

# RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului

## Explorarea proprietăților dielectro-magnetice ale nanostructurilor comutabile multifuncționale prin metode ultra-sensibile

în perioada 15 Mai – 31 Decembrie

2022

<b>Cod proiect</b>	PN-III-P1-1.1-TE-2021-1654
<b>Nr. contract</b>	TE 77 / 2022
<b>Acronim</b>	HighSensSpin
<b>Director proiect</b>	Andrei DIACONU
<b>Contractor</b>	Universitatea Ștefan cel Mare din Suceava str. Universității nr. 13 Suceava 720229 România
<b>Site web</b>	<a href="http://nanomat.usv.ro/TE77.php">http://nanomat.usv.ro/TE77.php</a>

**Rezumat executiv al proiectului TE77/2022, Cod Proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2021-1654, cu titlul „Explorarea proprietatilor dielectro-magnetice ale nanostructurilor comutabile multifunctionale prin metode ultra-sensibile - HighSensSpin” pentru perioada 15 Mai -31 Dec 2022**

Etapa 1 a proiectului implica fabricarea de bobine planare si condensatori cu nanostructuri SCO incorporate si implementarea lor in constructia de circuite TDO oscilante. Etapa este structurata in 5 activitati din care primele 4 se desfășoară in perioada de raportare actuala.

Activitatea 1 presupune fabricarea de inductori planari de diferite dimensiuni. In cadrul acesteia, s-au construit o serie de bobine planare în două geometrii diferite: circulare și dreptunghiulare. Bobinele circulare au fost obținute prin imprimare 3D cu pasta lichida conductoare folosind o imprimanta PCB (Voltera V-One). Bobinele dreptunghiulare au fost obținute prin frezare, pe placa PCB/FR4 laminat cu un strat de Cu de 8μm cu ajutorul unei mașini de frezat si găurit PCB (Plotter) Protomat E44. In ambele cazuri a fost folosită limita maximă de rezoluția a instrumentelor si anume 0.2mm distanta între spirele circulare si, respectiv, 100μm pentru bobinele dreptunghiulare. Pana la finalul perioadei de raportare este planificata fabricarea de bobine planare cu distanța între spire cuprinsa între 1um si 100nm, prin nanolitografie electronica.

Activitatea 2 presupune incorporarea de materiale cu tranziție de spin (nanoparticule) in bobinele obținute folosind diferite metode de dispunere si caracterizarea proprietăților acestora. Compusul cu tranziție de spin (SCO) folosit are formula chimică  $[Fe(Htrz)2(trz)](BF4)$  ( $Htrz = 1H-1,2,4$ -triazole) sub formă de pulbere formata din nanoparticule cu dimensiuni cuprinse între 0.1 si 1 um. Acest complex molecular prezintă o tranziție de spin cu histerezis, având temperaturile de comutare centrate pe 110 °C la încălzire și 60 °C la răcire. Compusul SCO a fost dispersat prin sonicare cu ultrasunete în EtOH si a fost depus fie atât ca soluție coloidală cât și în amestec cu polimer PVP (PVP = polivinilpirolidona). Metodele folosite pentru depunerea soluțiilor SCO pe inductorii obținuți sunt: drop-casting, dielectroforeza si spin-coating. Proprietățile morfologice ale structurilor obținute au fost investigate prin microscopie optica și microscopie electronica (FE-SEM). Proprietățile de tranziție de spin au fost monitorizate prin măsurători electrice (inductive) în regim dinamic, AC, si optice (reflectivitate) în temperatură variabilă.

Activitatea 3 presupune obținerea de condensatori ce conțin SCO ca mediu dielectric si caracterizarea acestora (proprietăți optice, electrice, dielectrice si structurale). S-a folosit același compus SCO menționat mai sus, in soluție de EtOH si PVP, in diferite concentrații pentru a obține filme subțiri.. Filmele obtinute au fost integrate îndouă tipuri de condensatori: cu electrozi de Al si ITO , respectiv ITO-ITO.. Concentrația de SCO din soluțiile folosite ne permit modificarea semnalului in temperatura variabila iar metoda de construcție modificarea valorii capacității electrice.

Activitatea 4 presupune designul si constructia de circuite TDO folosind inductori si condensatori cu SCO. Designul a implicat folosirea de simulări Multisim pentru alegerea componentelor electronice necesare, in funcție de valorile L si C ale structurilor SCO obținute. Masina Protomat a fost folosită in realizarea fizică a circuitelor. Au fost construite si testate o serie de circuite TDO.

## **Raport științific detaliat (descrierea științifică cu punerea în evidență a rezultatelor etapei anuale și gradul de realizare a obiectivelor)**

### **Introducere în tematica proiectului de cercetare**

Materialele cu tranziție de spin (SCO) sunt în centrul atenției cercetării, deoarece miniaturizarea dispozitivelor pe bază de siliciu și a dispozitivelor convenționale de stocare se apropie de anumite limite tehnologice și fizice. În acest context, domeniul electronicii moleculare și al spintronicii moleculare poate aduce soluții veritabile în sinteza și integrarea compușilor în nanoelectronică. Aceste materiale sunt capabile să reacționeze la cea mai mică modificare de căldură, presiune, lumină sau iradiere cu raze X, câmp electric, un câmp magnetic intens sau includerea de molecule guest. Datorită schimbării clare a proprietăților, în special a culorii și a caracteristicilor magnetice, împreună cu conversia între două stări diferite de spin, aceste materiale sunt destinate să fie utilizate în nanoelectronică ca medii de stocare a informațiilor, comutatoare moleculare, senzori sau afișaje. Deoarece acești complecși moleculari sunt foarte sensibili la acțiunea stimulilor externi enumerați mai sus, ele ar putea fi folosite și pentru a crea instrumente de măsurare sofisticate, sau filtre optice capabile să modifice informațiile conținute în fasciculele de lumină, de exemplu în aplicațiile de telecomunicații.

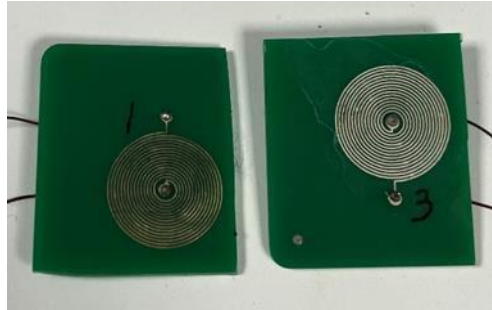
Proiectul de față își propune să construiască și să utilizeze o tehnică de măsurare rezonantă bazată pe un circuit oscilator cu diode tunel (TDO) pentru a investiga proprietățile electromagnetice slabe ale nanoparticulelor și nanostructurilor SCO.

