

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**UNIVERSITATEA ȘTEFAN CEL MARE DIN SUCEAVA ȘI UNIVERSITATEA  
PARIS-SACLAY  
ELABORATĂ LA FACULTATEA DE INGINERIE ELECTRICĂ ȘI ȘTIINȚA  
CALCULATOARELOR ȘI LA UNIVERSITATEA SAINT QUENTIN EN YVELINES  
DIN VERSAILLES**

DOMENIU: CALCULATOARE ȘI TEHNOLOGIA INFORMAȚIEI

AUTOR: CĂTĂLIN MARICEL JURESCHI

TITLU:

SENZORI DE TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE PE BAZĂ DE MATERIALE  
MOLECULARE CU TRANZIȚIE DE SPIN

Conducători științifici:  
Prof. Yasser ALAYLI  
Prof. Jorge LINARES  
Prof. Corneliu Octavian TURCU



# Cuprins

Introducere .....	1
1 Stadiul actual al materialelor cu tranziție de spin .....	7
1.1 Introducere.....	7
1.2 Tranziția de spin indusă de temperatură .....	9
1.3 Tranziția de spin indusă de presiune.....	9
1.4 Modele și metode.....	9
1.4.1 Modelul Ising-like .....	10
1.4.2 Modelul cuplaj atom-fonon.....	11
1.4.3 Monte Carlo Metropolis .....	11
1.4.4 Monte Carlo entropic sampling.....	12
2 Aplicații ale materialelor SCO.....	13
2.1 Introducere.....	13
2.2 Senzori de temperatură .....	13
2.3 Senzori de presiune.....	15
3 Rolul cooperativității în sistemele SCO.....	17
3.1 Introducere.....	17
3.2 Efectul de matrice în sistemele SCO 1D .....	17
3.2.1 Modelul Ising-like cu efect de matrice.....	17
3.3 Dependența de dimensiune a temperaturii de echilibru în sistemele SCO 2D .....	21
3.4 Analiza efectului de arhitectură.....	22
4 Analiza comportamentului unui sistem SCO 1D utilizând modelul cuplaj atom fonon... 24	
4.1 Introducere.....	24
4.2 Modelul cuplaj atom fonon.....	24
4.3 Rezultate și discuții.....	24
5 Efectul presiunii în materialele moleculare cu tranziție de spin .....	26
5.1 Analysis of the P-T-n <sub>HIS</sub> phase diagram of [Fe(hyptrz)]A <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O spin crossover 1D coordination polymer.....	26
5.1.1 Pressure effect .....	26
5.1.2 Diagrama de fază presiune-temperatură.....	27
5.2 Materiale SCO utilizate pentru detectarea impactului.....	28
5.2.1 Rezultate și discuții .....	29
5.3 Concept senzor .....	30

