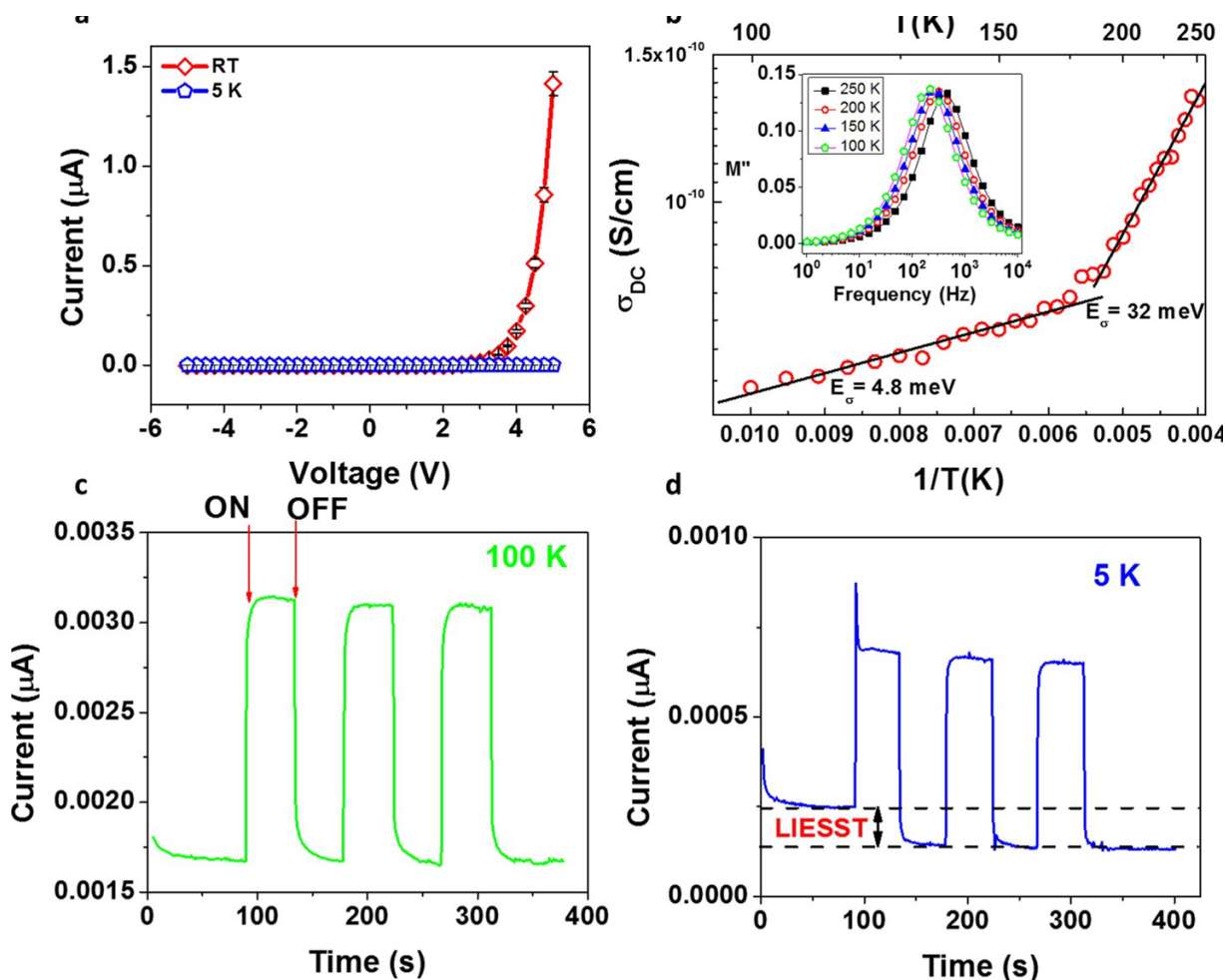


Figura 14. (a) Caracteristicile I-V înregistrate pe dispozitivul de 30 nm, la temperatura camerei și la 5K. (b) Reprezentarea Arrhenius a conductivității electrice vs $1/T$. (c) Fotocurentul produs prin iradierea dispozitivului cu lumină la temperatura de 100K. (d) Fotocurentul și efectul LIESST pe dispozitivul de 30 nm la temperatura de 5K.

Figura 14 ilustrează caracteristica curent-tensiune a dispozitivului 30 nm înregistrat la temperatura camerei și la 5K. Caracteristica I-V s-a schimbat considerabil la dispozitivul de 10nm, prezentând un comportament de rectificare, care este susținut de o schimbare în mecanismul de conducere, de la tunelare la injecția purtătorilor de sarcină printr-o barieră Schottky în cazul din urmă. Raportul de rectificare a acestui dispozitiv depășește valoarea de 420, care este o valoare ridicată pentru materiale moleculare. Trasând caracteristica I-V la temperatura camerei, obținem un factor de idealitate $n=12.29$, care este mai mare comparativ cu valoarea teoretică ($n=1$). Această abatere de la comportamentul ideal poate fi explicată prin mecanismul intrinsec al transportului de sarcină întâlnit în materialele SCO bulk și saltul polaronic. Într-adevăr, dacă am reduce temperatura, putem vedea că factorul de idealitate crește considerabil ($n=515$ la 5 K). De asemenea, prin schimbarea grosimii filmului depus putem observa o valoare chiar mai ridicată a factorului de idealitate n , la temperatura camerei ($n=31.15$). Analizând caracteristica I-V putem concluziona că la scară nanometrică, există o concurență între injecția purtătorilor de sarcină și mecanismul de conducție în salturi de polaroni. Analizând graficul de tip Arhenius (Figura 14b) pentru conductivitate la dispozitivul de 30nm se pot distinge două regiuni liniare, caracteristice saltului polaronic. De asemenea, faptul că, în regiunea de temperaturi joase, energia de activare este mai mică, indicând faptul că starea LS este mai conductivă decât starea HS. Același comportament a fost observat și la dispozitivul de 100 nm. Dispozitivul de 100 nm, prezintă, de asemenea un efect considerabil al fotocurentului, însă efectul LIESST nu mai este vizibil. Caracteristica I-V prezintă încă rectificarea, comportament întâlnit la dispozitivul de 30 nm, cu un raport de rectificare cu valoarea de 35, considerabil mai mic. Acest fapt poate fi un inconvenient în creșterea grosimii filmului subțire SCO.

O3. Măsurători de transport de sarcină în nano-dispozitive pe bază de materiale cu tranziție de spin.

O3.1 Caracterizarea proprietăților electrice în regim static (d.c.) și dinamic (a.c.) sub influența unor perturbații externe (temperatura, presiune, lumină, câmp electric și magnetic)

1. Efectul temperaturii

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 15 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 starea LS).

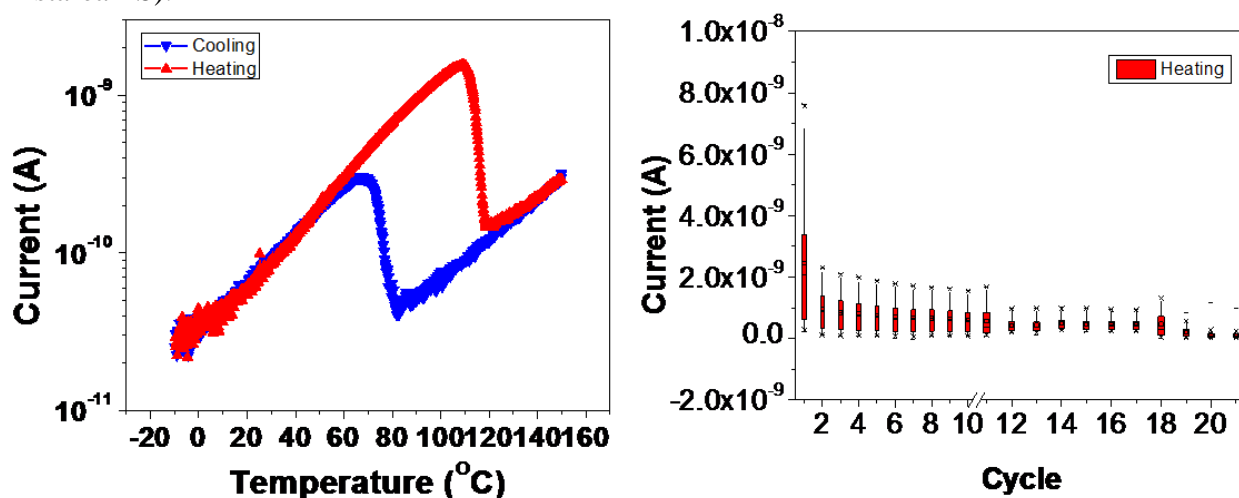


Figura 15. (Stânga) Dependența termică a curentului electric d.c. în funcție de starea de spin. (Dreapta) Degradarea proprietăților electrice după o serie de cicluri termice (LS->HS>LS)

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. 15 (dreapta)). Astfel, se poate observa că după primul ciclu, nivelul curentului scade semnificativ, după care se observă o descreștere ușoară a intensității curentului electric până la ciclul al 10-lea și se continuă cu o alterare progresivă a conductivității electrice. 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 modulului 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 ($M^*(f) = 1/\varepsilon^*(f)$), a evidențiat o separare considerabilă între starea LS și HS a frecvențelor de relaxare a purtătorilor de sarcină, de aproximativ 10^3 Hz (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.

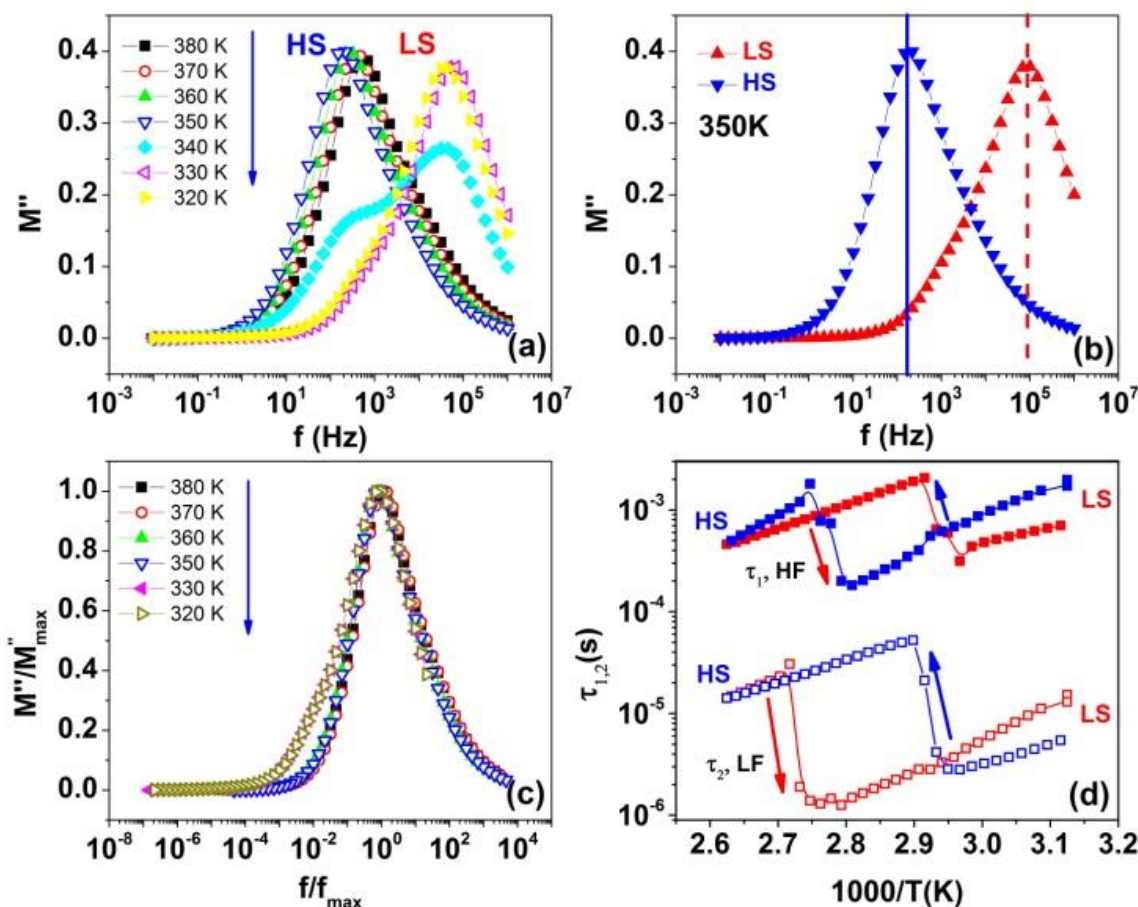


Figura 16. (a) Modulul electric al compusului pur sub formă de nanoparticule cu formă sferică având cca. 15 nm în diamteru, (b) dependența de spin a frecvențelor de relaxare, (c) graficul normalizat a dependenței M'' de frecvnanță normalizată, (d) cicluri termice de histeresis a timpilor de relaxare

Foarte interesant este faptul că modulul electric (și implicit timpul de relaxare) depinde, de asemenea, de starea de spin a materialului, prezentând un histerezis 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.

Pentru o mai bună înțelegere a proprietăților de transport de sarcină în sistemele cu tranziție de spin, am efectuat o analiză statică și dinamică a unei serii de probe în centrul metalic au fost înlocuiți cu impurități de Zn, în diferite concentrații. Astfel, au fost analizate efectele de substituție a ionilor de Fe(II) asupra structurii, morfologiei, transportului de sarcina și proprietăților de tranziție de spin in compusul $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{trz} = \text{triazol}$, $x = 0$ (S1), 0.26 (S2), 0.43 (S3)) cu ajutorul microscopiei electronice, difracție de raze X, reflectivitate optică, spectroscopie Raman, FTIR, spectrometrie Mössbauer și spectroscopie de impedanță (10^{-2} to 10^6 Hz). Structura cristalină și morfologia particulelor rămân aproape neafectate, însă tranziția termică de spin se deplasează de la valoarea de 362 K la 316 K, iar lățimea histerezisului termic scade de la 45 K până la 8 K pentru valori crescătoare ale gradului de diluare.