**Etapa 1** a proiectului implica fabricarea de bobine planare și condensatori cu nanostructuri SCO încorporate și implementarea lor în construcția de circuite TDO oscilante. Etapa este structurată în 5 activități din care primele **4 se desfășoară în cadrul actualei perioade de raportare.**

**Activitatea 1** presupune fabricarea de inductori planari de diferite dimensiuni.

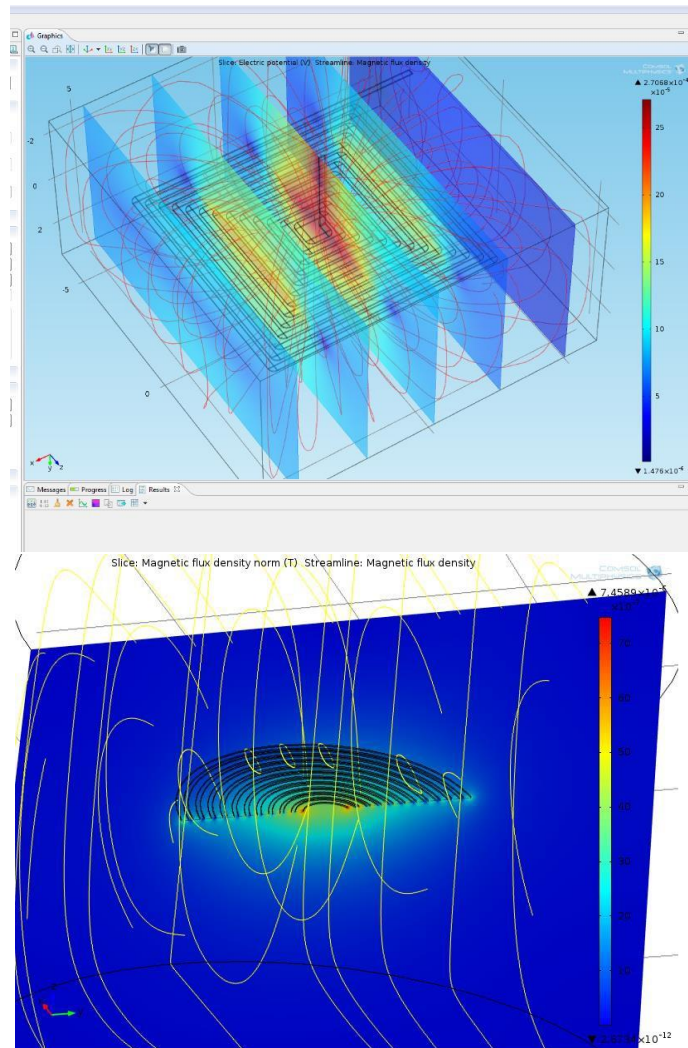
Un prim pas în demersul nostru a constat în construcția de bobine planare folosind diferite metode: imprimante PCB, nanolitografie/ sputter coating.

O prima metoda o constituie utilizarea unei imprimante PCB, marca Voltera V-One, ce permite imprimarea 3D a traseelor conductoare pe un strat suport. Am obținut astfel o serie de bobine, de forma circulară, cu diametrul de aprox. 1.5 cm și distanța între spire de 0.2mm (rezoluția maximă a instrumentului). Inductanța acestora are valori de ordinul mH și poate fi modificată cu ușurință prin schimbări de design. Un exemplu tipic de bobine obținute este prezentat în figura de mai jos.



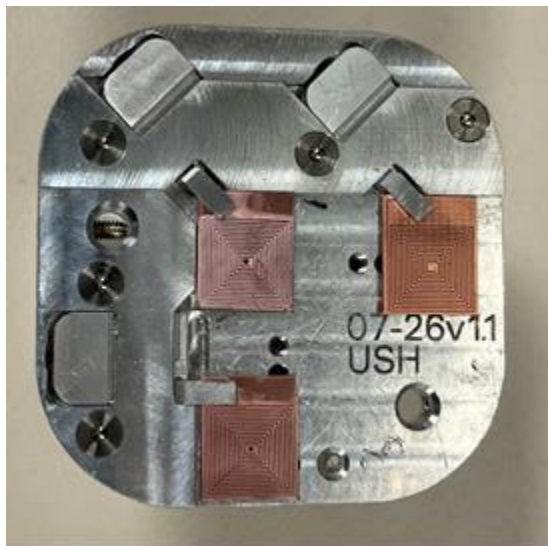
**Figura 1** Bobine circulare (diametru 1.5cm) obtinute prin imprimare 3D

Pentru proiectarea bobinelor au fost realizate simulări folosind metoda elementului finit. Simularile au fost realizate în Comsol, modulul AC/DC. Un exemplu de rezultate obținute în Comsol este ilustrat în Fig.2



**Figura 2.** Configurația câmpului magnetic obținut pe o bobină planară dreptunghiulară (sus) și plata circulară (jos), simulată în Comsol.

A doua metodă de fabricare utilizată a constat în frezarea pe un suport PCB/FR4 laminat cu un strat Cupru de 8 $\mu$ m. Pentru aceasta am folosit un Plotter PCB Protomat E44 achiziționat în cadrul acestui proiect. Astfel, am obținut o serie de bobine dreptunghiulare cu distanțata dintre spire de 100  $\mu$ m (rezoluția maximă a echipamentului), cu dimensiuni de aprox. 8mm și valori ale inductanței de ordinul  $\mu$ H. Imaginea a trei dintre aceste bobine este afișată în Fig.3.



**Figura 3.** Bobine dreptunghiulare obținute cu mașina de frezat Protomat E44 pe placa PCB

O a treia metodă de construcție în curs de utilizare este fabricarea nanolitografică (și depunere cu sputter coater). Folosim în acest scop un Microscop Electronic (SEM) Hitachi SU-70 echipat cu un sistem de nanolitografiere Raith, pentru a produce bobine cu distanța dintre spire cuprinsă între 1 $\mu$ m și 100nm. Estimăm finalizarea acestora până la finalul perioadei de raportare.

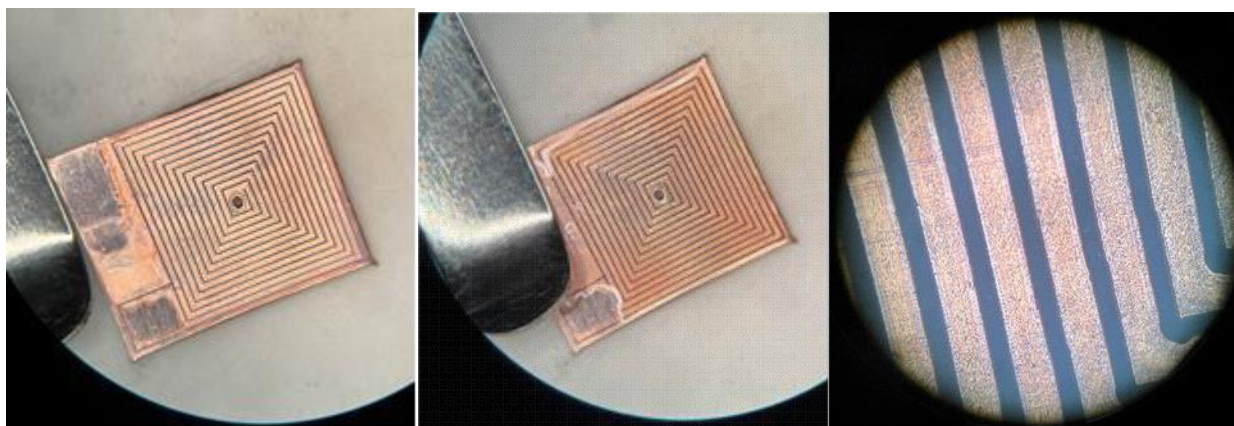
**Activitatea 2** presupune incorporarea de materiale cu tranziție de spin (nanoparticule) în bobinele obținute folosind diferite metode de dispunere și caracterizarea proprietăților acestora.