Concluzii generale.....	32
Referințe.....	34

## Lista de figuri

<b>Figura 1</b> Repartizarea pe regiuni a pieței senzorilor non-militari [6].....	2
<b>Figure 2</b> Evoluția pieței senzorilor [9] .....	3
<b>Figura 1.1</b> Reprezentarea celor cinci orbitali 3d. ....	8
<b>Figura 1.2</b> Diagrama electronică a stărilor HS și LS pentru ionul de Fe(II) într-un câmp de ligand octaedric. ....	8
<b>Figura 1.3</b> Diferite tipuri de tranziții induse de temperatură: a) cu histerezis, b) graduală, c) în două etape, d) incompletă [84,85].....	9
<b>Figura 1.4</b> Influența presiunii, reprezentare schematică. ....	9
<b>Figura 2.1</b> Schimbarea culorii și distribuția electronilor în cele două stări a ionului de Fe(II) [100]. ....	13
<b>Figura 2.2</b> Schimbarea culorii compusului în stare lichidă $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [101]. ....	13
<b>Figura 2.3</b> Variația termică a proprietăților magnetice ale compușilor (a) $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pentru cazurile 1 – $n=8$ , 2 – $n=10$ și 3 – $n=12$ ) și (b) $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 - n=12$ [101]. ....	14
<b>Figura 2.4</b> (a) Cicluri de tranziție pentru compusul $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ; (b) Culorile la temperatura camerei în starea LS (stânga) și în starea HS (dreapta). ....	14
<b>Figura 2.5</b> Exemplu de senzor utilizând compuși SCO [103].....	15
<b>Figura 2.6</b> Reprezentarea schematică a influenței presiunii [104]. ....	15
<b>Figura 2.7</b> Principiul de operare a unui senzor SCO cu detecție optică [25]. ....	16
<b>Figura 2.8</b> Tipuri de pigmenti și aplicațiile lor [105]. ....	16
<b>Figura 3.1</b> Evoluția termică a fracției HS, $n_{HS}$ , a unui sistem SCO 1D înglobat într-o matrice: Pătrat ( $L/k_B = 90$ K), Cerc ( $L/k_B = 147$ K) și Triunghi ( $L/k_B = 180$ K). Valorile parametrilor sunt: $N = 16$ molecule, $\Delta/k_B = 240$ K, $\ln(g) = 9.5$ , $G/k_B = 120$ K, și $J/k_B = -43$ K. ....	18
<b>Figura 3.2</b> Evoluția termică a fracției HS, $n_{HS}$ , pentru diferite dimensiuni ale sistemului: (a) $N=6$ molecule, (b) $N=10$ molecule, (c) $N=20$ molecule, (d) $N=38$ molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune $L$ : Pătrat ( $L/k_B = 90$ K), Cerc ( $L/k_B = 147$ K) și Triunghi ( $L/k_B = 180$ K). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt: $\Delta/k_B = 240$ K, $\ln(g) = 9.5$ , $G/k_B = 120$ K, și $J/k_B = -43$ K. ....	19
<b>Figura 3.3</b> Evoluția fracției de spin HS, $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru cazurile: (Cerc) ( $L/k_B = 147$ K, $J/k_B = -43$ K) și (Triunghi) ( $L/k_B = 0$ K, $J/k_B = 0$ K). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt: $N=16$ , $\Delta/k_B = 240$ K, $\ln(g) = 9.5$ și $G/k_B = 120$ K. ....	20
<b>Figura 3.4</b> Evoluția fracției de spin HS, $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru un sistem 1D format din 16 molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază lungă: $G/k_B = 40$ K (triunghi), $G/k_B = 80$ K (cerc), $G/k_B = 120$ K (stea). Valorile celorlalți parametri sunt: $\Delta/k_B = 240$ K, $\ln(g) = 9.5$ , $J/k_B = -43$ K și $L/k_B = 147$ K. ....	20
<b>Figura 3.5</b> Evoluția fracției de spin HS, $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru un sistem 1D format din 16 molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază scurtă: $J/k_B = -43$ K (triunghi), $J/k_B = -30$ K (cerc) și $J/k_B = -20$ K (stea). Valorile celorlalți parametri sunt: $\Delta/k_B = 240$ K, $\ln(g) = 9.5$ , $G/k_B = 120$ K și $L/k_B = 147$ K. ....	21