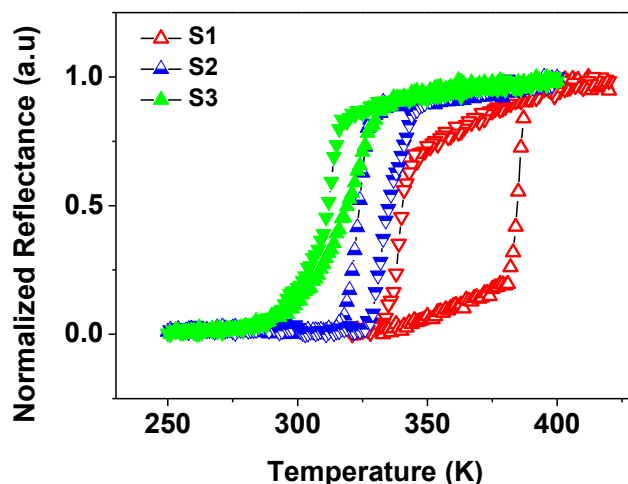


Figura 17. Dependența termică a fracției HS, înregistrată prin măsurători de reflectivitate difuză pe cele trei sisteme cu grade de diluare diferite.

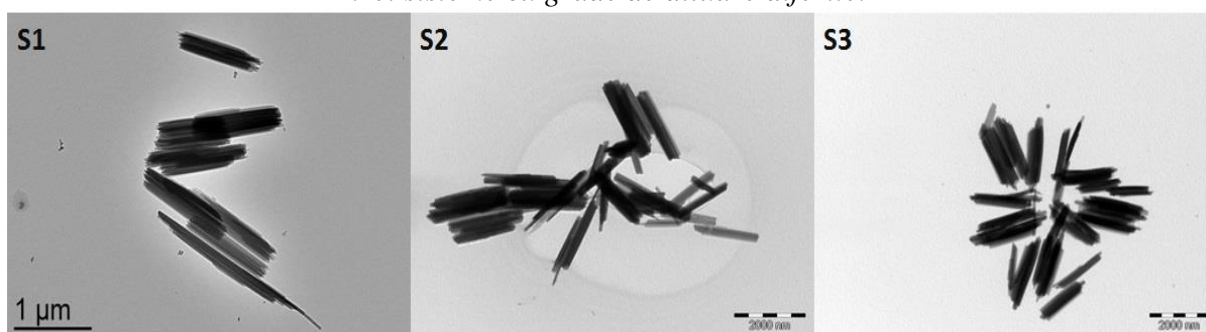


Figure 18. Micrografii SEM ale probelor S1 - S3

Pentru fiecare compus sintetizat am reușit să punem în evidență o dependență de spin a conductivității electrice. Pe de altă parte, o scădere generală accentuată în conductivitatea electrică cu creșterea concentrației de Zn a fost, de asemenea, observată în ambele stări de spin. Aceste rezultate, împreună cu analiza dinamicii purtătorilor de sarcină sugerează faptul că ionii de Fe(II) participă direct la mecanismul de transport de sarcină în aceste materiale.

Dependența în funcție de frecvența câmpului aplicat a părții reale a conductivității electrice, măsurată pe ramura descendentă a ciclului de histererezis este prezentată în Figura 19 pentru fiecare compus. Pentru compusul S1 ($x=0$) dependența de frecvență a conductivității electrice este puternic dependentă atât de starea de spin cât și de temperatură (figura 14a). Conductivitatea prezintă un comportament universal, caracteristic unui sistem dezordonat, descris de relația lui Joncher:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right]$$

unde $\sigma'(\omega)$ – reprezintă partea reală a conductivității complexe, σ_{DC} reprezintă conductivitatea când $\omega \rightarrow 0$, ω_c este frecvența de tăiere, care poate fi identificată cu frecvența de salt, iar A și n sunt constante de material.

Dependența termică a părții reale a conductivității electrice la diferite valori ale frecvenței câmpului aplicat (figurile 19b și 19c de mai jos) prezintă un comportament histeretic având temperaturile de comutare similare cu cele observate în măsurătorile de reflectivitate difuză. La trecerea din starea LS în starea HS conductivitatea electrică scade cu două ordine de mărime.

Pentru probele diluate S2 și S3 efectul frecvenței asupra conductivității electrice este puternic influențat de prezența impurităților Zn (figurile 19d și 19g). Forma spectrelor de conductivitate indică un caracter izolator pentru rețelele diluate, cu o scădere semnificativă a frecvenței de tăiere. Această scădere uriașă în conductivitate asociată cu substituția de Zn a fost observată în întregul interval de frecvență și temperatură, adică în ambele stări de spin și în ambele regimuri de conductivitate (AC și DC).

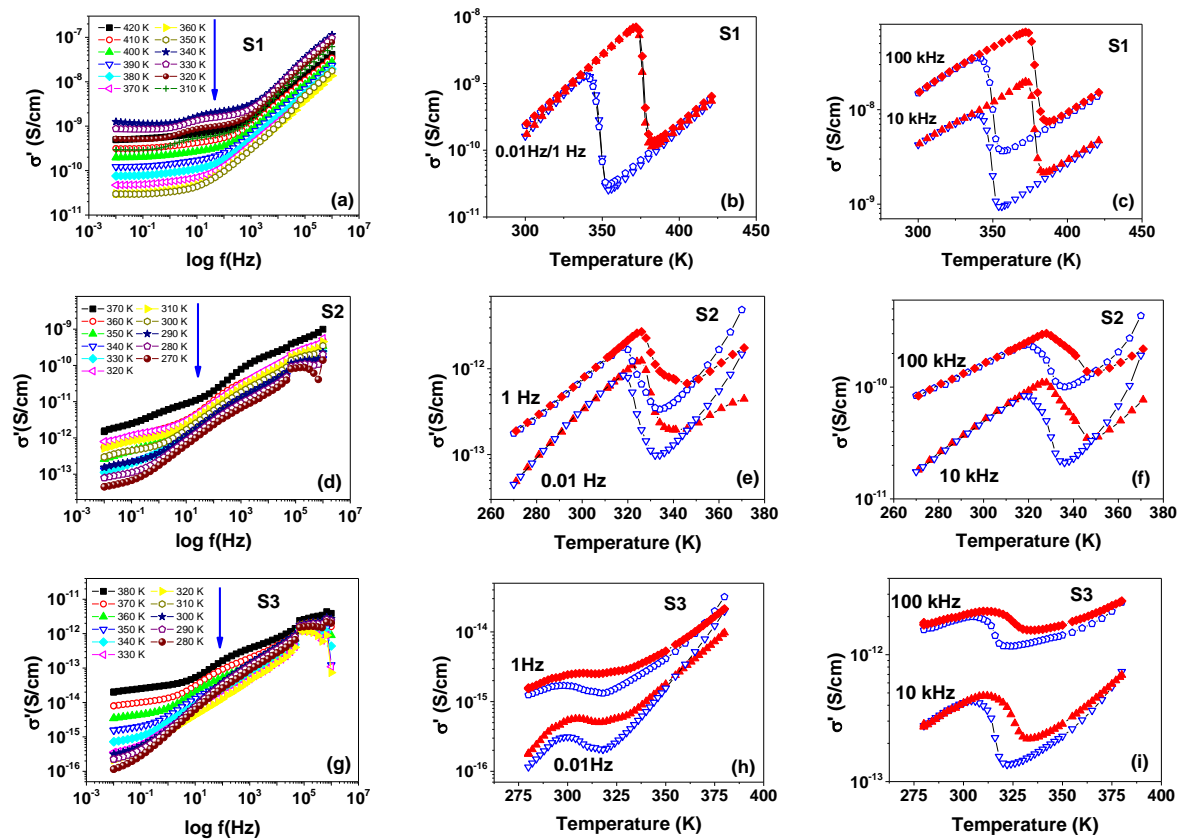


Figure 19. Dependența de frecvență (a, d, g) și temperatură (b-c, e-f, h-i) a părții reale a conductivității electrice pentru probele S1, S2 și S3.

Dependența de frecvența a componentei reale a permitivității dielectrice măsurată pe ramura descendentă, pe compusul S1 este prezentată în Figura 20. Permitivitatea dielectrică complexă poate fi exprimată sub forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

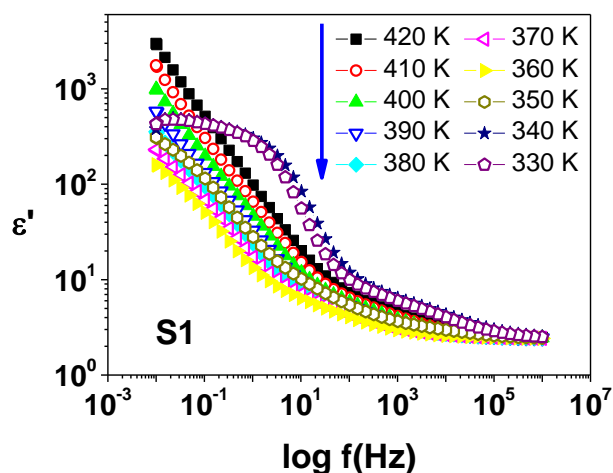


Figura 20. Dependența componentei reale a permitivității dielectrice a compusului S1, în funcție de frecvența câmpului aplicat

Din figura 20 se poate extrage cu ușurință dependența termică a componentei reale a permitivității dielectrice pentru diferite valori ale frecvenței câmpului aplicat (vezi figura 21).

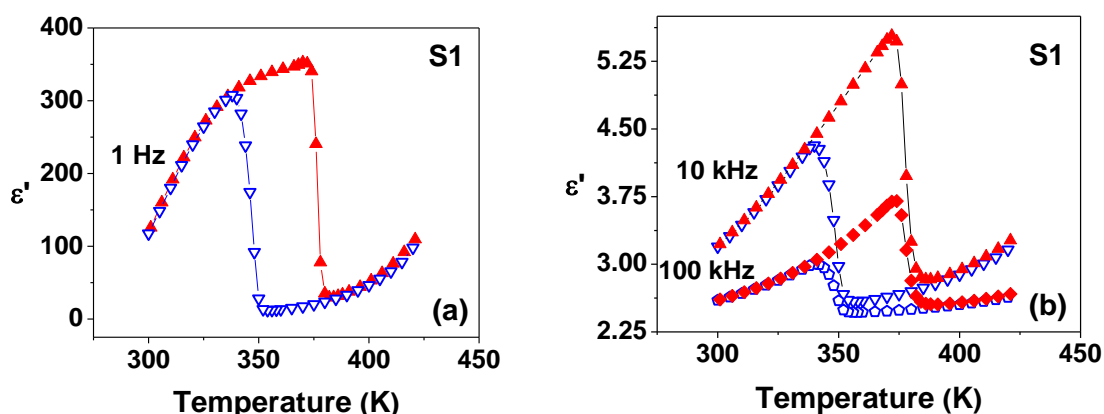


Figura 21. Dependența termică a permitivității dielectrice pentru compusul S1 măsurată la diferite frecvențe: 1 Hz (a) and 10 kHz & 100 kHz (b)

Din figura 21 putem observa o dependență a lui ϵ' în funcție de starea de spin a sistemului, conferindu-i acestia din urmă proprietăți interesante ce ar putea fi exploatate în aplicații precum memorii capacitive. Un comportament similar a fost observat și pentru celelalte două sisteme diluate (vezi figura 22).

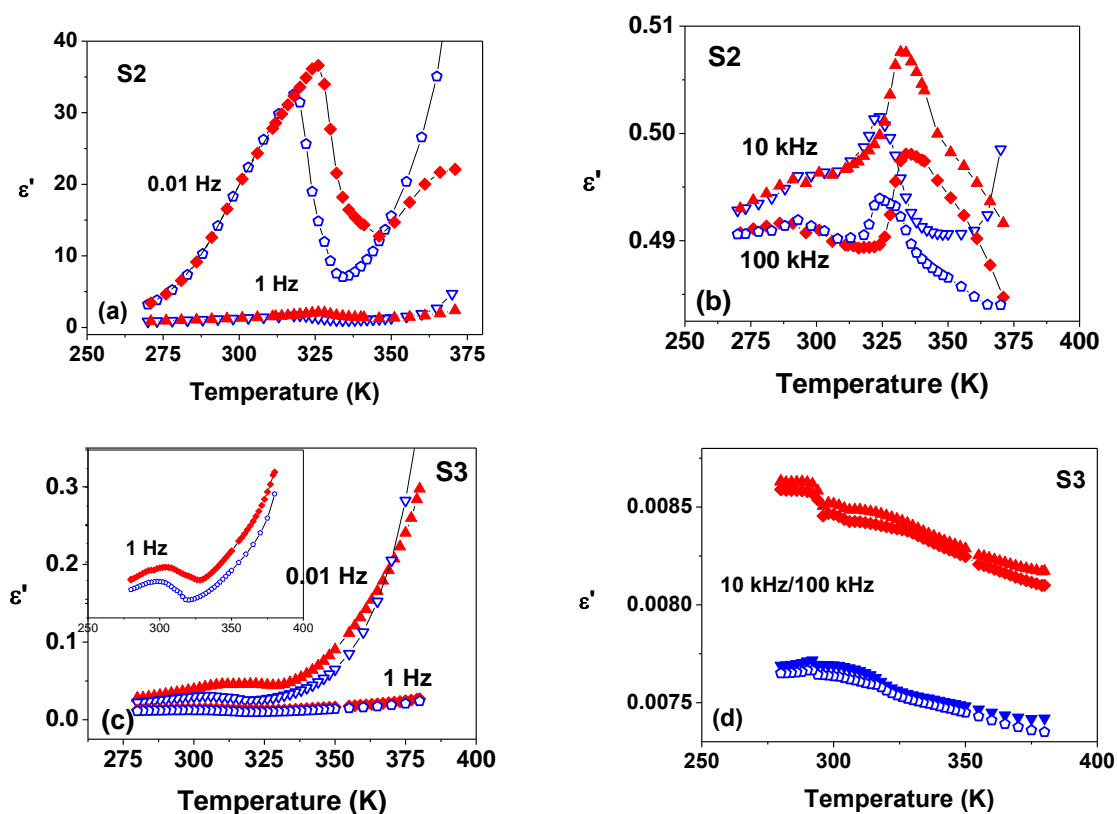


Figura 22 Dependența termică a permitivității dielectrice înregistrată pentru diferite frecvențe, pe compuşii S2 (a-b) și S3 (c-d)

Pentru a evita efectele nedorite care apar din cauza polarizării electrozilor, care pot masca procesele de relaxare dielectrice în timpul analizei permitivității complexe, am folosit formalismul modului electric ($M^* = 1/\epsilon^*$) pentru a analiza comportamentul sistemelor noastre (vezi figura 22).

Dependența de frecvență a componentei imaginare a modului electric, pentru cele trei sisteme, este prezentată în Figura 23.