Compusul cu tranziție de spin (SCO) utilizat are formula chimică  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (Htrz = 1H-1,2,4,-triazol) și este sub formă de pudră formată din nanoparticule cu dimensiuni de ca. 50 nm, care însă formează clustere cu dimensiuni cuprinse între 0.1 și 1  $\mu$ m. Acesta prezintă o tranziție de spin cu un histerezis termic larg, caracterizat de o temperatură critică de tranziție la încălzire de ca. 110 °C, iar la răcire de cca. 60 °C. Compusul SCO a fost dispersat prin sonicare cu ultrasunete în EtOH și a fost depus atât ca soluție coloidală cât și într-o matrice polimerică pentru o mai bună stabilitate structurală. Polimerul ales este PVP (polivinilpirolidona) în concentrații variate.

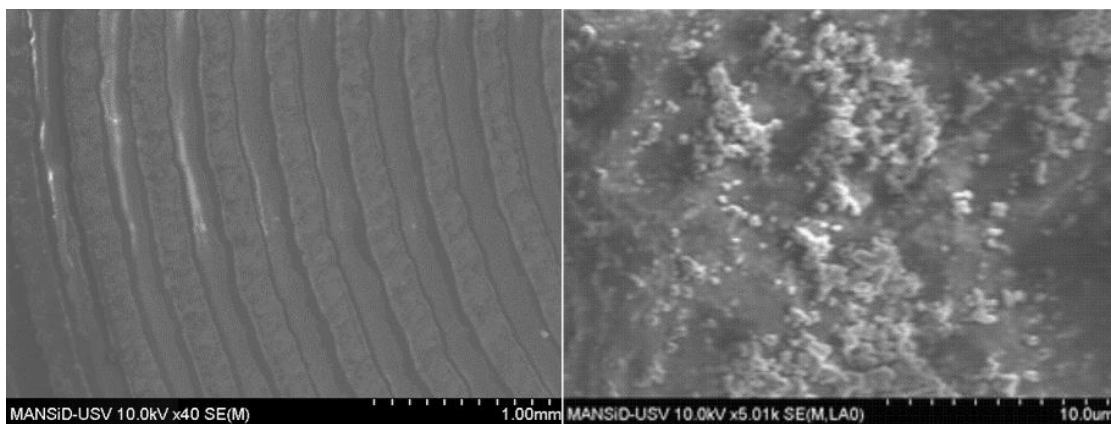
Soluțiile cu SCO au fost depuse pe bobinele (inductori) obținute prin mai multe metode: drop-casting, dielectroforeza (Fig.4) și spin-coating.



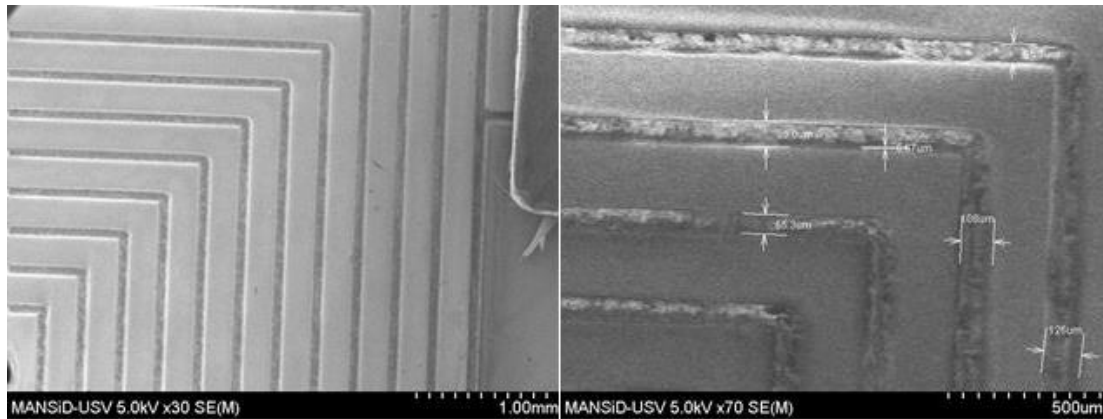
**Figura 4** Setup de depunere SCO+PVP prin dielectroforeza pe o bobina dreptunghiulara  
Structurile astfel obținute au fost investigate cu microscopie optică și SEM.



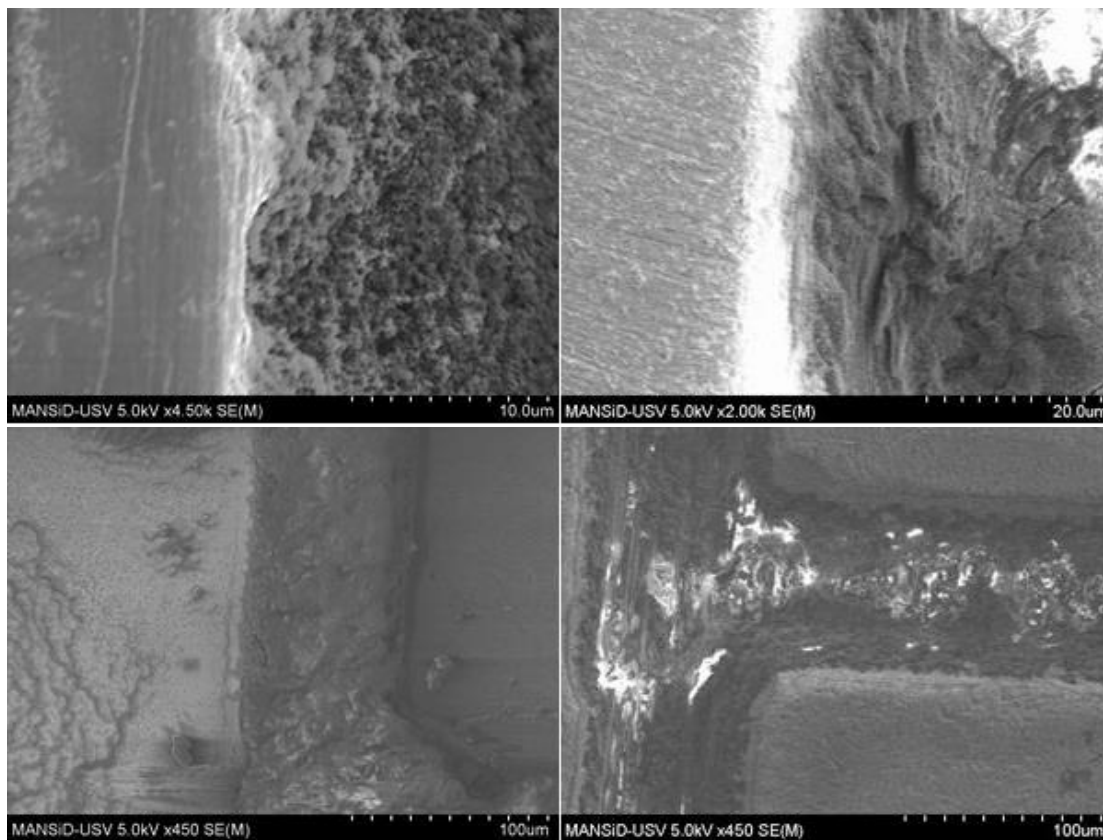
**Figura 5** Imagini la microscop cu bobine dreptunghiulare obținute cu Protomat E44, cu SCO