<b>Figura 3.6</b> Comportamentul termic al fracției HS pentru diferite dimensiuni ale sistemului. Valorile parametrilor utilizați la simulare sunt: $\Delta/k_B = 1300$ K, $G/k_B = 172.7$ K, $J/k_B = 15$ K, $L/k_B = 120$ K, $\ln(g) = 6.01$ . .....	21
<b>Figura 3.7</b> Comportamentul termic pentru moleculele de la suprafață, din interior și pentru întreg sistemul de molecule pentru cazurile: stânga - $N_t = 16$ (4x4) și dreapta - $N_t = 144$ (12x12). Valorile parametrilor utilizați sunt ca în Figura 3.6. ....	22
<b>Figura 3.8</b> Cicluri de histerezis termice simulate pentru sisteme de molecule cu arhitectură pătratică [40x40 molecule] (stea), arhitectură tip scară [2x800 molecule] (triunghi) și arhitectură tip lanț [1600 molecule] (cerc) pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază scurtă: (a) $J/k_B=64$ K și (b) $J/k_B=105$ K. Valorile parametrilor utilizați în calcul sunt: $\Delta/k_B = 1300$ K , $\ln(g) = 6$ , $G/k_B = 105$ K [117]......	22
<b>Figura 3.9</b> Cicluri de histerezis pentru un sistem cu arhitectură cubică de diferite dimensiuni. Valorile parametrilor utilizați sunt: $J/k_B = 45$ K, $G/k_B = 105$ K, $\Delta/k_B = 1300$ K, $\ln(g) = 6$ . ....	23
<b>Figura 3.10</b> Comportamentul termic pentru un sistem 2D cu 36 molecule având arhitecturi. Parametri utilizați sunt: $\Delta/k_B = 1300$ K, $J/k_B = 15$ K, $G/k_B = 172.7$ K, $L/k_B = 120$ K, $\ln(g) = 6.01$ , $N = 36$ . ....	23
<b>Figura 4.1</b> Reprezentarea schematică a constantei elastice în funcție de stările de spin ale atomilor. ....	24
<b>Figura 4.2.</b> Variația termică a fracției HS, $n_{HS}$ , pentru un sistem SCO 1D pentru a) $N=8$ atomi b) $N=20$ atomi utilizând metoda MFA (cerc), metoda parabolică (triunghi), matricea dinamică (stea). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt: $x=0.2$ , $y=0.2$ , $g=5$ și $\delta=4$ . ....	25
<b>Figura 5.1</b> Dependența fracției HS în funcție de: (a) temperatură la presiune ambiantă și 200K (b) în funcție de presiune la temperatura de 200K. Valorile parametrilor utilizați la simulare sunt: $\Delta/k_B=800$ K, $\Gamma/k_B = 300$ K, $\ln(g) = 7$ și $\delta V=13.2$ Å <sup>3</sup> . ....	27
<b>Figura 5.2</b> Bucle de histerezis termice (stânga) și de presiune (dreapta) înregistrate la diferite presiuni și temperaturi pentru compusul $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]A_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	27
<b>Figura 5.3</b> Diagrama de fază 2D înregistrată pentru $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]A_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	28
<b>Figura 5.4</b> Diagrama de fază 3D (p-T- $n_{HS}$ ) obținută experimental pentru compusul $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]A_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ....	28
<b>Figura 5.5</b> Evoluția termică a reflectanței pentru compusul $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]I_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în stare solidă (stânga) și densitatea optică la $\lambda = 550$ nm (dreapta). ....	29
<b>Figura 5.6</b> Măsurători de scanare calorimetrică diferențială (DSC) pentru $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]I_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în intervalul de temperaturi 265-303 K. ....	29
<b>Figura 5.7</b> Pregătirea eșantionului (stânga), schimbarea culorii sub acțiunea presiunii de diferite valori (dreapta) (25 MPa, 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa și 250 MPa). ....	30
<b>Figura 5.8</b> Principiul de măsurare simultană a temperaturii și a presiunii utilizând materiale SCO cu detecție optică. ....	31

## Introducere

O scurtă definiție a senzorului este: „un senzor este un dispozitiv care primește un stimul și are ca răspuns un semnal electric” [1]. Dacă până acum câțiva ani senzorii erau folosiți pentru a preveni, astăzi senzorii au devenit elemente de bază în sistemele de automatizare și sunt folosiți pentru a controla și preveni situații critice. Există multe sarcini pe care un senzor le poate îndeplini pe parcursul funcționării; cu toate acestea le putem împărți în 4 categorii generale, după cum urmează:

- Monitoriza, controla și regla sistemul în vederea creșterii performanțelor;
- Securitate și avertizare pentru a crește siguranța sistemului și pentru a anticipa eventualele erori;
- Diagnostica și analiza pentru a înțelege funcționarea sistemului și a-l îmbunătăți;
- Interfața și naviga cu scopul de creștere a funcționalității.