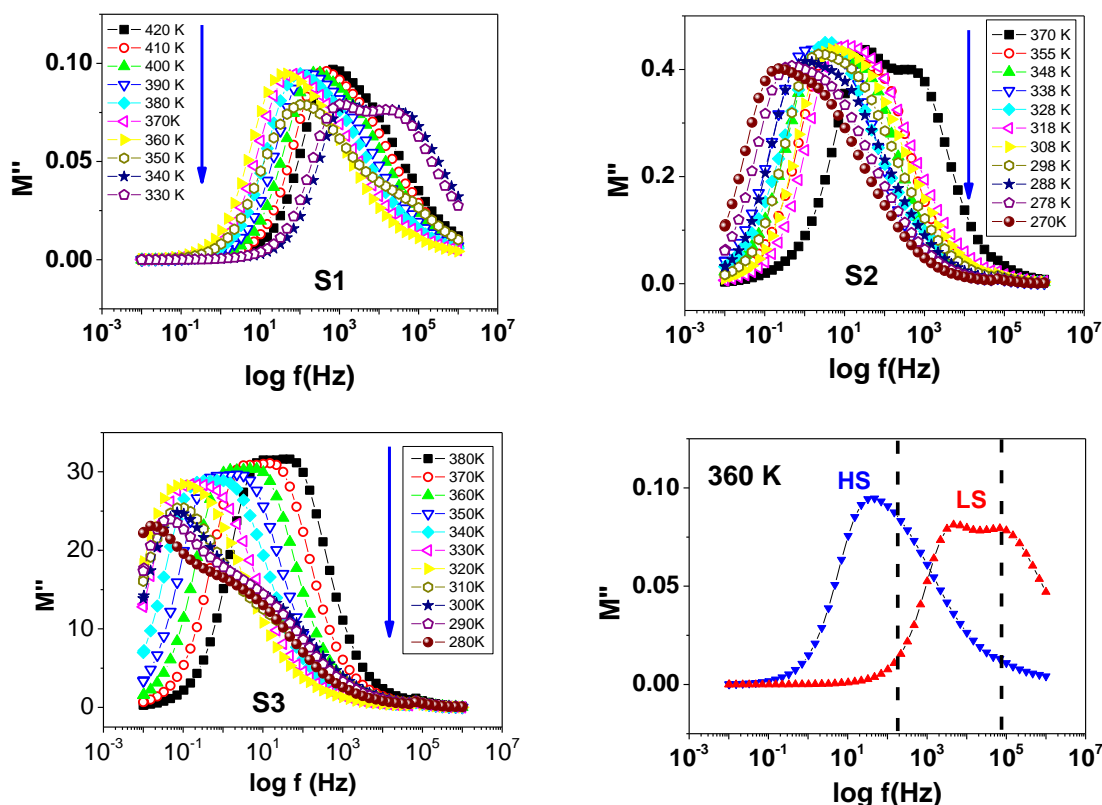


Figura 23. (a-c) Dependența de frecvență a componentei imaginare a modului electric, măsurată pe ramura descendentă, pentru probele S1 - S3 (d) Dependența de starea de spin a componentei imaginare a modului electric înregistrată pe compusul S1.

Din figura de mai sus putem vedea clar că maximum lui M'' scade cu temperatura până când aceasta este egală cu temperatura de tranziție, unde maximum variației prezintă un salt în frecvență spre valori superioare la trecerea din starea HS în starea LS.

2. Efectul luminii

Efectul luminii asupra proprietăților de transport ale sistemelor cu tranziție de spin a fost analizat prin iradierea micro-particulelor cu tranziție de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$, organizate prin dielectroforeză, pe rețele de electrozi interdigitali din aur. Prin iradierea dispozitivului cu diferite lungimi de undă (cuprinse în gama spectrală 295 nm - 655 nm), atât în aer cât și în atmosferă inertă (azot), am observat prezența a două efecte distincte asupra fotocurentului. Primul efect este reversibil și constă în descreșterea abruptă a intensității curentului (între 10% și 50%) atunci când dispozitivul este iluminat intermitent (folosind un timp de expunere relativ mare, de ordinul minutelor). Cel de-al doilea efect este ireversibil și constă într-o creștere constantă, în timp, a curentului electric, efect ce persistă și în întuneric, după iradierea inițială a dispozitivului. Aceste fenomene foto-induse au fost detectate în starea low spin (LS) caracterizată de o conductivitate mai mare, în comparație cu starea high spin (HS). Odată cu comutarea termică a dispozitivului elaborat, din starea LS în starea HS, conductivitatea acestuia scade brusc, iar efectul iradierii cu radiație electromagnetică nu mai este vizibil. Acest aspect este discutat mai detaliat mai jos.

Dispozitivul electronic a fost construit folosind particule cu formă alungită ale compusului cu tranziție de spin $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$. Proprietățile optice ale materialului au fost înregistrate prin reflectivitate difuză,

determinând temperaturile de tranziție din starea LS în starea HS la 110 °C, respectiv tranziția HS → LS la 66 °C (figura 24a).

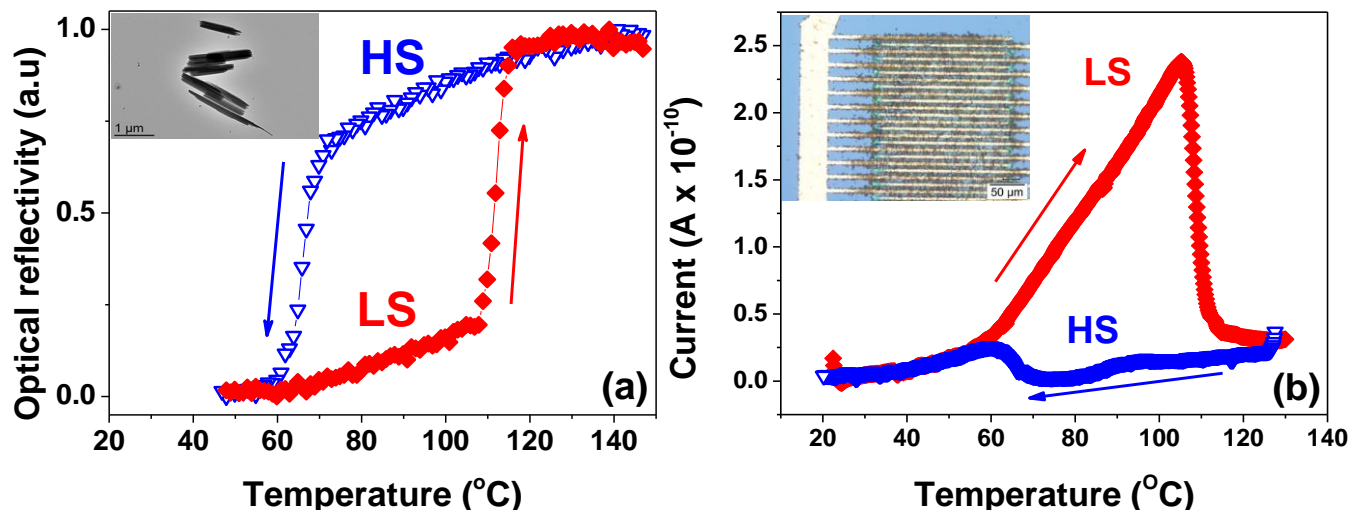


Figura 24. (a) Dependența termică a reflectivității optice ale particulelor. Inserția reprezintă imaginea TEM a micro-particulelor. (b) Dependența termică a curentului electric ($U = 20V$) atât pe ramura termică ascendentă, cât și pe cea descendentă. Inserția ilustrează electrozii interdigitali cu particule organizate între electrozii.

Proprietățile electrice sunt în bună concordanță cu rezultatele publicate recent, prezentând o activare termică puternică a conductivității electrice, în starea LS, temperaturile de tranziție în cele două stări de spin fiind similare cu cele obținute prin măsurători optice.

Platforma experimentală pentru studierea efectului luminii asupra proprietăților electrice este dezvoltată în *Laboratorul de Materiale Multifuncționale (NANOMAT)* din cadrul Universității „Ștefan cel Mare” din Suceava (USV), fiind reprezentată schematic în Figura 25. Aceasta constă într-o lampă cu Xe de 100W, un filtru IR (pentru a evita încălzirea eșantionului), fibră optică, filtre interferențiale cu diferite lungimi de undă (295 nm, 400 nm, 550 nm, 665 nm) și un obturator mecanic. Dispozitivul a fost amplasat într-un criostat optic, echipat cu contacte electrice, conectate la un femto-ampmetru (model Keithley 6400).

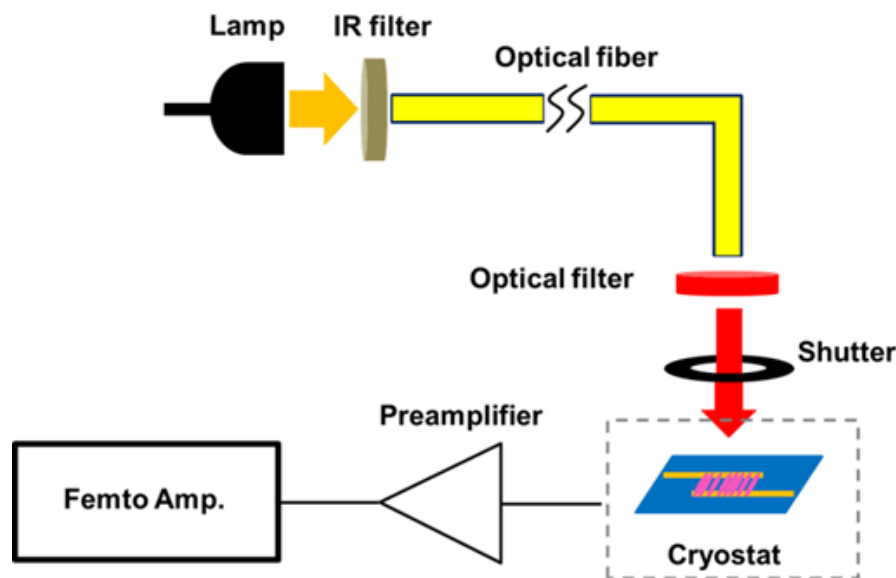


Figura 25. Reprezentare schematică a experimentului pentru măsurarea fotocurentului în temperatură variabilă.

Caracteristicile curent – tensiune, înregistrate pe dispozitivul elaborat, în cele două stări de spin, sunt ilustrate în Figura 26. Aceste caracteristici au fost înregistrate la 95 °C (în starea LS) atât în întuneric (curba neagră), cât și sub iradiere electromagnetică (curba roșie). În ambele cazuri putem observa un răspuns ohmic al dispozitivului, și o intensitate a curentului inferioară (rezistență mai mare) în cazul caracteristicii înregistrate sub iradiere luminoasă.

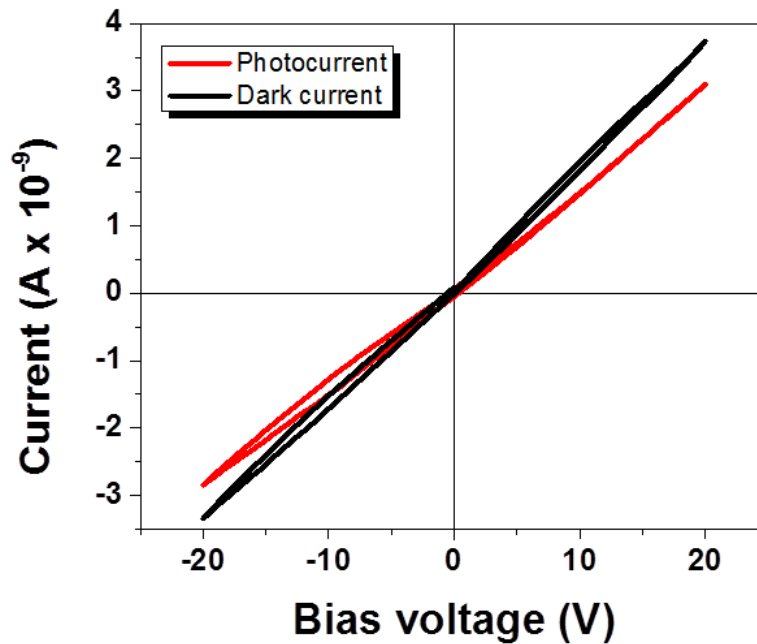


Figura 26. Caracteristici I–V ale dispozitivului, înregistrate în întuneric și sub iradiere luminoasă înregistrate la 95 °C în starea LS.

Efectul luminii a fost studiat în interiorul ciclului de histeresis la diferite temperaturi, unde dispozitivul electronic a fost iradiat cu diferite lungimi de undă. Figura 27 ilustrează răspunsul tipic al sistemului sub iluminare la 95 °C în stările LS și HS. Aceste experimente au fost efectuate pe mai multe seturi de electrozi, obținându-se rezultate similare în fiecare caz. Fotocurentul înregistrat în starea LS prezintă două efecte distincte. Pe de o parte am observat un efect reversibil ce constă în scăderea intensității curentului electric în timpul iradierii. Procentul scăderii curentului variază în funcție de lungimea de undă și variază în jurul valorii de 15%, iar timpul de răspuns al dispozitivului este relativ scăzut (aprox. 15 s). Cel de-al doilea efect observat este un efect foto-electric ireversibil care prezintă o creștere constantă în timp și care persistă și în lipsa iluminării. Când iluminarea este întreruptă, curentul continuă să crească pe o perioadă relativ lungă (zeci de minute). A fost verificat faptul că acest fenomen nu este legat de tensiunea aplicată, deoarece aceeași tendință a fost observată și după ce tensiunea de polarizare a fost zero (figura 28a).

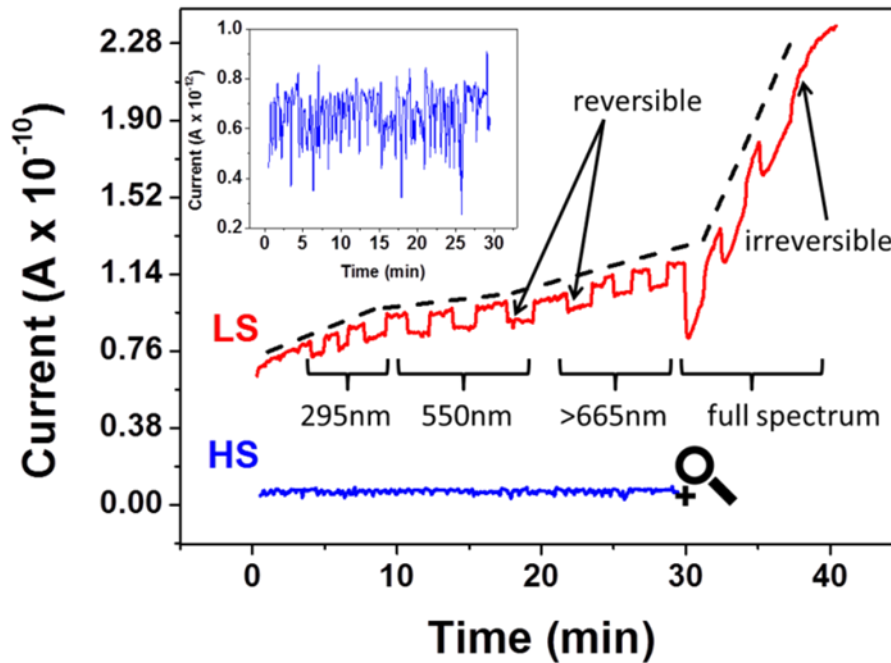


Figura 27. Curentul măsurat la iradieri luminoase repetate (20V). Datele au fost înregistrate la 95 °C în aer, atât în starea LS cât și în starea HS. Inserția reprezintă o reprezentare detaliată a curentului în starea HS.