**Figura 6.** Imagini SEM înregistrate pe bobină circulară cu depuneri de SCO+PVP prin drop-casting



**Figura 7.** Imagini SEM pentru bobine dreptunghiulare

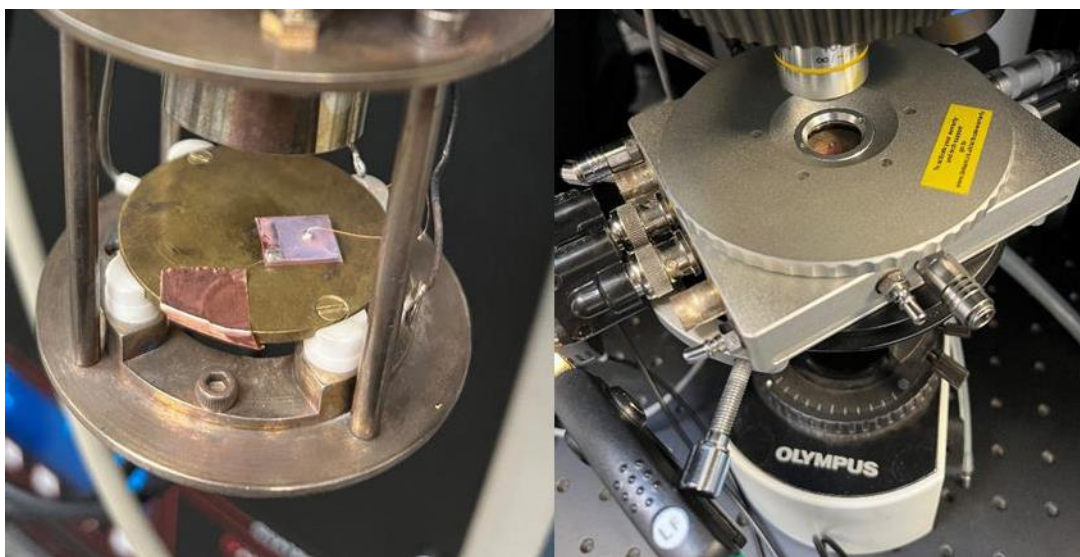


**Figura 8.** Imagini SEM înregistrate pe 4 bobine dreptunghiulare cu depuneri de SCO prin diferite metode: SCO în EtOH depus prin dielectroforeza (stanga sus); SCO+PVP în EtOH depus prin dropcasting (dreapta sus); SCO în EtOH depus prin dropcasting (stanga jos); SCO+PVP în EtOH depus prin spin-coating (dreapta jos)

Proprietățile de tranziție de spin au fost analizate prin măsurători electrice în regim dinamic (A.C.) și măsurători de reflectivitate difuză, în temperatură variabilă. Astfel, proprietățile electrice au fost analizate folosind două tehnici diferite, după cum urmează:

- spectrometrie de impedanță, utilizând un spectrometru de impedanță Novocontrol Concept 40, ce permite efectuarea de măsurători electrice AC într-un domeniu de frecvențe cuprins între 3  $\mu$ Hz până la 20 MHz și temperatură variabilă de la -160 la +400 °C
- tester LCR (10Hz-100kHz) în combinație cu celula optică în temperatura variabilă Linkam HFS600-P, cuplată cu un microscop Olympus BX51 pe care au fost montate o fotodiodă ultrarapidă și a unui spectrofotometru UV-VIS pentru analiza spectrală permite efectuarea concomitentă de măsurători electrice A.C. și optice. În acest sens, proprietățile de tranziție de spin rezultate din proprietățile optice (tranziție de spin induce o modificare de culoare a complexului molecular) au putut fi corelate cu dependența proprietăților electrice A.C. de starea de spin.

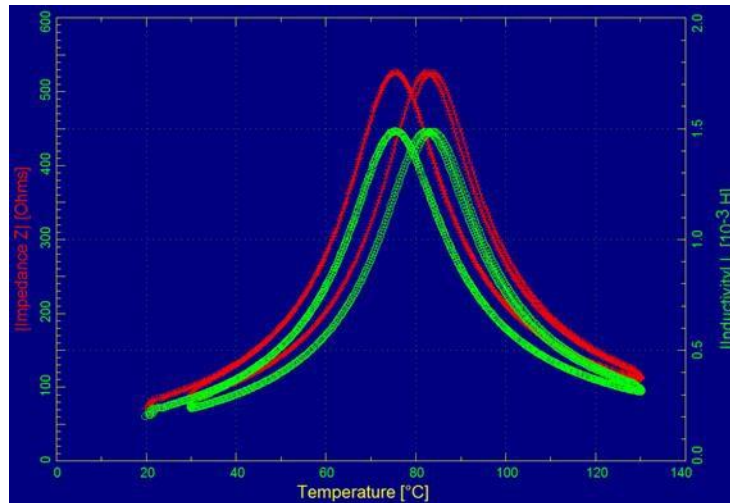
Setup-urile folosite pentru măsurători pe bobinele dreptunghiulare cu SCO în temperatura variabilă sunt ilustrate în figura 9.