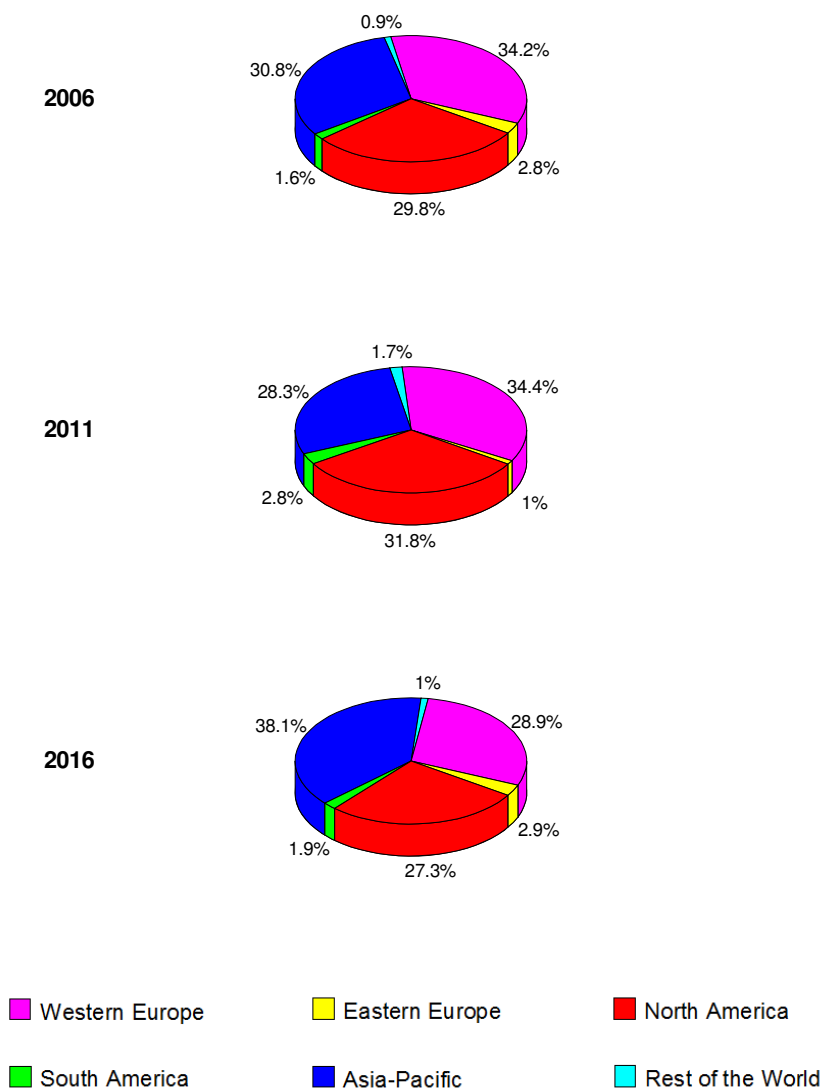
În zilele noastre cele mai utilizate tipuri de senzori sunt: traductoarele, senzorii funcționali și senzorii inteligenți. Senzorii inteligenți diferă de celelalte tipuri de senzori deoarece au în plus condiționări a controlului procesului, o interfață digitală și un sistem de operare.

Astăzi, viața modernă nu poate fi imaginată fără echipamente automatizate. De la telefoane, computere, mașini de spălat rufe până la autovehicule și avioane, toate conțin senzori care ne fac viața mai ușoară și mai sigură. De fapt nu există domeniu industrial care să funcționeze fără măsurare, testare, monitorizare sau automatizare. În toate ramurile industriale senzorii sunt cele mai utilizate echipamente electronice utilizate pentru automatizarea proceselor de producție. Cu ajutorul senzorilor capacitatea de producție se bucură de un mare succes și este în continuă creștere. Acest lucru se datorează și importanței deosebite acordate, în ultimii ani, reducerii consumului energetic, miniaturizării, manipulării ușoare, automatizării și utilizării multiple a tuturor echipamentelor electronice. În această direcție, producătorii de echipamente electronice și multe grupuri de cercetare lucrează pentru a îndeplini aceste obiective. O atenție specială este acordată optimizării și dezvoltării diferitelor tipuri de senzori cu sensibilitate mai mare și caracteristici tehnice superioare, bineînțeles datorită cererii de pe piața electronicelor. În acest domeniu high-tech, Europa și în special Germania, este în poziția de top la nivel mondial, nu numai în ceea ce privește standardul tehnologic, ci și cotele de piață mondiale. O comparație între studiile comerciale [2,3] în ceea ce privește cererea, precum și rezultatele sondajelor efectuate de către Asociația AMA (AMA - Association for Sensors and Measurement) [4] referitor la piața de furnizori, arată că furnizorii europeni acoperă aproximativ 35% din cererea de senzori la nivel mondial privind produsele senzori. Astfel, AMA [5] a estimat la aproximativ 1000 de întreprinderi producătoare de senzori industriali situate în Europa, comparativ cu 3000 de întreprinderi la nivel mondial.