În starea LS ambele efecte (reversibil/irreversibil) sunt observabile. De asemenea, am verificat ca acest efect ireversibil nu este vizibil atunci când dispozitivul a fost ținut în întuneric (figura 28b).

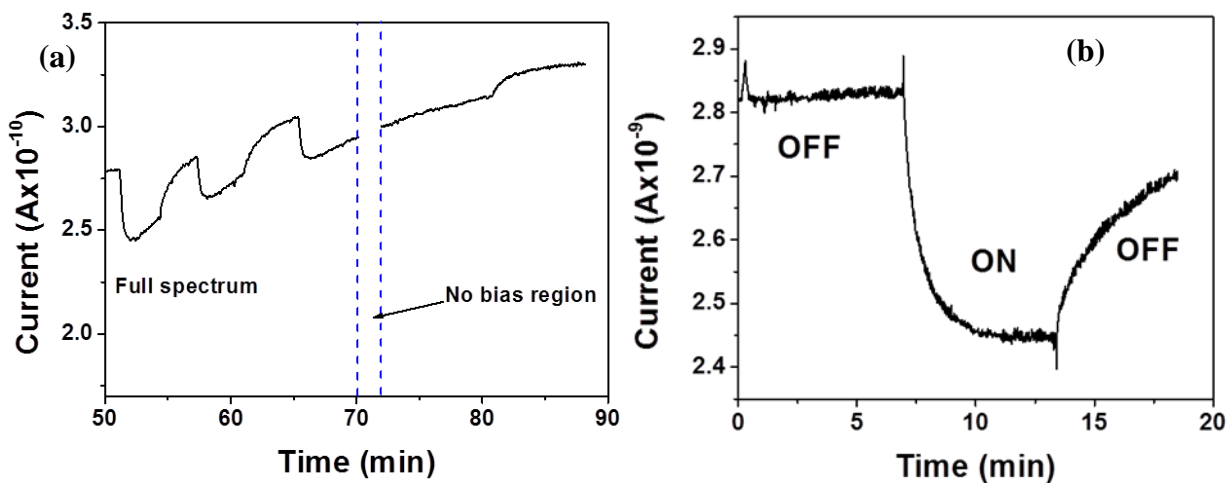


Figura 28. (a) Variația fotocurentului înregistrat la 95 oC în timpul iradierii electromagnetice (full spectrum). Între minutul 70 și 72 tensiunea a fost închisă. Tendința ascendentă a curentului electric nu a fost modificată prin închiderea tensiunii. (b) Intensitatea curentului măsurată în succesiunea întuneric (OFF) – iluminat (ON) – întuneric (OFF) în starea LS la 95 oC. Tendința ascendentă a curentului nu este prezentă în prima secvență OFF. La aplicarea luminii (ON) curentul scade abrupt, iar la oprirea iradierii (OFF) curentul crește gradual.

În starea HS, la aceeași temperatură (95 °C) efectul luminii nu a fost observat. Astfel, intensitatea curentului măsurat în starea HS (7 pA) este foarte mic comparat cu intensitatea curentului înregistrat în LS (100 pA), și ținând cont că valoarea zgomotului este de aprox. 1 pA, nu putem detecta cu precizie variații ale curentului <40%. Cu alte cuvinte, dacă există un fotocurent în starea HS acesta este mascat de zgomot. Scăderea intensității curentului electric a fost investigat în starea LS și la alte temperaturi, obținându-se descreșteri ale curentului de 0%, 4.4%, 7.5% și 4.0% la 20, 70, 90, respectiv 110 °C (110 °C se află pe tranziția din starea

LS în HS). Având în vedere aceste rezultate, putem afirma că există o corelare între intensitatea curentului și magnitudinea efectului fotoelectric. Cum concentrația purtătorilor de sarcină nu variază cu temperatura [1], putem concluziona că acest efect este datorat mobilității purtătorilor de sarcină. Lungimile de undă utilizate în experimentul prezentat în figura 27 au fost selectate pe baza unor proprietăți specifice ale compusului cu tranziție de spin utilizat. Este bine cunoscut faptul că complexul $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ prezintă o bandă de absorbție a purtătorilor de sarcină la 280 nm, și o altă bandă de absorbție datorată câmpului de ligand la 550 nm în starea LS. În starea HS compusul prezintă o bandă de absorbție slabă în regiunea IR (700-800 nm). Cu toate acestea nu am reușit să observăm o corelație clară între fotocurent și spectrele de absorbție ale compusului. Aparent, în starea LS putem genera fotocurenți importanți prin iradierea dispozitivului electronic cu întregul spectru UV-Vis-NIR:

Un comportament similar a fost observat și în atmosferă inertă (azot) în care sunt evidențiate un efect reversibil și un efect ireversibil (figura 29).

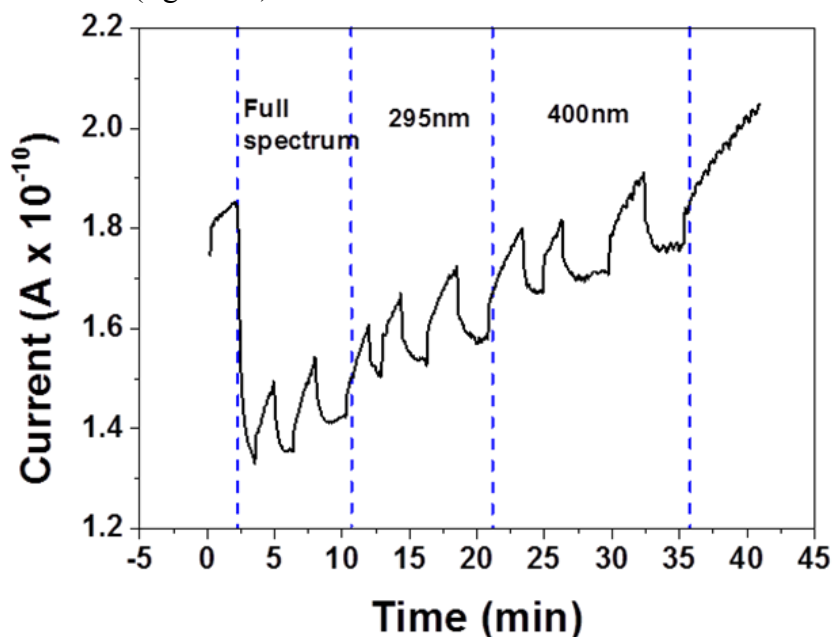


Figura 29. Fotocurent înregistrat în starea LS la 95 °C în atmosferă de azot.

După cum se poate observa în figura 29, descreșterea intensității curentului electric este semnificativă la prima iradiere a dispozitivului în întregul spectru al lămpii (28%) chiar și în atmosferă de azot, însă în timpul următoarelor iradierii, intensitatea fotocurentului prezintă o descreștere semnificativ mai redusă (7%). Acest efect a fost explicat luând în considerare un proces de absorbție/desorbție al oxigenului și/sau umidității la suprafața particulelor. Rezultate similare au fost raportate pentru fotocurenți generați în straturi subțiri de ZnO [4,5], fenomen explicat prin existența capcanelor de suprafață ale purtătorilor de sarcină datorată oxigenului. Asemenea reacții redox ar putea sta la baza fenomenelor întâlnite în acest dispozitiv.

Este important de menționat faptul că efectul iluminării unor dispozitive electronice ale aceluiași compus cu tranziție de spin au fost studiate și de Etrillard et al. [6], utilizând particule mai mici ca dimensiune (500 nm lungime și 100 nm lățime), sintetizate utilizând surfactanți. Aceștia au observat la temperatura camerei – contrar observațiilor noastre – un fotocurent pozitiv (ce creștea sub iluminare), totuși nu a fost evidențiată nici o dependență cu temperatură (starea de spin) al acestui dispozitiv.

3. Effectul câmpului electric

Până în prezent modificarea stării de spin a fost efectuată prin aplicarea unor perturbații externe, precum temperatura, presiunea, iradiere electromagnetică sau câmp magnetic. Totuși, pentru folosirea acestui tip de materiale ca materiale active în dispozitive electronice sau spintronice cu viteze înalte de reacție este necesar folosirea altor mărimi de control, care să permită timpi de detecție mici și să nu fie afectați de efecte cinetice. În acest sens, una din prioritățile noastre în cadrul acestui proiect a fost analiza posibilității modificării stării de spin prin aplicarea unui câmp electric.

Comutarea dispozitivelor fabricate a fost realizată unidirecțional din starea HS în starea LS folosind un câmp electric de aproximativ 40 kV/cm în interiorul ciclului de histeresis, aproape de temperatura de tranziție a compusului (figura 30).

Astfel, am demonstrat, pentru PRIMA DATĂ, posibilitatea modificării stării de spin, în sisteme moleculare cu dimensiuni micrometrice, prin aplicarea unui câmp electric. Din analiza intensității curentului electric, înainte și după comutare, se observă o comutare incompletă, modificarea stării de spin fiind indusă doar în aprox. 10% din moleculele supuse câmpului electric.

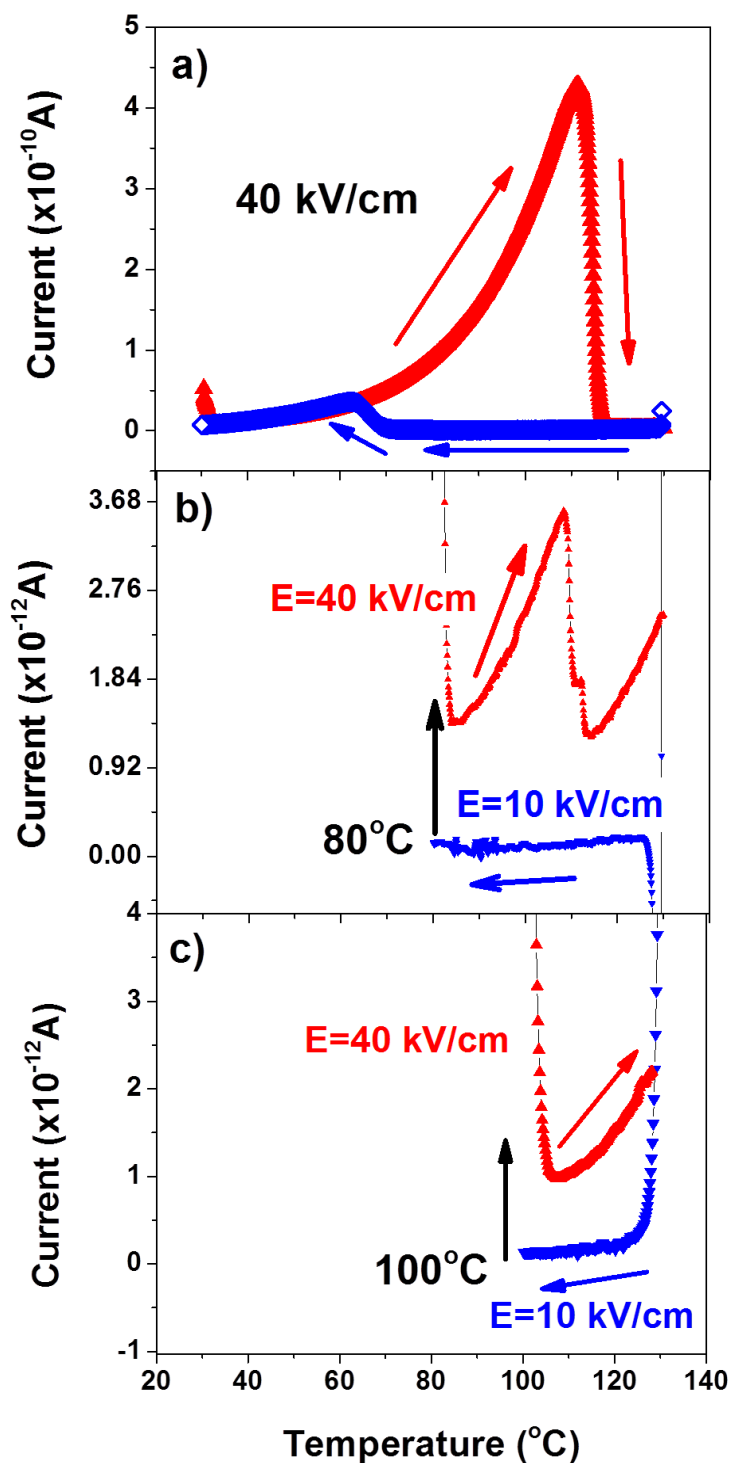


Figura 30. Dependența termică a conductivității electrice măsurată pe un set de electrozi interdigitali interconectați prin micro-particule cu tranziție de spin. a) ciclul de histeresis complet, măsurat între 30 și

130 °C sub influența unui câmp electric de 40 kVcm⁻¹. b-c) cicluri termice incomplete: ramura obținută prin răcirea dispozitivului de la 130 la 80 °C (b) sau până la 100 °C (c) sub influența unui câmp electric de 10 kVcm⁻¹ urmate de încălzirea dispozitivului înapoi la 130 °C, după aplicarea unui puls electric de 40 kV/cm

Din analiza caracteristicilor I-V înregistrate la diferite temperaturi s-a putut pune în evidență caracterul dinamic al efectului aplicării unui câmp electric asupra unui sistem molecular cu tranziție de spin (vezi figura 31). Astfel am reușit să punem în evidență ciclul termic dinamic (extras din caracteristicile I-V) este deplasat spre temperaturi mai mari în raport cu ciclul de histerezis înregistrat sub influența unui câmp electric constant de 40 kV/cm.