**Figura 9.** Setup-uri de testare a inductanței în temperatura variabilă a bobinelor dreptunghiulare cu SCO/ SCO+PVP folosind spectrometrul de impedanță (stanga) și sistemul LCR meter+reflectivitate cu celula Linkam (dreapta)

O parte din rezultatele obținute pentru o serie de bobine cu SCO sunt ilustrate în figurile ce urmează:



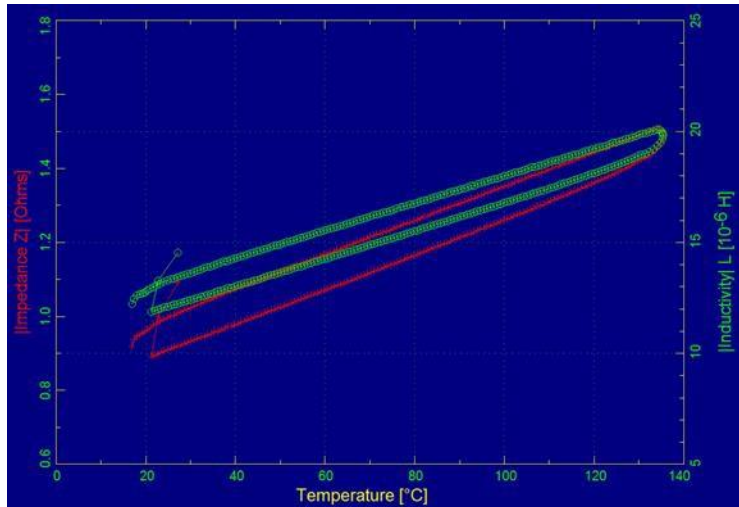


**Figura 10.** *Dependenta termică a Impedantei/Inductantei înregistrate pe o bobina circulara cu SCO prin spectrometrie de impedanta*

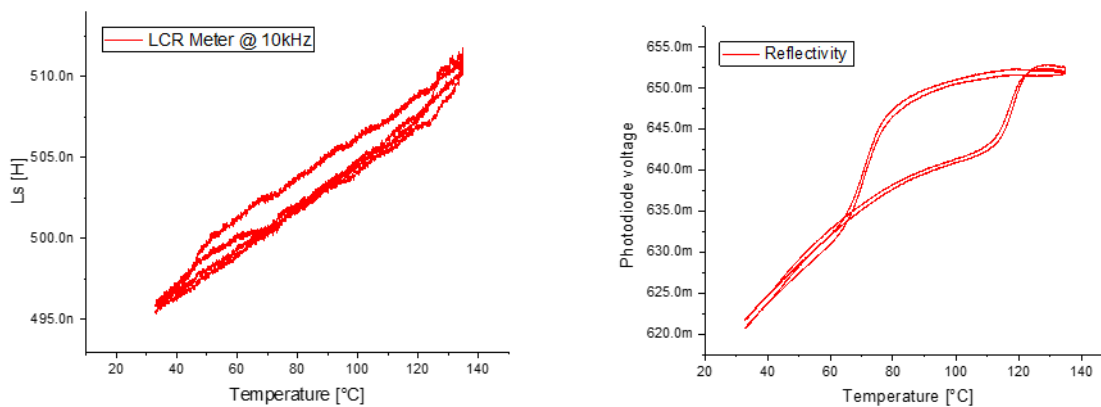
Așa cum se poate observa în Fig.10, măsurătorile de impedanță, pe o bobina circulara pe care a fost depusa o soluție SCO+EtOH prin drop casting, prezintă un comportament histeretic a susceptibilitatii magnetice în temperatura variabilă asociat cu tranziția de spin a materialului SCO depus pe bobinele fabricate. În acest caz, susceptibilitatea magnetică este direct proporțională cu inductanța bobinei.

Deși cantitatea de substanță SCO depusă între spirele bobinei este foarte mică (cca. 1 mg), inferioară limitei de detecție a unui magnetometru SQUID, echipament utilizat în mod standard în analiza proprietăților magnetice, am efectuat analize în vederea detectării limitelor acestei tehnici.

Astfel, pentru o soluție coloidală obținută cu doar 10% din cantitatea de pulbere folosită în analiza de mai sus tranziția nu a mai putut fi pusă în evidență. Măsurătorile efectuate sunt prezentate în figura 11. Drept urmare, este un exemplu pentru confirmarea avantajelor în utilizarea tehnicii TDO în detecția de semnale mici. Un exemplu similar este ilustrat și în figura 12, unde măsurătorile de Inductanța cu LCR meter-ul arata un semnal mic.



**Figura 2** Masuratori in temperatura variabila cu spectrometrul de impedanta pentru o bobina dreptunghiulara cu SCO+PVP depus prin spin coating



**Figura 3** Inductanta (stanga) si reflectivitatea (dreapta) vs.  $T$  pentru o bobina dreptunghiulara cu SCO+PVP depus prin spin coating

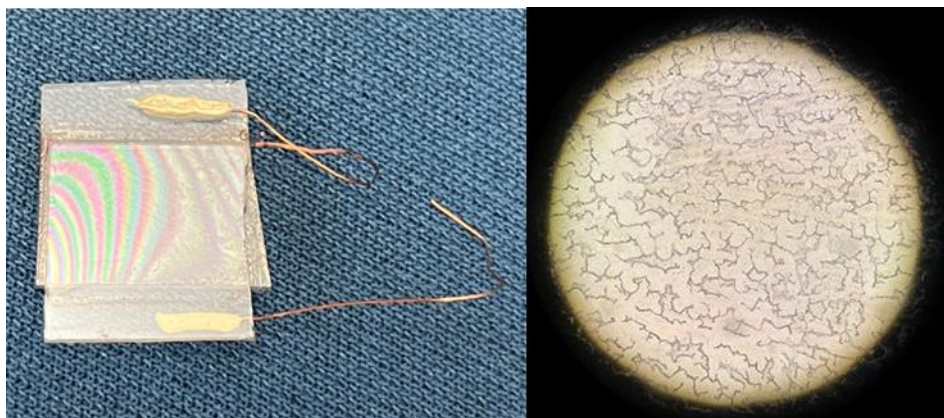
**Activitatea 3** presupune construcția de condensatori folosind SCO ca mediu dielectric si caracterizarea proprietăților optice, electrice, dielectrice si structurale ale acestora.

S-a folosit același compus SCO sus menționat, in soluție de EtOH si PVP, in diferite concentrații pentru a dispune filme subțiri prin spin coating pe structuri de sticla cu electrod transparent ITO.