În 2012 INTECHNO CONSULTING într-un raport de 1520 de pagini [6] cu privire la elemente senzor, module de senzori, senzori și sisteme de senzori a raportat o rată anuală de creștere pe piața mondială a pieței senzorilor non-militari de 7,9% între 2006 și 2011, cu o piață la nivel mondial de 81,6 miliarde de euro în 2006 care a crescut la 119,4 miliarde de euro în 2011 și prognozată la 184,1 miliarde de euro în 2016. În acest raport se poate vedea o ușoară scădere a procentului pieței senzorilor reprezentat de Europa (figura 1).

Piața pentru tehnologia senzorilor este foarte neomogenă și foarte greu de segmentat chiar și pentru cei implicați. Cu toate acestea, se simte o schimbare notabilă de pe piața de bunuri de capital pe piața bunurilor de larg consum, cu o importanță tot mai mare asupra

produselor finite. Prin urmare, piața senzorilor în produse finale de consum este, în general, într-un ritm mai rapid de creștere decât produsele de măsurare și tehnologiile de control. Noi aplicații cu rate considerabile de creștere sunt întâlnite în echipamentele de uz casnic, de siguranță și de securitate, echipamente medicale pentru diagnosticare și terapie și în ingineria auto. Cele mai mari rate de creștere sunt înregistrate la senzori de imagine, senzori de accelerație, senzori de presiune, de poziție și senzori de proximitate, precum și în senzori biochimici [7]. Utilizarea pe o scară tot mai largă a acestor senzori a dus la scăderea prețului acestora, facilitând creșterea producției de senzori. Un grafic al evoluției pieței senzorilor din ultimii 10 ani este reprezentat în figura 2. Se poate observa că piața senzorilor a crescut în medie cu 6,3% în fiecare an cu o scădere semnificativă în perioada 2008-2009.



**Figura 1** Repartizarea pe regiuni a pieței senzorilor non-militari [6].

Portalul *SensorsPortal* a publicat o estimare a evoluției pieței senzorilor pentru următorii 5 ani [8]. Astfel, piața mondială a senzorilor este de așteptat să crească la 95,3 miliarde de dolari în 2015 și până la 154,4 miliarde de dolari până în 2020 cu o rată anuală de creștere de 10,1% pe o perioadă de 5 ani, 2015-2020. Rata de creștere a senzorilor de imagine, flux și nivel se așteaptă să crească cu 11,7% în următorii 5 ani și să ajungă de la 25,6 miliarde de dolari în 2014 la 28,9 miliarde de dolari în 2015 și la aproape 50,2 miliarde de dolari în



2020. Biosenzorii și senzorii chimici reprezintă și ei un segment important pe piața senzorilor așteptându-se să crească în 2015 la 19 miliarde de dolari. Cu o rată de creștere de 11,5%, analiștii estimează ca acest segment să crească la aproape 32,8 miliarde de dolari în 2020. Piața senzorilor inteligenți se așteaptă să crească până la 10,46 miliarde de dolari în 2020 cu o rată de creștere de 36,25% din 2014 până în 2020. Piața senzorilor din USA, cu rată de creștere de 30%, se așteaptă să crească în 2018 la 438 milioane de dolari. Un rol important în menținerea stabilității acestui segment de activitate este reinvestirea, de către industrie, a 10% din profit în cercetare, inovare și dezvoltare.