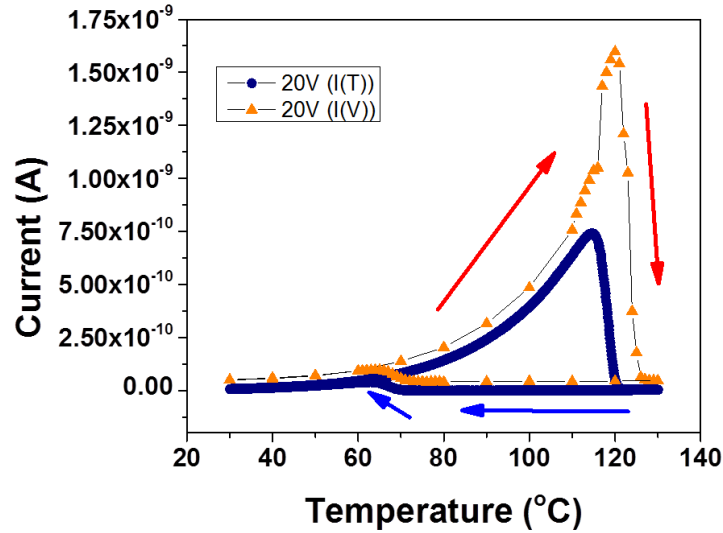


Figura 31. Comparație între ciclul termic înregistrat la tensiunea constantă de 20 V și ciclul termic construit din caracteristicile I-V.

Pentru a reproduce calitativ efectul câmpului electric asupra proprietăților termodinamice cvasidinamice ale materialelor cu tranziție de spin, am efectuat o analiză teoretică în baza unui model de tip Ising, în care s-a introdus și efectul câmpului electric. Astfel, energia de interacțiune dintre câmpul electric macroscopic \underline{E} și momentul dipolar \underline{P} al complexului molecular este adăugată Hamiltonianului sistemului după cum urmează:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \left[\frac{\Delta}{2} - k_B T \ln \left(\frac{g_{HS}}{g_{LS}} \right) \right] \sum_{i=1}^N \sigma_i + H_{elec} \quad (1)$$

unde:

$$\langle H_{elec} \rangle (\{ \sigma \}) = - \frac{P_{HS}^2 - P_{LS}^2}{6k_B T} E^2 \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2)$$

unde: k_B este constanta lui Boltzmann, Δ (2450 K) reprezintă diferența în energie dintre cele două seturi de orbital 3d ai ionului metalic, J (525 K) este un parametru fenomenologic care descrie cooperativitatea sistemului, cunoscut sub numele de parametru de interacțiune, g_{HS}/g_{LS} (750) este raportul degenerescențelor celor două stări electronice; H_{elec} reprezintă valoarea medie a câmpului electric aplicat, iar σ este un spin fictiv ce are ca valorile proprii: +1 pentru starea HS, respective -1 pentru starea LS. Interacțiunea dintre câmpul electric și momentul dipolar va afecta intensitatea câmpului de ligand ale molecule cu tranziție de spin datorită dependenței momentului dipolar funcție de starea de spin. Aceasta va avea ca efect deplasarea temperaturilor de tranziție a cărei expresie analitică poate fi obținută folosind aproximația lui Langevin în limita temperaturilor înalte (ecuația 3).

$$T_{eq}(E) \approx T_{eq}(E=0) - \frac{P_{HS}^2 - P_{LS}^2}{6k_B^2\Delta} E^2 \quad (3)$$

Momentul dipolar electric a celor două stări electronice $p_\alpha : 3\varepsilon_0(\varepsilon_\alpha^r - 1)k_B T / N_A$ ($\alpha = HS, LS$), poate fi aproximat din valorile tipice ale permitivităților relative ale celor două stări de spin: $\varepsilon_{HS}^r = 1$ and $\varepsilon_{LS}^r = 5$ în cele două stări de spin [A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, J. Mater. Chem. 2003, 13, 2069]. În figura 32 este reprezentat efectul aplicării unui câmp electric $E = 40$ kV/cm, asupra temperaturilor de tranziție, obținându-se o deplasare a acestor către temperaturi mai înalte de ca. $\Delta T = 10.7$ K. În alte cuvinte câmpul electric stabilizează domeniile de spin LS, în bună concordanță cu rezultatele experimentale.

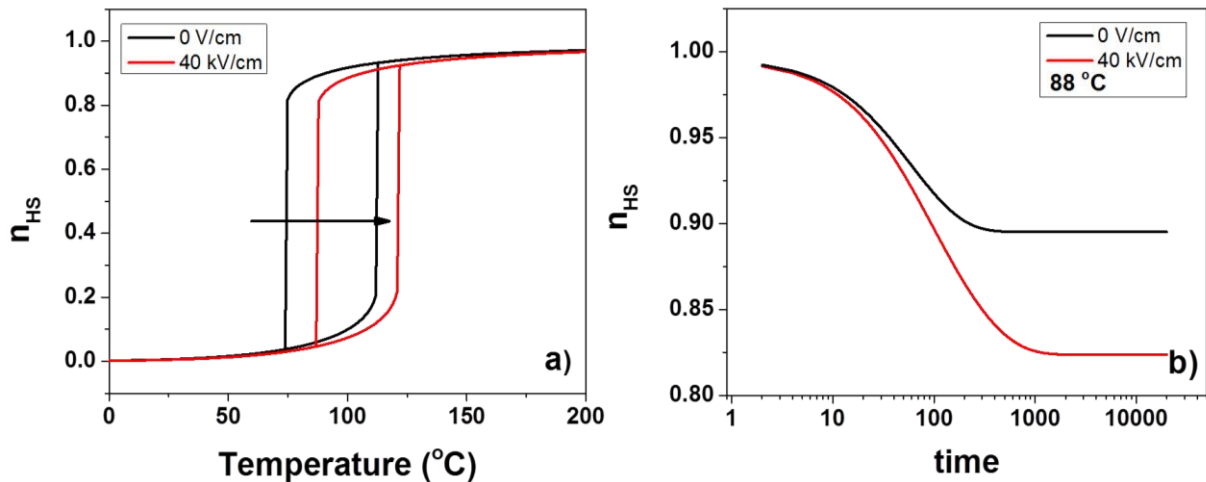


Figura 32. (a) Dependența fracției HS funcție de temperature, simulată în absența și prezența unui câmp electric. (b) Reprezentarea logaritmică a evoluției temporale a fracției HS în prezența și absența câmpului electric ($E=40$ kV/cm) simulate la 88 °C (pe ramura obținută în mod răcire).

Figura 32a explică de asemenea de ce procesul de comutare indus de aplicarea câmpului electric este unidirecțională. Dacă câmpul electric ar fi fost aplicat pe ramura obținută în mod încălzire (ramura ascendentă), când sistemul se află în starea LS, prin deplasarea ciclului de histeresis spre temperaturi mai înalte, sistemul ar rămâne tot în starea LS.

Cu privire la aspectele dinamice ale tranziției de spin, la aplicarea unui câmp electric, modelul dinamic modificat de tip Ising arată că dacă pornim de la configurație formată doar din domenii HS, aplicarea câmpului electric în interiorul ciclului de histeresis va conduce la o descreștere ușoară a fracției HS (ca. 8.5 %) ce corespunde unei conversii parțiale a moleculelor în starea LS (figura 32b). Acest rezultat este o consecință directă a barierelor de energie importante, dintre cele două stări de spin, în interiorul regiunii histeretice.

În urma acestui studiu am arătat posibilitatea de a induce procesul de comutare a stării electronice a unui complex molecular cu tranziție de spin, de dimensiuni microscopice, prin aplicarea unui câmp electric. Comutarea unidirecțională dintr-o stare metastabilă HS într-o stare stabilă LS a fost obținută prin aplicarea unui impuls electric, de tip treaptă, în interiorul ciclului de histeresis. Aspectele teoretice ne-au permis să reproducem calitativ rezultatele obținute experimental.

4. Efectul presiunii

Unul dintre obiectivele cu un grad de dificultate foarte ridicat, din cadrul acestui proiect, a fost studiul efectului presiunii asupra proprietăților electrice ale dispozitivelor pe bază de materiale cu tranziție de spin. Efectul presiunii asupra proprietăților electrice și dielectrice au fost investigate prin spectrometrie de impedanță, într-o gamă de presiuni de până la 3 kbari și o gamă de frecvențe cuprinsă în intervalul 10^{-1} Hz- 10^6 Hz.

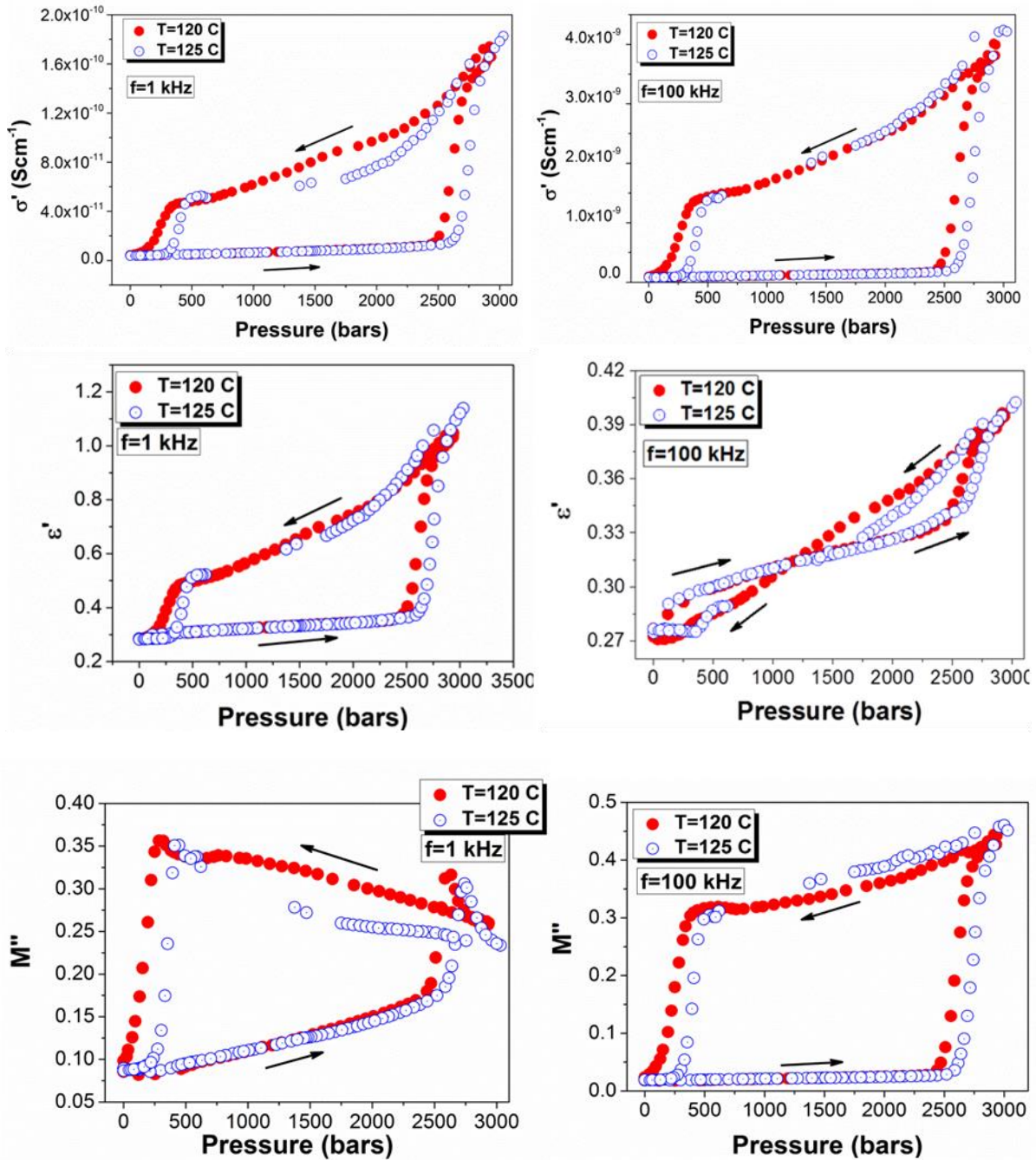


Figura 33. Dependența conductivității electrice (σ'), permitivității dielectrice (ϵ') și a modulului electric (M''), în funcție de presiunea aplicată, înregistrate la frecvențe (1 kHz și 100 kHz) și temperaturi diferite (120°C and 125°C).

În figura 33 sunt prezentate variația permitivității dielectrice și a conductivității electrice în presiune variabilă înregistrate la două temperaturi diferite. Astfel, pentru PRIMA DATĂ s-a reușit să se pună în evidență un efect de piezorezistivitate într-un material molecular cu tranziție de spin. La fel ca și în comportamentul termic, atât parametrii dielectrice cât și cei electrice prezintă o dependență de starea de spin. Aceste rezultate vor face subiectul unui articol ce se află în proces de revizie internă și care va fi trimis spre evaluare la un jurnal cu factor de impact ISI în cel mai scurt timp.

5. Effectul câmpului magnetic

Pentru a studia efectul câmpului magnetic, au fost elaborate o nouă serie de dispozitive nanoelectronice cu joncțiuni moleculare, unde, spre deosebire de cazul precedent, electrozii clasici (ITO și Al) au fost înlocuiți cu electrozi magnetici (NiFe și Co). Această alegere a fost făcută cu scopul de a analiza proprietățile magneto-rezistive în regim de injecție de curent polarizat în spin.

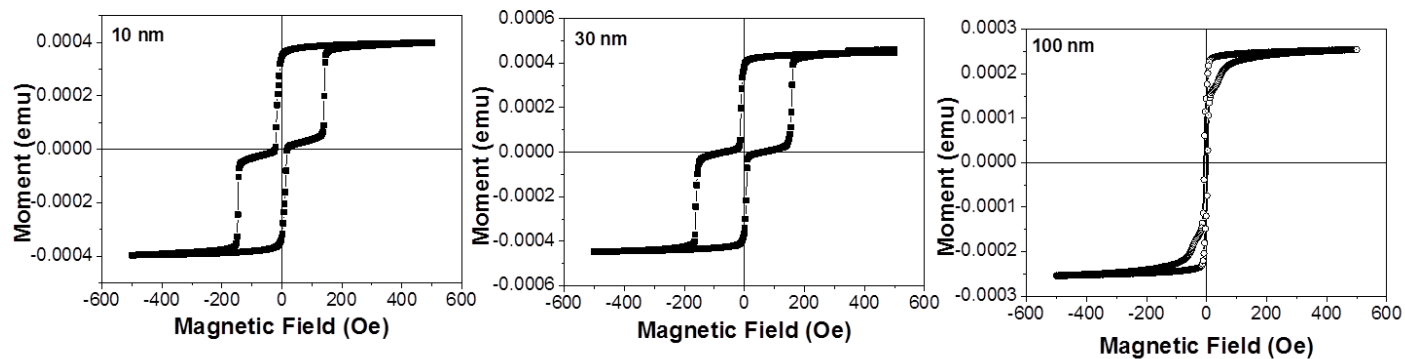


Figura 34. Proprietățile magnetice ale unor dispozitive nanoelectronice cu joncțiuni moleculare de diferite grosimi: 10 nm, 30 nm și respectiv 100 nm.