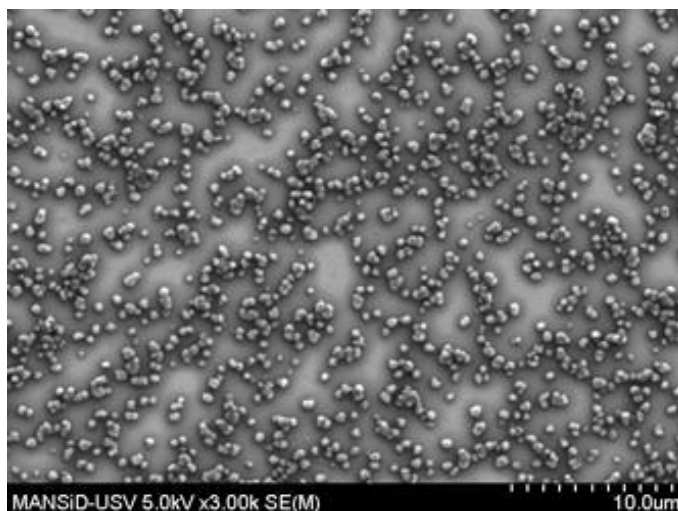


**Figura 4.** Fabricarea unui condensator ce contine ca dielectric SCO+PVP depus prin spin coating între electrozi ITO/Al

Au fost obținuți două tipuri de condensatori: cu electrod de Al sub formă de disc si ITO (transparent și doar pe o singură față) (Fig.13) sau electrozi de ITO (transparent și pe ambele fete ale condensatorului) (Fig.14) pe post de al doilea electrod, prin diferite metode (spin coating si presare). Concentrația de SCO din soluțiile folosite ne permit modificarea semnalului in temperatură variabilă iar metoda de construcție modificarea valorii capacitații. Faptul ca sunt transparent și ne permit, concomitent cu alte măsurători, analiza optică/spectrala in reflectivitate/transmisie. **Acest concept este unul nou cu o direcție de cercetare nouă cu potențial ridicat.**

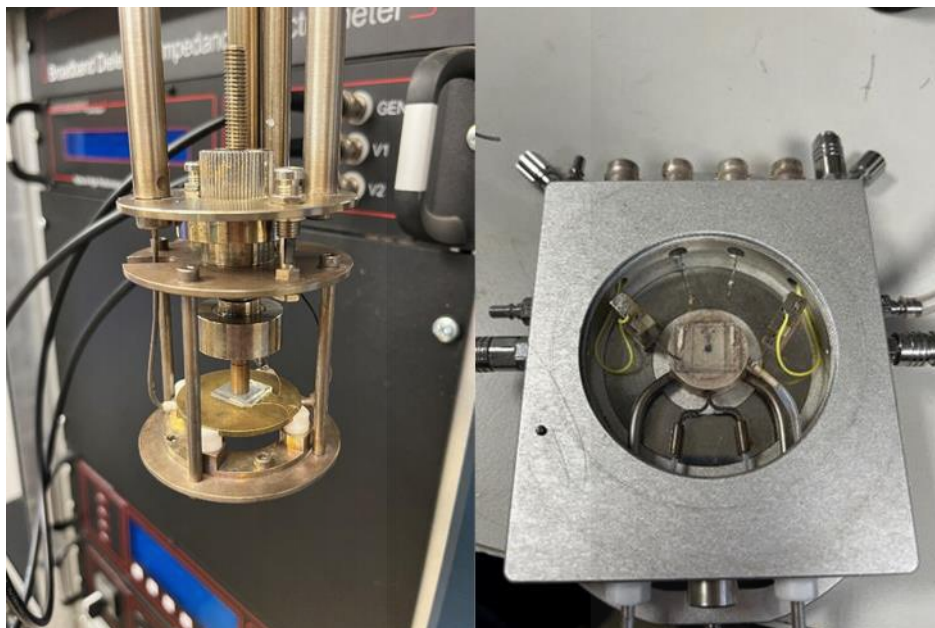


**Figura 5.** Imagini optice ale condensatorului cu electrozi de ITO inglobând un dielectric SCO+PVP (stânga) și respectiv a stratului subtire SCO+PVP (dreapta) obținut.

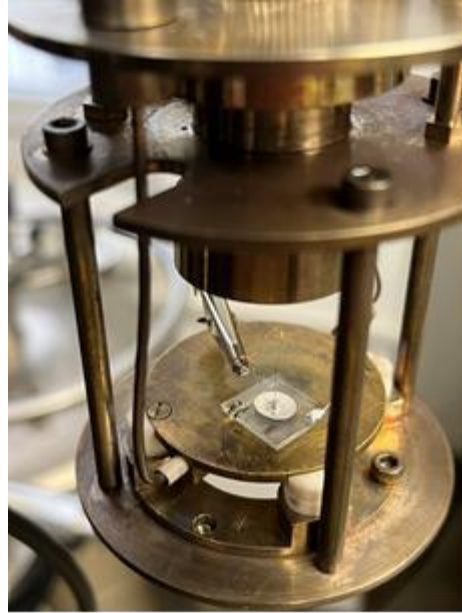


**Figura 15.** Micrografie SEM cu particule SCO pe suprafata SCO+PVP a unui electrod din capacitorul tip dublu ITO

Metodele de imagistică și testare folosite pentru sistemele capacitive obținute sunt similare cu cele din Act. 2.



**Figura 6** Setup-uri de testare a capacității în temperatură variabilă a condensatoarelor de tip dublu ITO cu SCO+PVP folosind spectrometrul de impedanță (stanga) și sistemul LCR meter+reflectivitate cu celula Linkam (dreapta)

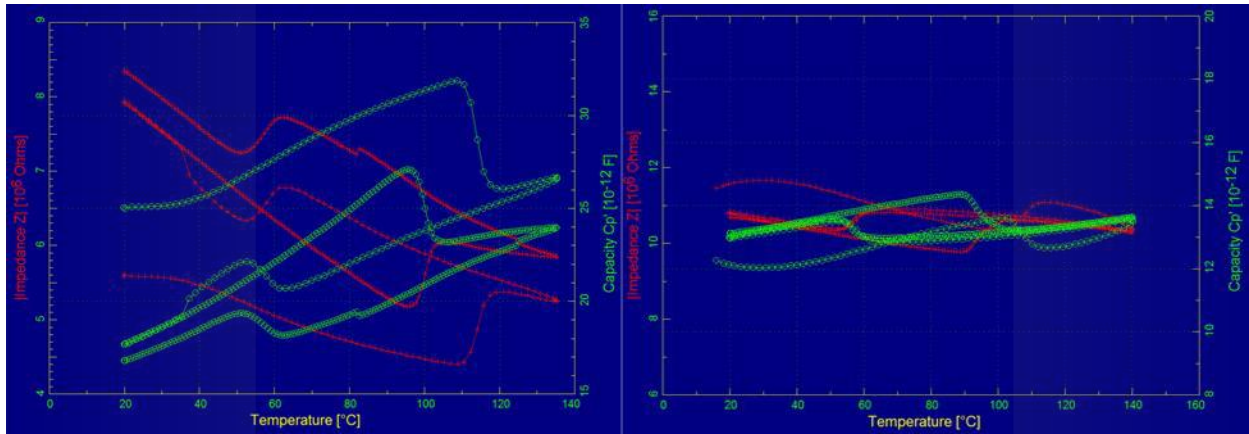


**Figura 7** Testarea în  $T$  variabilă cu spectrometrul de impedanță a unui condensator SCO+PVP cu electrozi ITO/Al

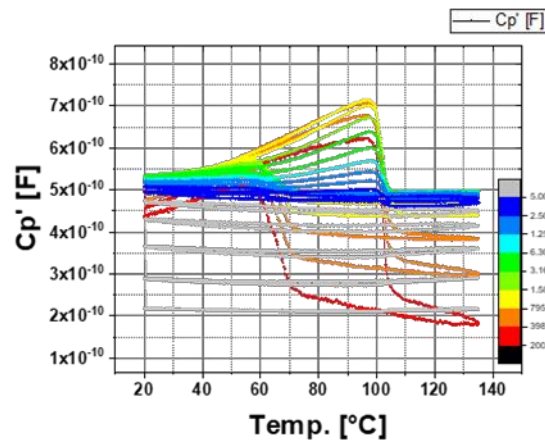


**Figura 8** Testarea în temperatură variabilă, înregistrată cu LCR meter + reflectivitate a unui condensator SCO+PVP cu electrozi ITO/Al