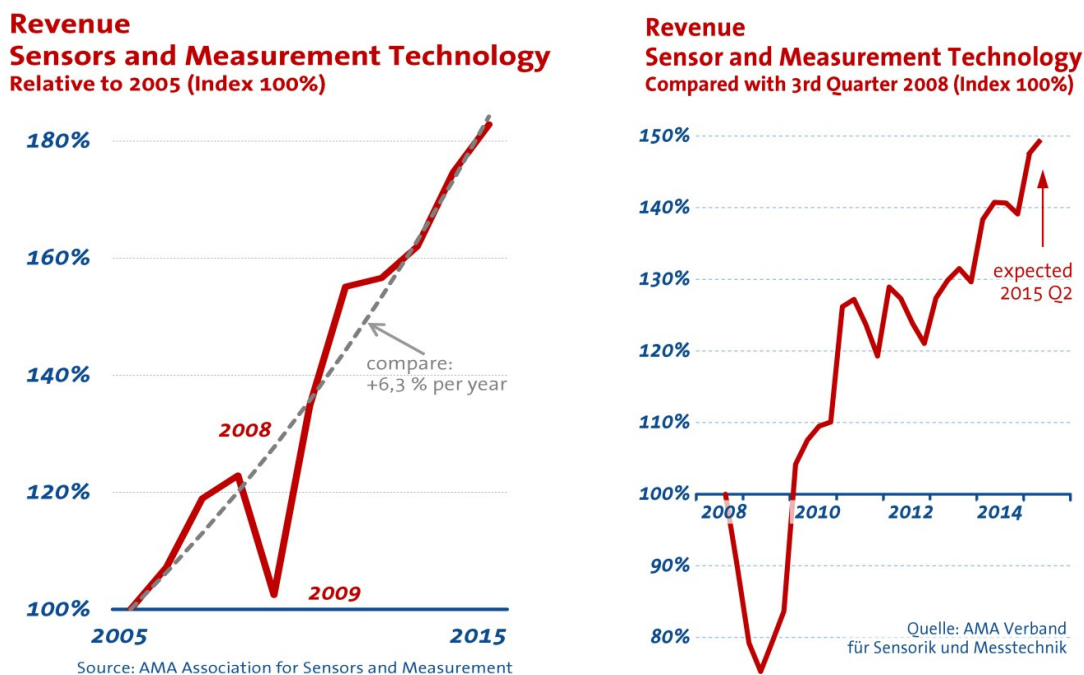


Figure 2 Evoluția pieței senzorilor [9]

În funcție de criteriile selectate, clasificarea senzorilor începe de la senzori foarte simpli până la senzori foarte complecși. Astfel, în funcție de erorile de măsurare, senzorii se clasifică după deviație și rezoluție. Alte criterii de clasificare a senzorilor sunt clasificarea senzorilor după specificații (preț, dimensiuni, greutate, stabilitate, liniaritate, rezoluție, semnal de ieșire,...), material (organic, anorganic, conductor, izolator,...), fenomenul de conversie (termoelectric, piezoelectric, fotoelectric, fotomagnetice, magnetoelectric, termooptic, fotoelastic, electroelastic, chimic, biologic,...), domeniul de aplicare (agricultură, construcții, automobile, militari, marină,...), stimuli (acustici, biologici, chimici, electrici, magnetici, optici, mecanici, termici, piezo,...).

O categorie importantă de senzori sunt senzorii de temperatură. Acești senzori variază de la foarte simpli, termostatici ON/OFF utilizați în dispozitive domestice (ex. sisteme de încălzire a apei), până la senzori semiconductori cu o sensibilitate ridicată utilizați în procese complexe (ex. controlul cuptoarelor de plante). Acești senzori se pot clasifica în două tipuri de bază:

- senzori care au nevoie de contact cu obiectul a cărui temperatură se dorește să se monitorizeze și se numesc senzori de temperatură cu contact. Aceștia folosesc conducția pentru a monitoriza schimbările de temperatură;

- senzori care utilizează convecția și radiația pentru a monitoriza schimbarea temperaturii și sunt numiți senzori non-contact.

La rândul lor, aceste două tipuri de senzori pot fi subdivizate în altele șapte tipuri de bază de senzori de temperatură: termocuple, senzori de temperatură rezistivi (RTDs - resistance temperature detectors, termistori), infraroșu, bimetalici, senzori cu lichid dilatator, senzori care își schimbă starea moleculară și diode cu siliciu.

Datorită simplității lui, senzorul de temperatură de tip termocuplu este cel mai comun senzor de temperatură utilizat în industrie. Ușor de utilizat, cu un răspuns rapid la schimbarea temperaturii, dimensiuni mici, stabilitate [10-12] și cu un domeniu de temperatură cuprins între  $-2000^{\circ}\text{C}$  până la  $+26000^{\circ}\text{C}$ , termocuplu este format din două joncțiuni de metale diferite unite la un capăt. Principiul de funcționare al termocuplului se bazează pe efectul termoelectric direct (efectul Seebeck). Acesta constă în apariția unei tensiuni termoelectromotoare într-un circuit închis format din doi semiconductori diferiți atunci când contactele sunt menținute la temperaturi diferite.

Senzorii de temperatură rezistivi sunt cei mai potriviți pentru obținerea de măsurători de temperatură precise și repetabile. RTDs sunt fabricate din metale a căror rezistență crește odată cu creșterea temperaturii. Această rezistență este direct proporțională cu lungimea firului de metal și invers proporțională cu aria secțiunii transversale și crește linear cu temperatura. Fabricate din materiale cu puritate ridicată (platină, cupru, nichel), RTD-urile sunt senzori de temperatură preciși și cu un răspuns foarte rapid [13]. Domeniul de temperatură de operare a RTD-urilor este cuprins între  $-2000^{\circ}\text{C}$  până la  $+6000^{\circ}\text{C}$ .