În figura 34 sunt prezentate comportamentul magnetic al dispozitivelor studiate pentru diverse grosimi ale joncțiunii moleculare cu tranziție de spin.

Aceste rezultate vor face subiectul unui articol ce se află în proces de revizie internă și care va fi trimis spre evaluare la un jurnal cu factor de impact ISI în viitorul apropiat.

Diseminarea rezultatelor și nivelul științific al rezultatelor obținute:

Nivelul științific al rezultatelor obținute se poate cuantifica atât prin factorul de impact ISI înalt al jurnalelor în care au fost publicate cele **9 articole**, însumând un **factor de impact ISI cumulativ de 38.656**, cât și prin numărul de citări (**32 citări, exceptând autocitările**) obținute într-un timp relativ scurt. Alte două articole sunt în curs de pregătire/evaluare internă.

I. Articole publicate/acceptate spre publicare

2016

[9] C. Lefter, S. Rat, J. S. Costa, M. D. M.-Juarez, C. Quintero, L. Salmon, I. Ségué, T. Leichle, L. Nicu, P. Demont, A. Rotaru, G. Molnar, A. Bousseksou, "Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions", *Advanced Materials*, in press (2016) doi: **10.1002/adma.201601420 (ISI Impact Factor: 18.960) – VIP**
Times Cited (without self-citations): 0

[8] C. Lefter, V. Davesne, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, "Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices", *Magnetochemistry*, **2** (2016), 18. doi: **10.3390/magnetochemistry2010018 (Review article)**
Times Cited (without self-citations): 3

[7] 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", *Chemical Physics Letters*, **644** (2016), 138-141. doi: **10.1016/j.cplett.2015.11.036 (ISI Impact Factor: 1.86) - Editor's Choice**
Times Cited (without self-citations): 1

2015

[6] C. Lefter, R. Tan, S. Tricard, J. Dugay, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, A. Rotaru, A. Bousseksou, "On the stability of spin crossover materials: from bulk samples to electronic devices", *Polyhedron*, **102** (2015) 434–440 (**ISI Impact Factor: 2.108**)
Times Cited (without self-citations): 4

[5] 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 $[Fe_{1-x}Zn_x(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ ($x=0, 0.26, 0.43$)", *Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 8522-8529. (**ISI Impact Factor: 4.509**)
Times Cited (without self-citations): 5

[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 $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ spin crossover micro-rods", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 5151-5154 (**ISI Impact Factor: 4.449**)
Times Cited (without self-citations): 5

[3] **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 (**ISI Impact Factor: 2.101**)

Times Cited (without self-citations): 0

2014

[2] **C. Lefter**, I A. Gural'skiy, **H. Peng**, **G. Molnar**, **L. Salmon**, **A. Rotaru**, **A. Bousseksou**, P. Demont, “*Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$* ”, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*, **8** (2014) 191-193 (**ISI Impact Factor: 2.343**)

Times Cited (without self-citations): 9

[1] I. Gudyma, A. Maksymov, **M. Dimian**, “*Stochastic resonance in bistable spin-crossover compounds with light-induced transitions*”, *Physical Review E*, **90** (2014) 052135 (**ISI Impact Factor: 2.326**)

Times Cited (without self-citations): 5

II. Participări la conferințe naționale și internaționale

2016

[11] A. Diaconu, **I. Rusu**, R. Prodan, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, **A. Rotaru**, and A. Bousseksou, „*Piezoresistive effect in $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ spin crossover complex*”, **11th International Conference on Physics of Advanced Materials**, Cluj Napoca, Romania, 7-14 September 2016 (**Oral presentation**)

2015

[10] **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**)

[9] **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**)

2014

[7] **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 $[Fe_{1-x}Zn_x(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (with $x=0, 0.26$ and 0.43) spin crossover compound*”, *Electrocera* **14**, 16-20 June 2014, Bucharest, Romania, (**oral presentation**)

[6] **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**)

[5] **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**)

[4] **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**)

[3] **C. Lefter**, I.A. Gural'skiy, S. Tricard, **G. Molnar**, **L. Salmon**, **A. Bousseksou**, A.Graur, **A. Rotaru**, “*Studies regarding stability issues of [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) spin crossover complex*”, **10th International Conference on Physics of Advanced Materials**, Iasi, Romania, 22-28 September 2014 (**Best Poster Award**)

2013

[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**, “*Molecular Spin Crossover Materials: New Perspectives in Molecular Spintronics and Nanoelectronics*”, **CNFA Iasi 2013 (invited)**

[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**, “*Electrical properties of molecular spin crossover materials: towards nanoelectronic devices*”, **ACIN 2013, Namur, Belgium (poster)**

III. Teză de doctorat elaborată în cadrul proiectului

[1] **Constantin LEFTER**, „*Study of electrical properties of bistable molecular materials: Towards nanoelectronic devices*”, **Teză de doctorat (Teză în cotutelă)**, *Universitatea „Ștefancel Mare” din Suceava & Université Toulouse 3 Paul Sabatier*

IV. Articole în curs de elaborare/recenzie internă

[2] A. Diaconu, **I. Rusu**, R. Prodan, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, **A. Rotaru**, and A. Bousseksou, „*Piezoresistive effect in [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) spin crossover complex*”

[1] A. Diaconu, **I. Rusu**, L. Salmon, I. Séguy, T. Leichle, L. Nicu, P. Demont, **A. Rotaru**, **G. Molnar**, **A. Bousseksou**, „*Magnetotransport properties in molecular junctions based nanoelectronic devices*”

Current Switching Coupled to Molecular Spin-States in Large-Area Junctions

Constantin Lefter, Sylvain Rat, José Sánchez Costa, María D. Manrique-Juárez, Carlos M. Quintero, Lionel Salmon, Isabelle Séguay, Thierry Leichle, Liviu Nicu, Philippe Demont, Aurelian Rotaru,* Gábor Molnár,* and Azzedine Bousseksou*

Switchable molecular compounds are being more and more considered for the replacement of conventional inorganic semiconductor materials as the miniaturization of silicon based devices approaches fundamental technological and physical limits.^[1] While early developments with molecular switches focused primarily on single molecule devices (a field referred to as “molecular electronics”),^[2] the recent progress of “organic electronics”^[3] and “organic spintronics”^[4] has paved the way for considering the use of molecular switches in more conventional devices as well, such as field-effect transistors, light emitting diodes, spin valves, etc.

Transition metal complexes exhibiting spin crossover (SCO) phenomenon between the low spin (LS) and high spin (HS) electronic configurations^[5–7] appear particularly attractive for the development of electronic and spintronic devices. Indeed, increasing interest has been focused recently on the charge transport properties of SCO compounds, including the investigation of the dielectric permittivity and electrical conductivity of bulk powders^[8–10] and composite materials,^[11–13] the integration of thin films,^[14–17] nanoparticles,^[18–21] and single molecules^[22–28] into test devices. Here, we describe a novel approach

for the investigation of the interplay between molecular spin-state switching and charge transport in SCO materials. Our approach is based on robust, well-reproducible, large-area vertical devices with nanometric SCO spacer layers.

Obviously, the main bottleneck to our approach is the need for high quality, ultrathin, pinhole-free SCO films over large electrode areas, which resist also to the deposition of the upper metallic electrode. To this aim we have chosen the $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ SCO complex **1** ($\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2 = \text{dihydrobis}(\text{pyrazolyl})\text{borate}$ and $\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$, see **Figure 1a**),^[29] which can be deposited on surfaces by thermal evaporation.^[17,25,27,30–34]

The bulk powder of **1** displays a rather abrupt, cooperative, first-order thermal spin transition around 165 K with a very narrow hysteresis, while the vacuum-deposited films exhibit a very gradual (i.e., weakly cooperative) thermal spin crossover between ≈ 100 K (LS) and 200 K (HS). Both the powder and film samples are known to exhibit also light-induced excited spin-state trapping (LIESST) phenomenon with a long-lived metastable HS state below ≈ 50 K.^[30] Interestingly, the spin crossover properties of the films are not much altered by the film thickness from the micrometer scale down to the isolated molecule level.^[33,34] Previous X-ray diffraction studies revealed that the films are amorphous,^[30] which explains probably the loss of the first-order nature of the spin transition (i.e. the lack of cooperativity), the lack of significant finite size effects as well as the remarkably smooth and homogenous film morphology observed even for very small thicknesses.

The schematic representation of the device made with **1** is shown in **Figure 2a**. The basic device architecture is fairly similar to the SCO devices reported by Matsuda et al.^[14] Thin films of **1** were first grown by thermal evaporation on pre-patterned ITO (indium-tin-oxide) bottom electrodes on glass substrates. This choice of the substrate and the electrode was motivated by their optical transparency, which allows both for optical triggering and probing the spin-state changes in the devices using visible light irradiation. In the next step the upper Al electrodes were carefully deposited by thermal evaporation through a shadow mask into a crossbar configuration (**Figure 2b**). The effective junction area of each device is $\approx 3 \text{ mm}^2$. Junctions of **1** were fabricated in a single run with three different nominal thicknesses (10, 30, and 100 nm). The film thickness was monitored in situ during the deposition by a quartz crystal balance and was confirmed also ex situ by acquiring atomic force microscopy (AFM) data and scanning electron microscopy (SEM) images of the device tranches milled by focused ion beam (FIB) etching (**Figure 2c**—see also the Supporting Information.)

Dr. C. Lefter, S. Rat, Dr. J. Sánchez Costa,
M. D. Manrique-Juárez, Dr. C. M. Quintero,
Dr. L. Salmon, Dr. G. Molnár,
Dr. A. Bousseksou
LCC
CNRS and Université de Toulouse
UPS, INP
F-31077 Toulouse, France
E-mail: gabor.molnar@lcc-toulouse.fr;
azzedine.bousseksou@lcc-toulouse.fr



Dr. C. Lefter, Dr. A. Rotaru
Faculty of Electrical Engineering and Computer Science & MANSID
Research Center
Stefan cel Mare University
13, Str. Universitatii, Suceava 720229, Romania
E-mail: rotaru@eed.usv.ro

M. D. Manrique-Juárez, Dr. C. M. Quintero, Dr. I. Séguay, Dr. T. Leichle,
Dr. L. Nicu
LAAS
CNRS & Université de Toulouse
INSA, UPS
F-31077 Toulouse, France
Prof. P. Demont
LPP-CIRIMAT
CNRS & Université de Toulouse III
31062 Toulouse, France

DOI: 10.1002/adma.201601420

Adv. Mater. 2016,
DOI: 10.1002/adma.201601420

© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

wileyonlinelibrary.com

1

Acknowledgements

This work was funded by the French RENATECH network and a joint ANR-UEFISCDI project (9RO-FR/01.02.2013, ANR-12-IS07-0003-01). C.L. thanks the French Ministry of Foreign Affairs for an Eiffel scholarship. S.R. thanks the French Education and Research Ministry for a MESR fellowship. M.D.M.-J. thanks the CONACYT for a PhD grant. J.S.C. thanks the IEF Marie-Curie research program (NanoSCOpe 328078).

Review

Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials: Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices

Constantin Lefter^{1,2,†}, Vincent Davesne^{1,†}, Lionel Salmon¹, Gábor Molnár¹, Philippe Demont³, Aurelian Rotaru² and Azzedine Bousseksou^{1,*}

¹ LCC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP), 205 route de Narbonne, Toulouse 31077, France; colefter@eed.usv.ro (C.L.); vincent.davesne@lcc-toulouse.fr (V.D.); lionel.salmon@lcc-toulouse.fr (L.S.); gabor.molnar@lcc-toulouse.fr (G.M.)

² Faculty of Electrical Engineering and Computer, Ștefan cel Mare University of Suceava, Str. Universitatii nr. 13, Suceava 720229, Romania; aurelian.rotaru@gmail.com

³ Institut Carnot-CIRIMAT, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, Toulouse 31062, France; philippe.demont@univ-tlse3.fr

* Correspondence: azzedine.bousseksou@lcc-toulouse.fr; Tel.: +33-(0)5-6133-3169; Fax: +33-(0)5-6155-3003

† These authors contributed equally to this work.

Academic Editors: Guillem Aromí and José Antonio Real

Received: 23 November 2015; Accepted: 29 February 2016; Published: 11 March 2016

Abstract: In this paper, we present a comprehensive review of research on electrical and charge transport properties of spin crossover complexes. This includes both the effect of spin-state switching on the dielectric permittivity and electrical conductivity of the material and *vice versa* the influence of an applied electrical field (or current) on the spin-state of the system. The survey covers different size scales from bulk materials and thin films to nanoparticles and single molecules and embraces the presentation of several device prototypes and hybrid materials as well.

Keywords: charge transport; dielectric permittivity; electronic device; spin crossover

1. Introduction

Switchable molecular materials have been in the research spotlight since the miniaturization of silicon based devices and conventional magnetic storage devices approaches the technological and physical limits [1–3]. In this context, the field of molecular electronics might bring some solutions with the use of molecular switches [4,5], single molecular magnets [6,7] or molecular logic gates [8–10]. Molecular switches can be switched between two different states (ON/OFF) characterized in some cases by different molecular structures (structural isomerization), electronic configurations or oxidation states (redox switches) [4]. Single molecular magnets exhibit slow relaxation of the magnetization at low temperatures and can exhibit striking quantum effects, like tunneling of the magnetization [11]. Molecular logic gates usually transform chemical, optical, electrical and magnetic inputs into different chemical, optical, electrical and magnetic outputs [9].

Among these molecular switches, spin crossover (SCO) compounds present a special interest due to the wide range of their potential applications. These transition metal complexes exhibit reversible switching between the so-called low spin (LS) and high spin (HS) electronic configurations [12–14]. The conversion between these two states can be triggered by various external stimuli such as temperature, pressure, light or X-ray irradiation, an intense magnetic field or the inclusion of guest molecules. The two spin states can then be distinguished by their different magnetic, optical, mechanical, spectroscopic and structural properties. The changes associated with the spin transition can propagate in a cooperative way [15], which can produce hysteresis phenomena even at room

Acknowledgments: This work was funded by the joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, contracts No. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-IS07-0003-01. CL thanks to the French Ministry of Foreign Affairs for an Eiffel scholarship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.