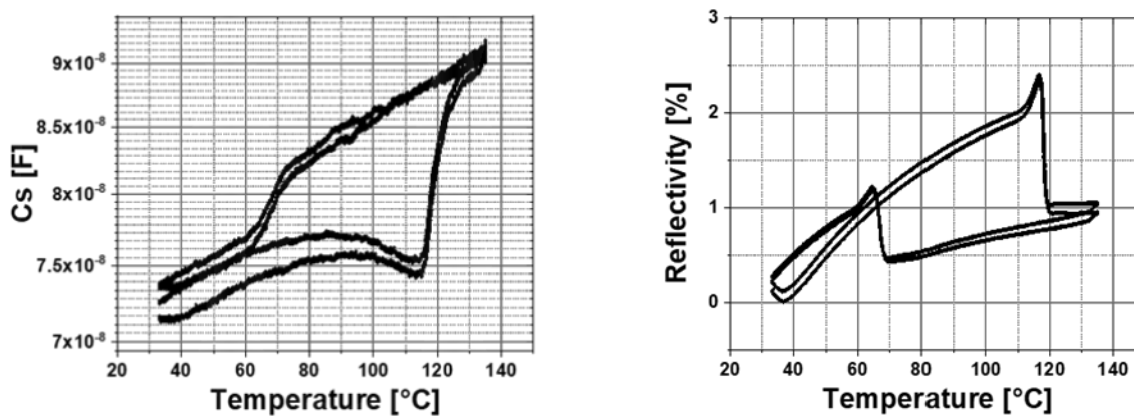
O parte din rezultatele măsurătorilor pe sistemele capacitive obținute, în temperatură variabilă, sunt ilustrate în figurile ce urmează. În toate măsurătorile exemplificate (capacitate, impedanță, optică, spectrometrie), se poate observa ciclul de histerezis în temperatură asociat cu tranziția de spin a SCO. Cu o soluție foarte diluată de SCO putem izola nanoparticulele de SCO iar semnalul diminuat putând fi măsurat cu metoda rezonantă TDO propusă de acest proiect.



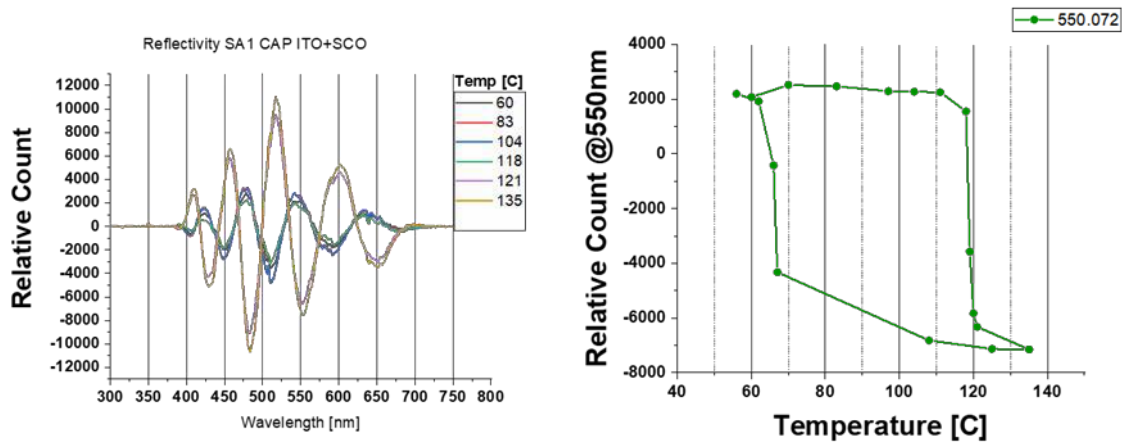
**Figura 9.** Impedanta si Capacitatea vs.  $T$  pentru doi condensatori tip SCO+PVP cu electrozi ITO/Al



**Figura 20.** Capacitatea vs. temperatura pentru un condensator de tip dublu ITO cu SCO+PVP, din masuratori de impedanta



**Figura 21.** Capacitatea la 5kHz (stanga) si reflectivitatea (dreapta) vs.  $T$  a unui condensator de tip dublu ITO cu SCO+PVP, din masuratori LCR+reflectivitate