Editor's Choice

Unidirectional electric field-induced spin-state switching in spin crossover based microelectronic devices



Constantin Lefter^{a,b}, Reasmei Tan^c, Julien Dugay^c, Simon Tricard^a, Gábor Molnár^a, Lionel Salmon^a, Julian Carrey^c, William Nicolazzi^a, Aurelian Rotaru^{b,*}, Azzedine Bousseksou^{a,*}

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP), 205 route de Narbonne, 31 077 Toulouse, France

^b Faculty of Electrical Engineering and Computer Science & Research Center MANSID, Stefan cel Mare University, 13 University Street, 720229 Suceava, Romania

^c LPCNO, CNRS & Université de Toulouse (INSA, UPS), 135 ave Rangueil, 31077 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 October 2015

In final form 19 November 2015

Available online 30 November 2015

ABSTRACT

We report on a molecular spin-state switching phenomenon induced by an electric field in micrometric objects of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover complex, organized between interdigitated electrodes. By applying an electric field step of 40 kV/cm at temperatures within the thermal hysteresis region of the first-order spin transition, the iron(II) ions are switched from the metastable high spin to the stable low spin state obtaining a rather incomplete transition but perfectly reversible by heating. A model based on the interaction between the electric field and the electric dipolar moment of spin crossover complexes, grasps the main features of the experimental data.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Spin crossover (SCO) materials are made of (pseudo-)octahedral coordination complexes of transition-metal ions with four to seven electrons in the 3d orbitals. Depending on the ligand field strength, the electrons can occupy the 3d orbitals in two different ways giving rise to the so-called low spin (LS) and high spin (HS) electronic configurations, which can be interconverted in a controllable and reversible manner [1–3]. The electronic spin-state switching phenomenon is accompanied by drastic changes in magnetic, optical, electrical and mechanical properties of the materials, providing a very attractive scope for potential applications in different technological fields, such as memories, actuators, sensors and displays [4–6]. Up to now, it has been shown that the switching between the two spin-states can be triggered by various external stimuli such as temperature change, light irradiation, application of an external pressure or intense magnetic fields as well as chemical adsorption/desorption phenomena [1–3]. However, these external stimuli are rather difficult to implement in micro/nano-electronic

devices where the control of the SCO phenomenon by electric fields or currents would be desirable.

The interest of using SCO materials as active elements in electronic devices increased after discovering the thermal bistability in the (quasi-static) dielectric constant for SCO compounds [6] followed by the observation of spin state dependence of the electrical conductivity in a few bulk materials [7–10] and micro- or nano-electronic devices [11–15]. Another important progress was the development of hybrid materials containing both conducting and SCO moieties, either at the molecular [16–18] or at the material scale [19]. Charge transport in single SCO molecules was also investigated using both planar nano-electronic devices ("nanogaps") [20–23] as well as scanning tunneling microscope [24–27]. Switching from one spin-state to another using an electrical stimulus has also been reported in nanometric tunnel junctions [12,23–25].

In this letter we present the experimental observation of switching the spin-state of micrometric particles of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1H-1,2,4-triazole, trz = 1,2,4-triazolato) (**1**) from the HS to the LS state by the application of an electric field.

2. Experimental

Micrometric rod-shaped particles of **1** were synthesized as described in ref. [10]. The insets in Figure 1 show the transmission electron microscopy (TEM) image of the particles and the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: rotaru@eed.usv.ro (A. Rotaru), azzedine.bousseksou@ccc-toulouse.fr (A. Bousseksou).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpllett.2015.11.036>

0009-2614/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Acknowledgements

This work was funded by the joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, contracts no. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-IS07-0003-01. Simon Tricard thanks the European community for financial support (Grant PCIG11-GA-2012-317692).



On the stability of spin crossover materials: From bulk samples to electronic devices



Constantin Lefter^{a,b}, Reasmey Tan^c, Simon Tricard^a, Julien Dugay^c, Gábor Molnár^{a,*}, Lionel Salmon^a, Julian Carrey^c, Aurelian Rotaru^b, Azzedine Bousseksou^{a,*}

^a Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP), 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France

^b Faculty of Electrical Engineering and Computer, Stefan cel Mare University of Suceava, Str. Universitatii nr. 13, 720229 Suceava, Romania

^c LPCNO, CNRS & Université de Toulouse (INSA, UPS), 135 ave Rangueil, 31077 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 September 2015
Accepted 14 October 2015
Available online 19 October 2015

Keywords:
Dielectrophoresis
Spin crossover
Microelectronic device
Thermal hysteresis
Stability

ABSTRACT

In this paper we report on the integration of micro-rods of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ spin crossover compound into an electronic switch-type device. The device has been fabricated by organizing the micro-metric particles between interdigitated gold electrodes using dielectrophoresis and the influence of dielectrophoresis parameters on their integration is also examined. A particular attention was devoted to the investigation of the stability of the spin transition and the associated device properties. The stability of the particles before dielectrophoresis was investigated using variable temperature diffuse reflectivity experiments, which revealed a remarkable stability of the spin crossover even after performing 3000 switching cycles. We show also that the spin transition is not influenced by the solvents used for device fabrication, neither by the atmosphere (ambient air or vacuum) in which the device is used. The spin transition remains reproducible over several tens of cycles even at the device level, but the current in the device decreases continuously.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Spin crossover (SCO) compounds are coordination complexes containing a central $3d^4$ – $3d^7$ transition metal ion in a pseudo-octahedral configuration [1,2]. These compounds can be reversibly switched between two different electronic configurations, the so-called low spin (LS) and high spin (HS) states, accompanied by a change in their magnetic, optical, electrical and mechanical properties. In the last couple of decades the interest in the study of SCO compounds increased significantly in particular with the synthesis of nano-sized particles and thin films [3–5].

The spin-state dependence of the electrical conductivity of SCO materials has been recently observed [6,7] and promising results on devices containing SCO nanoparticles [8–11] and single molecules [12–15] open new opportunities in the elaboration of SCO based spintronic and nanoelectronic devices. These experimental results have been completed by theoretical studies [16,17] and investigations of bulk charge transport properties [18–25]. Recent examples of hybrid materials with SCO compounds present also

attractive properties for a variety of technological applications [26–28]. Therefore, towards the use of these materials in real applications such as memory devices, switches or sensors, a proper characterization must be performed, including the long-term stability, and the robustness of the spin transition.

To our knowledge this type of tests has never been performed on any SCO material. Usually, the SCO is thermally induced and the relative proportion of the HS and LS molecules is recorded over a few heating–cooling cycles. The number of thermal cycles reported in the literature is usually less than 3–4 and the highest number we found was a few dozen [29]. It is well-known in the SCO field that, depending on the compound, the spin transition behavior may change or even disappear due to various phenomena (i.e., loss or uptake of solvent molecules, irreversible structural changes or mechanical fatigue). It has been shown for example that the same compound can exist in two distinct phases, with distinct SCO properties, depending on the degree of the sample hydration [30]. A small shift of the spin transition temperature is often observed after the first thermal cycle, also known as the “run in” phenomenon, which is explained in most cases by the loss of solvents [31,32]. The synthesis in different solvents can also lead to very different SCO properties. Nice examples are given in ref [33,34].

* Corresponding authors. Tel.: +33 5 61 33 31 90 (G. Molnár); +33 5 61 33 31 69 (A. Bousseksou).

E-mail addresses: gabor.molnar@cc-toulouse.fr (G. Molnár), azzedine.bousseksou@cc-toulouse.fr (A. Bousseksou).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.10.021>
0277-5387/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Acknowledgments

This work was funded by the joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, contracts no. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-1507-0003-01. C. L. thanks to the French Ministry of Foreign Affairs (MAEE) for the Eiffel Scholarship. S. T. thanks the European community for financial support (Grant PCIG11-GA-2012-317692).

Thermal relaxation in magnetic multi-layer materials with mixed hysteretic behavior

M. Dimian,^{1,2} P. Andrei,^{3,a)} M. Mehta,³ and O. A. Idubor¹

¹Department of Electrical and Computer Engineering, Howard University, Washington, DC 20059, USA

²Department of Computers, Electronics and Automation, Stefan cel Mare University, Suceava 720229, Romania

³Department of Electrical and Computer Engineering, Florida State University, Tallahassee, Florida 32310, USA

(Presented 5 November 2014; received 23 September 2014; accepted 4 January 2015; published online 22 April 2015)

Thermal relaxation phenomena in mixed-type hysteretic systems are investigated by using recently developed mixed Preisach model and Monte Carlo technique. The anomalous hysteretic behavior observed in several heterogeneous materials, especially in nanoscale embedding, is also generating unconventional relaxation processes which may involve several steps before relaxing to the an hysteretic state. The medium-term relaxation behavior is studied under various noisy environments and applied magnetic fields, analyzing the influence of noise strength, noise bandwidth, and field values on the relaxation characteristics. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4918768>]

INTRODUCTION

Mixed counter-clockwise and clockwise hysteretic behavior has been recently observed in various magnetic multi-layer and superlattices materials with antiferromagnetic interlayer coupling and positive exchange bias.^{1–7} Although this anomalous magnetic hysteretic behavior was indicated by Esho almost four decades ago in amorphous Gd-Co films,⁸ it has been ignored by researchers for a long time since it seemed to bear some physical inconsistency: the clockwise hysteresis is thermodynamically impossible in homogeneous magnetic materials, and this conclusion was intuitively generalized on all types of magnetic materials. However, the development of nanoscale embedding has provided new and multiple evidence of this counter-intuitive behavior, which was later explained by multi-phase theories and energy transfers between magnetic and other forms of energies involved in inhomogeneous and hetero-structure magnetic materials.^{3,7,9,10} The debate is still ongoing in this area and it is beyond the purpose of this paper, which aims at providing a phenomenological tool to characterize the mixed hysteretic behavior and to analyze thermal relaxation phenomena in such systems.

Our approach is based on the superposition of a standard Preisach model and its clockwise variant developed in the context of nonlinear diffusion of electromagnetic fields in conducting magnetic media with abrupt magnetic transitions.^{11,12} Alternative models of mixed hysteretic behavior have been recently developed by our group based on Jiles-Atherton or Bouc-Wen models^{13,14} but Preisach formalism is better suited for a stochastic analysis. Thus, complex hysteretic systems driven by a noisy input can be decomposed into parallelly connected hysteretic relays driven by the same noisy input, describing the thermal noise and the deterministic applied magnetic field.

MIXED HYSTERESIS MODELING

The mixed hysteretic behavior can be described by linear combination of standard counter-clockwise (ccw) Preisach model y_{ccw} with clockwise (cw) Preisach model y_{cw}

$$y(x) = \lambda_{ccw}y_{ccw}(x) + \lambda_{cw}y_{cw}(x), \quad (1)$$

where the coefficients λ_{ccw} and λ_{cw} denote the weights of the two models, while x is the system input. In order to introduce the standard Preisach model, an infinite set of non-ideal relays $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}$, with the corresponding thresholds defined by α and β ($\alpha > \beta$), and two weight functions $P_{ccw}(\alpha, \beta)$ and $R_{ccw}(\alpha)$ are considered. Consequently, the corresponding output of the standard Preisach system can be expressed as follows:

$$y_{ccw}(t) = \iint_{\alpha>\beta} P_{ccw}(\alpha, \beta) \tilde{\gamma}_{\alpha\beta} x(t) d\alpha d\beta + \int_{-\infty}^{\infty} \text{sign}[x(t) - \alpha] R_{ccw}(\alpha) d\alpha. \quad (2)$$

The first term from the right-hand-side describes the irreversible behavior of the hysteretic system, while the second term describes the reversible process. For this reason, $P_{ccw}(\alpha, \beta)$ and $R_{ccw}(\alpha)$ are known as irreversible and reversible component of Preisach distribution. An example of P_{ccw} used in our simulations is provided in the figure below.

The major hysteretic loop generated by the ccw Preisach model with the irreversible Preisach distribution plotted in Figure 1 (right), and a positive Gaussian-type reversible component is plotted in Figure 2. The counter-clockwise character of the major hysteretic loop is intrinsically related to the positivity of both irreversible and reversible components of the Preisach distribution. It is worth noting that Preisach model with negative irreversible and reversible components generates clockwise hysteresis but the positive saturation state is achieved for some negative value of the input. This type of clockwise hysteresis has been observed in superconductors but it is not appropriate for modeling

^{a)}Electronic mail: pandrei@fu.edu.

ACKNOWLEDGMENTS

This paper was partially supported by joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, Contract No. 9RO-FR/01.02.2013 and by the U. S. Army Research Laboratory and the U. S. Army Research Office under contract number W911NF-1120039.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2015, 17, 5151

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†

Constantin Lefter,^{a,b} Reasmey Tan,^c Julien Dugay,^c Simon Tricard,^a Gábor Molnár,^a Lionel Salmon,^a Julian Carrey,^c Aurelian Rotaru^{*b} and Azzedine Bousseksou^{a*}

We studied the effect of light irradiation on the electrical conductance of micro-rods of the spin crossover $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ network, organized between interdigitated gold electrodes. By irradiating the sample with different wavelengths (between 295 and 655 nm) either in air or under a nitrogen atmosphere we observed both a reversible and an irreversible change of the current flowing in the device. The reversible process consists of an abrupt decrease of the current intensity (ca. 10–50%) upon light irradiation, while the irreversible process is characterized by a slow, but continuous increase in time of the current, which persists also in the dark. These photo-induced processes were only detected in the high conductance low-spin (LS) state of the complex. On switching the rods to the high spin (HS) state the conductance decreases two orders of magnitude (at the same temperature) and – as a consequence – the photo-effect vanishes.

Received 12th November 2014,
Accepted 12th January 2015

DOI: 10.1039/c4cp05250a

www.rsc.org/pccp

Introduction

Spin crossover (SCO) molecular complexes or extended coordination networks are constituted of $3d^4$ – $3d^7$ transition-metal ions in a pseudo-octahedral coordination sphere. These compounds are known to exhibit bistability of their physical properties (magnetic, optical, mechanical or electric) by the application of different external stimuli (light, pressure, temperature, magnetic field).^{1,2} The possibility of synthesizing these compounds in a variety of shapes and sizes ranging from nanoparticles to micro-rods, as well as thin films or other nanostructures makes them interesting for a wide variety of applications.^{3–5}

Investigating the electrical properties of spin crossover molecular materials is of utmost importance for the further development of these systems as bistable molecular micro/nanoelectronic devices. Indeed, since the first reports on the spin-state dependence of the dielectric permittivity⁶ and DC electrical conductivity^{7,8} of SCO compounds the interest in both theoretical and experimental studies of their electrical properties significantly increased.^{9–25, 27–29}

Since the optical properties (absorption and refractive index) are also strongly modified upon the spin transition one can anticipate also very interesting photocurrent phenomena in these materials. Here we report the observation of a photo-activated process in micrometric rods of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (Htrz = 1H-1,2,4-triazole) through the hysteresis region of the thermal spin transition. We observed both a reversible and irreversible effect of light on the current intensity, but only in the high conductance (low spin) state of the complex, apparently because of the very low current intensity in the high spin state.

Results and discussions

Micro-rods of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ SCO compound of ca. 2 μm length and ca. 200 nm width were obtained as previously reported.⁸ It is worth to note that we did not use any surfactant for the synthesis of the particles in order to have access directly to the electrical properties of the pure SCO material. The spin transition properties of the powder sample have been verified using variable temperature (5 K min^{-1} heating and cooling rates) diffuse reflectivity measurements around 540 nm, since the LS state has significantly higher absorbance in this spectral region. As shown in Fig. 1a the LS to HS and the HS to LS transitions occur around 110 °C and 66 °C, respectively. These values are in good agreement with previous reports on this compound.^{8,25–28} (See the ESI† for sample characterization details, including powder X-ray diffractogram, Raman scattering and infrared absorption spectra.)

^a LOC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP), Toulouse, France.

E-mail: azzedine.bousseksou@loc-toulouse.fr

^b Faculty of Electrical Engineering and Computer Science & AMNOI,

Stefan cel Mare University, Suceava, Romania. E-mail: rotaru@eed.usv.ro

^c Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO),

Université de Toulouse, CNRS (UMR 5215), Toulouse, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Sample characterization (Raman, FTIR and XRD spectra) and complementary photocurrent data analysis. See DOI: 10.1039/c4cp05250a

Acknowledgements

This work was funded by the joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, contracts no. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-IS07-0003-01. Simon Tricard thanks the European community for financial support (Grant PCIG11-GA-2012-317692).

Metal Substitution Effects on the Charge Transport and Spin Crossover Properties of $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz = Triazole)

Constantin Lefter,^{†,‡} Simon Tricard,[†] Haonan Peng,[†] Gábor Molnár,[†] Lionel Salmon,[†] Philippe Demont,[§] Aurelian Rotaru,^{*,‡} and Azzedine Bousseksou^{*,†}

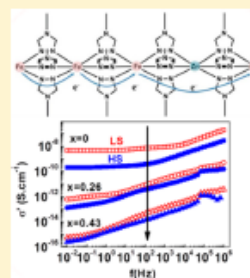
[†]LCC, CNRS, and Université de Toulouse (UPS, INP), Toulouse, F-31077 cedex 4, France

[‡]Faculty of Electrical Engineering and Computer Science & Advanced Materials and Nanotechnology Laboratory (AMNOL), Stefan cel Mare University, 720229 Suceava, Romania

[§]Institut Carnot—CRIMAT, Université de Toulouse, Toulouse, 31062 cedex 9, France

Supporting Information

ABSTRACT: In this study we analyze the metal substitution effects on the structural, morphological, charge transport, and spin transition properties of the $[\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz = triazole, $x = 0, 0.26, \text{ or } 0.43$) compound using electron microscopy, powder X-ray diffraction, optical reflectivity, Raman, FTIR, ^{57}Fe Mössbauer, and broadband (10^{-2} – 10^6 Hz) dielectric spectroscopies. The crystal structure and the morphology of the objects remain nearly unaffected, whereas the thermal spin transition shifts from 362 to 316 K and the thermal hysteresis width decreases from 45 to 8 K for increasing values of x . For each compound the electrical conductivity drops when the iron(II) electronic configuration is switched from the low-spin to the high-spin state. A strong overall decrease in conductivity with increasing Zn concentration is also observed in both spin states. These results, together with the analysis of the charge carrier dynamics, suggest that the ferrous ions participate directly in the charge transport mechanism, explaining the strong spin-state dependence of the electrical properties in this compound.



1. INTRODUCTION

Spin crossover (SCO) complexes of $3d^4$ – $3d^7$ transition-metal ions are known to display a bistability between their high-spin (HS) and low-spin (LS) electronic configurations.^{1–3} The spin-state switching can be induced by various external stimuli, such as temperature, pressure, magnetic field, light irradiation, or gas sorption, and leads to a significant change of magnetic, optical, mechanical, and electrical properties. The recent progress in the nanoscale synthesis and organization of SCO compounds^{4,5} has opened up novel perspectives for the study of charge transport properties of these materials at the nanoscale and even at the single molecule levels.^{6,7} Indeed, a number of recent theoretical^{8,9} and experimental^{10–29} achievements with respect to the possible interplay between SCO and conductivity properties gives hope that in the near future SCO complexes might be integrated in functional nanoelectronic and spintronic devices.

We recently investigated the charge transport properties of the SCO compound $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz = triazole) and revealed a strong dependence of the dc¹⁰ and ac¹¹ conductivities on the spin state of the iron(II) ions. The LS ($^1A_{1g}$) state was found to be systematically more conductive than the HS ($^6T_{2g}$) state in samples with different morphologies (nanoparticles and microrods) and sizes (ranging from 15 nm to several micrometers). In addition, the charge carrier relaxation frequencies also displayed a significant decrease when going from the LS to the HS state.¹¹ We tentatively

ascribed these observations to a conduction process via polaron hopping. In the frame of this model, the conductivity would rise upon the HS to LS switching (chiefly) due to an increase of the hopping frequency. This can be linked to the spin-state of the system through the variation of the phonon frequencies and/or through the variation of the hopping activation barriers.¹⁰ While their interpretation remains rather challenging at this stage, the accumulated experimental observations have already allowed several groups to elaborate simple nanoelectronic devices based on this compound, providing appealing perspectives for nanoscale switching and memory applications.^{12–16} It is also worth noting that interesting size effects can be anticipated when going from the activated hopping¹⁰ to the tunneling regime¹⁵ because the spin transition was reported to have an opposite effect on the charge transport in these two limiting cases (typically one can expect tunneling below 10 nm).

The present work was motivated by the weak understanding of the physical phenomena that underlies the electrical conduction and its spin-state dependence in the title compound. The crystal structure of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ has been only recently inferred from high-quality powder X-ray diffraction (PXRD) measurements.³⁰ The same orthorhombic

Received: February 3, 2015

Revised: March 18, 2015

Published: April 2, 2015

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the joint French–Romanian project ANR-UEFISCDI, contract nos. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-ISO7-0003-01. S.T. thanks the European community for financial support (Grant PCIG11-GA-2012-317692). C.L. thanks the French Ministry of Foreign Affairs (MAEE) for an Eiffel Scholarship.

Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

Constantin Lefter^{1,2}, Il'ya A. Gural'skiy^{1,3}, Haonan Peng¹, Gábor Molnár¹, Lionel Salmon¹, Aurelian Rotaru², Azzedine Bousseksou¹, and Philippe Demont^{1,4}*

¹ LCC, CNRS and Université de Toulouse (UPS, INP), Toulouse, France

² Faculty of Electrical Engineering and Computer Science and Advanced Materials and Nanotechnology Laboratory (AMNOL), Stefan cel Mare University, Suceava, Romania

³ Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University, Kiev, Ukraine

⁴ CIRMAT, Université de Toulouse (UPS, INP), Toulouse, France

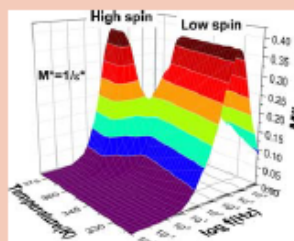
Received 1 November 2013, revised 10 December 2013, accepted 10 December 2013

Published online 16 December 2013

Keywords dielectric properties, conductivity, spin crossover, thermal hysteresis

* Corresponding author: e-mail philippe.demont@univ-tlse3.fr

Spin crossover compounds are considered to be a viable alternative for creating display, memory and switching devices due to the bistability of their magnetic, optical, mechanical and electrical properties. This Letter presents the study of the dielectric and transport properties of the $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ($\text{Htrz} = 1\text{H}-1,2,4\text{-triazole}$) complex in a wide temperature and frequency range. Our results reveal a singular behavior of the dielectric modulus upon the spin transition in conjunction with the switching of the conductivity between the high spin and low spin states.



© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Spin crossover (SCO) compounds are molecular complexes or extended coordination networks of $3d^4-3d^7$ transition-metal ions in a pseudo-octahedral coordination sphere. They display a bistability of the high spin (HS) and low spin (LS) electronic configurations, which manifests in optical, electrical, magnetic and mechanical properties. The transition between the two states can be triggered by various external stimuli, such as temperature, magnetic field, pressure and light irradiation [1, 2].

Electrical transport properties of these compounds have been recently studied at microscopic [3, 4], nanoscopic [5, 6] and single molecule levels [7–12]. All these interesting findings in conjunction with the possibility to synthesize SCO compounds as thin films, nanoparticles and other nano-objects [1, 13–15] motivated us to seek for a better understanding of the charge transport phenomena

in these materials. This Letter aims to provide an in depth analysis of the electrical properties of the SCO compound $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (1). This compound is very promising for electronic devices as it presents a very robust spin transition above room temperature with a hysteresis loop of about 25 K. In a previous work [3] we have revealed the dependence of the DC electrical conductivity on the spin state of 1 and we have shown that the HS form is less conductive than the LS state, contrary to the results reported by Prins et al. [6] on smaller particles. In order to bring more information about the electrical behavior of this SCO material, we have carried out a broadband AC analysis. The nanocrystalline sample (200 nm mean size, nearly spherical particles used here is the same as described in Ref. [3] as C1. (For more sample information see also the Supporting Information.) The powder was pressed inside a

Wiley Online Library

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Acknowledgements This work was funded by the joint French-Romanian project ANR-UEFISCDI, contracts nos. 9RO-FR/01.02.2013 and ANR-12-IS07-0003-01.

Stochastic resonance in bistable spin-crossover compounds with light-induced transitions

Iurii Gudyma* and Artur Maksymov

Department of General Physics, Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

Mihai Dimian

Department of Electrical Engineering and Computer Science, Stefan cel Mare University, 720229 Suceava, Romania and Department of Electrical and Computer Engineering, Howard University, Washington, DC 20059, USA

(Received 22 August 2014; published 17 November 2014)

This article presents a theoretical prediction of stochastic resonance in spin-crossover materials. The analysis of stochastic resonance phenomenon in a spin-crossover system is performed in the framework of the phenomenological kinetic model with light-induced transition described by dynamical potential in terms of the Lyapunov functions. By using numerical simulation of stochastic trajectories with white- and colored-noise action, the evaluation of stochastic resonance is carried out by signal-to-noise ratio of the system output. The corresponding signal-to-noise ratio features a two-peak behavior which is related to the asymmetric shape of the dynamic potential. For the case of the Ornstein-Uhlenbeck process, the variations of resonance condition with respect to different autocorrelation times are additionally studied.

DOI: 10.1103/PhysRevE.90.052135

PACS number(s): 05.40.-a, 75.30.Wx, 02.50.Ey

I. INTRODUCTION

Stochastic resonance (SR) is a cooperative phenomenon arising from the interplay between deterministic and random dynamics in a nonlinear system wherein the coherent response to a deterministic monochromatic signal can be enhanced by the presence of an optimal amount of noise. Since its inception in 1981 [1], SR [2–6] has been found in various systems including sensory neurons, mammalian neuronal tissue, chemical solutions, lasers, Schmitt triggers, SQUIDS, tunnel diodes, communications devices, etc. One of the main characteristics used to identify SR phenomena is the signal-to-noise ratio (SNR). The study of the SR phenomenon by SNR, in the framework of linear-response theory based on the rate equation approach, was developed by McNamara and Wiesenfeld and presented in [7]. SNR is a commonly used measure of the information content from the response of a system. The phenomenon of stochastic resonance has attracted considerable interest in the past decade due, among other aspects, to its potential technological applications for optimizing the output SNR in nonlinear dynamical systems. The function of SNR has a broad maximum for noise strengths chosen such that the escape time from one potential well into the other of the unmodulated system is comparable to the period of the harmonic force. This nonmonotonic behavior of the SNR is commonly referred to as SR. The common features to most of the systems showing SR phenomenon are bistability and two input signals—deterministic monochromatic periodic signal and random forcing. Although SR was studied analytically in some limit cases, the basic tool for its investigation is the numerical simulation of stochastic differential equations.

SR has also been identified in various magnetic systems [8–14]. In this paper we show that SR phenomenon also happens in spin-crossover compounds, an example of bistable magnetic molecular materials. Fe(II)-based spin-crossover (SC) compounds are prototypic bistable magnetic molecular systems. They possess two stable states with different total

spin number S : the so-called high spin (HS) paramagnetic state with $S = 2$ and the diamagnetic low spin (LS) one with $S = 0$. The system can be switched from one state to another by means of temperature, pressure, magnetic field, or light. The occurrence of photoinduced spin transition is related to the light-induced excited spin state trapping (LIESST) effect [15]. The LIESST effect is an intra-atomic phenomenon widely used for molecular magnets based on Fe(II) HS sites [16]. The photoexcitation dynamics [17,18] and characteristic sigmoidal relaxation have been reported for highly cooperative systems and can be well described by a macroscopic evolution equation. The major practical interest of this area of research is related to the potential use of optical switching in data storage and display devices. Physical properties of these compounds undergo abrupt structural, optical, and magnetic changes. Generally, the behavior of SC materials is caused by magnetic transitions with spin multiplicity change in certain compounds having the central transition metal ion (d^4 – d^7 electron configuration) located in octahedral ligand.

The paper is organized as follows. In the next section we focus on the bistable properties of the spin-crossover complexes induced by light irradiation. We first discuss the macroscopic phenomenological model for light-induced transitions and its application for SR phenomena. In Sec. III we analyze the SR in spin-crossover compounds under white noise. The study of SR in spin-crossover compounds driven by colored noise and deterministic monochromatic forcing is considered in Sec. IV. Finally, the conclusions are drawn in Sec. V.

II. MODEL

For this study, we chose the macroscopic phenomenological model of photoinduced transitions described in terms of competing photoexcitation and relaxation processes. The dynamics of the spin-crossover system may be described by the changes of fraction of HS molecules n_H according to the following evolution equation written in terms of transition rates [19–21]:

$$\frac{dn_H}{dt} = \beta(1 - n_H) - n_H \exp(-\alpha n_H) \equiv f(n_H). \quad (1)$$

*yugudyma@gmail.com

ACKNOWLEDGMENTS

The work at Suceava was partially supported by joint French-Romanian project Agence Nationale de la Recherche (France) - Executive Agency for Higher Education, Research, Development and Innovation Funding (Romania), Contract No. 9RO-FR/01.02.2013.

Director proiect,
Conf. univ. dr. Aurelian ROTARU