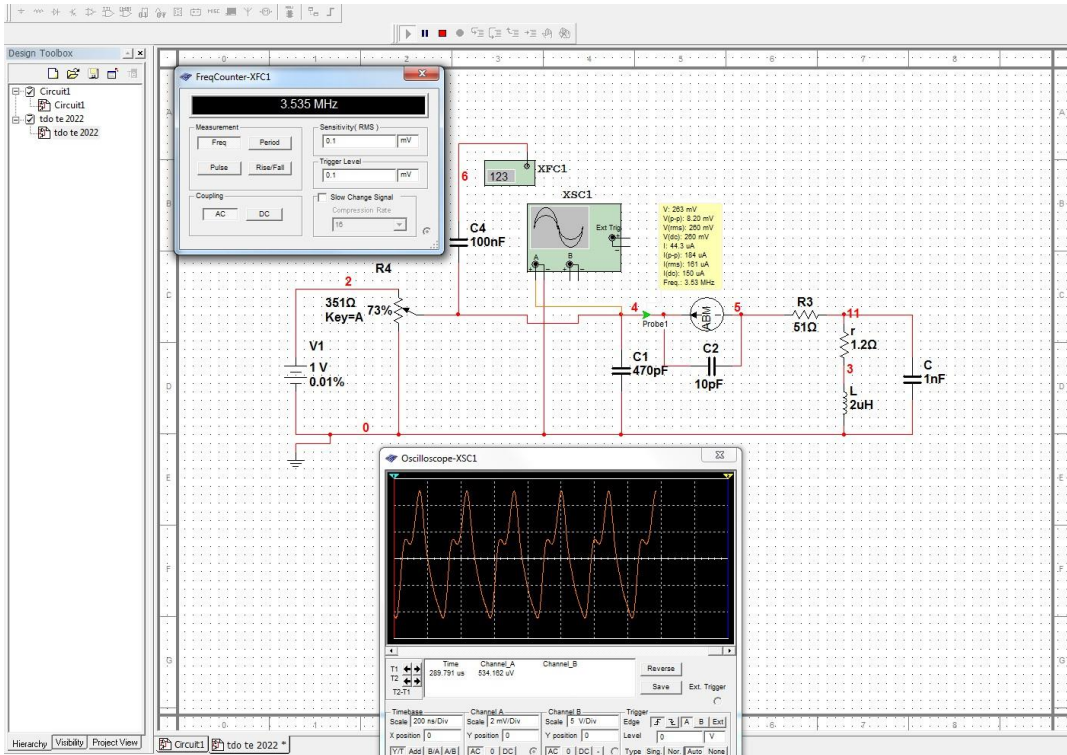


**Figura 10** Spectrul de reflectivitate (stanga) si valoarea acesteia, înregistrată la 550 nm vs.  $T$  pe un condensator de tip dublu ITO cu SCO+PVP, din masuratori de reflectivitate si spectrometrie

**Activitatea 4** presupune proiectarea si construcția de circuite TDO folosind inductori si condensatori cu SCO.

In cadrul acestei activități, utilizând datele legate de proprietățile electrice AC ale bobinelor si condensatorilor cu SCO obținute anterior, am conceput si construit o serie de circuite rezonante TDO.

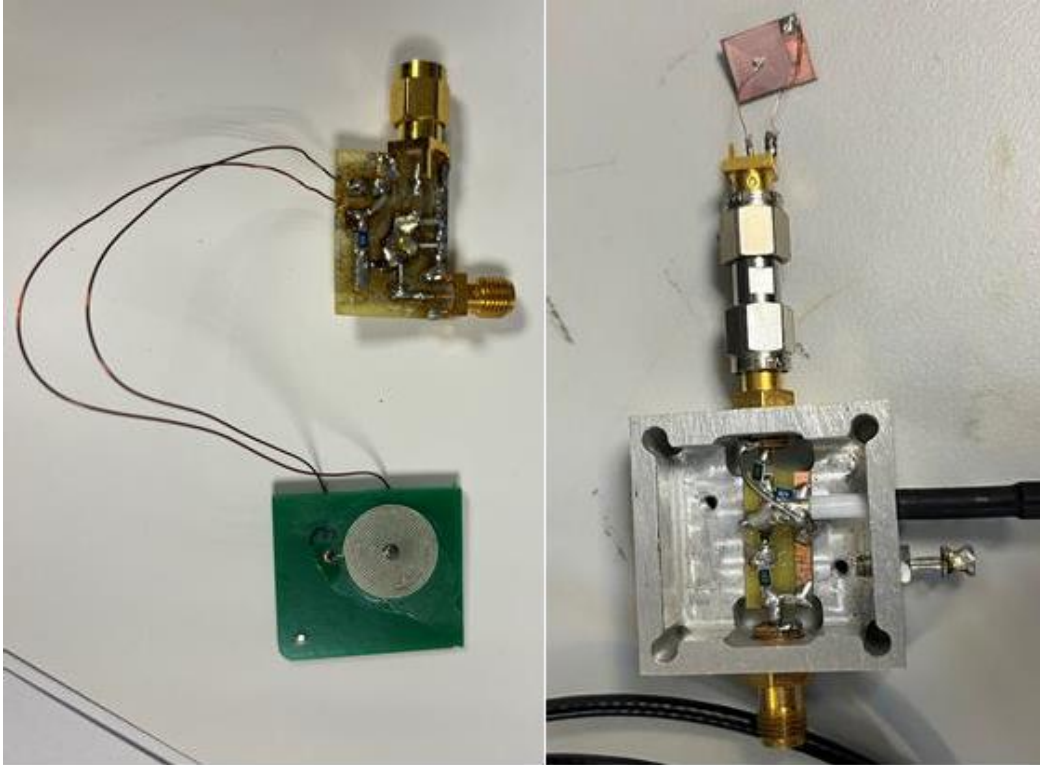
In prima faza am folosit simulare numerică in Multisim pentru stabilirea condițiilor de oscilație ale circuitelor TDO ce urmează a fi construite. Un exemplu este ilustrat in figura 23. Rezultatele simulărilor au fost folosite ulterior pentru găsirea caracteristicilor optime ale componentelor electronice necesare, in funcție de valorile  $L$  si  $C$  ale structurilor SCO obținute.



**Figura 11** Simulare Multisim pentru un circuit TDO

În realizarea fizică a circuitelor imprimate pentru TDO am utilizat mașina Protomat E44 achiziționată în cadrul acestui proiect. Figurile de mai jos ilustrează circuite realizate în cadrul aceste activități.





**Figura 12.** Doua circuite rezonante cu dioda tunel cu bobine SCO incorporate

Frecvența circuitelor TDO testate a fost măsurată utilizând frecvențmetrul Pendulum CNT-90 achiziționat în cadrul acestui proiect. Stand-ul folosit în testarea unui circuit TDO este ilustrat în figura de mai jos.



**Figura 13** Stand testare circuite TDO. Contine sursa 15V amplificator, sursa variabila alimentare TDO, frecventmetru, amplificator si circuit TDO.

In cadrul activității cu numărul 5, ce urmează in cadrul etapei, programată sa înceapă la sfârșitul perioadei curente de evaluare, ne propunem optimizarea si validarea performantei circuitelor TDO. Optimizarea componentelor si ecranarea circuitelor vor conduce la obținerea unei stabilități ridicate in frecvență si, in consecință, putere de rezoluție superioara a modificărilor proprietăților electromagnetice ale condensatorilor/bobinelor datorata influentei SCO.

**În concluzie** gradul de acoperire a activităților prevăzute în această etapă de raportare este de 100%.

## Sumar al progresului

In cadrul acestei etape nu au fost programate activități de diseminare

Activitati programate	Livrabile	Grad de realizare
<b>Etapa 1 - Fabricarea de bobine planare si condensatori cu nanostructuri SCO incorporate si implementarea lor in constructia de circuite</b>		
<b>Act 1.1</b> - Fabricarea de inductori planari de diferite dimensiuni	8 bobine funcționale au fost realizate cu imprimanta/Plotter PCB, cel puțin 3 bobine vor fi obținute prin nanolitografie pana la sfârșitul etapei.	100%
<b>Act 1.2</b> - Incorporarea de nanoparticule SCO in sistemele de detecție inductive obținute	Depunere de SCO prin diverse metode si testarea structurilor obtinute	100%
<b>Act 1.3</b> - Fabricarea de condensatori SCO	> 8 condensatori cu SCO functionali	100%
<b>Act 1.4</b> - Design si construcție circuite TDO	4 circuite TDO funcționale	100%

Director proiect

lect. univ. dr. Andrei DIACONU