Cu același mod de operare cu al RTD-urilor, termistoarele sunt senzori de temperatură rezistivi fabricați din materiale semiconductoare solide [14] având coeficientul de temperatură pozitiv sau negativ. Cele mai utilizate termistoare au un coeficient de temperatură negativ (NTC) ceea ce înseamnă că valoarea rezistenței scade cu creșterea temperaturii. Comparativ cu RTD-urile și termocuplele, termistorii sunt mai fragili în construcție și necesită o atenție mai mare la instalare pentru a preveni strivirea.

În dispozitivele bimetalice, două metale cu proprietăți termice diferite sunt lipite spate în spate. Când este încălzit, o parte a benzii bimetalice se va deforma mai mult decât cealaltă. Principalul avantaj al dispozitivelor bimetalice este portabilitatea. De asemenea, un alt avantaj este independența față de o sursă de alimentare. Ca dezavantaj, dispozitivele bimetalice nu sunt, de obicei, la fel de precise ca și dispozitivele electrice. Aceste dispozitive sunt folosite în aplicații „ON/OFF” sau „OFF/ON”.

Special creați pentru utilizarea lor în domenii de temperatură criogenice, senzorii cu siliciu au o bună conductivitate și liniaritate în această regiune a temperaturii. Cu o robustețe crescută senzorii cu siliciu sunt proiectați pentru măsurători repetabile cu o bună acuratețe în domenii de temperatură cuprinse între  $1,4\text{K}$  și  $500\text{K}$  [15]. Acest tip de senzori nu este indicat a fi folosit în câmpuri magnetice ridicate sau în medii de radiație [16].

O altă categorie importantă de senzori sunt senzorii de presiune. Un senzor de presiune poate genera o ieșire analogică proporțională cu presiunea la care se află sau are o ieșire de comutare (switching output) care operează la o presiune prestabilită. Senzorii de presiune, în funcție de domeniul de activitate se clasifică astfel: senzori pentru vacuum, senzori pentru presiuni medii ( $102\text{ Pa}$  -  $108\text{ Pa}$ ) și senzori pentru presiuni înalte ( $>108\text{ Pa}$ ) [17]. Pentru măsurarea presiunilor înalte se utilizează următoarele tipuri de conversii: efectul piezoelectric și oscilator electromecanic. Senzorii care utilizează principiul piezoelectric au avantajul de a fi robuști, dinamici și cu un timp de răspuns de domeniul milisecundelor. Stabilitate și precizie ridicată prezintă senzorii care folosesc principiul oscilator electromecanic însă necesită corecții numerice ceea ce implică utilizarea unui microprocesor.

Probleme majore apar atunci când se dorește măsurarea temperaturilor criogenice sau foarte ridicate la presiuni foarte înalte. Aceste probleme apar datorită modificărilor proprietăților materialelor utilizate la etanșarea sistemelor. Utilizarea senzorilor care necesită scoaterea firelor de alimentare și/sau de răspuns din interiorul sistemului îngreunează procesul de etanșare a sistemului și crește costul de producție. Măsurarea temperaturii și a presiunii în spații cu pericol de explozie este de asemenea o problemă. O soluție a acestor probleme ar fi utilizarea senzorilor cu detecție optică. Astfel dispar problemele de etanșare a firelor și necesitatea de a introduce fire aflate sub tensiune în medii explozive.

Miniaturizarea și scăderea energiei consumate sunt alte cerințe impuse de piața de consum. Toate aceste cerințe pot fi rezolvate doar prin dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți fizice mult îmbunătățite. Materialele cu tranziție de spin (ST), datorită proprietăților fizice diferite dintre cele două stări cum ar fi culori diferite, volum diferit, conductivitate electrică diferită, au captat atenția multor grupuri de cercetare și a marilor companii care își reinvestesc o parte din profit în cercetare. Interesul asupra acestor materiale este datorită domeniilor în care pot fi utilizate cum ar fi senzori de temperatură și/sau presiune, memorii, micro switch-uri, afișaj.

Scopul acestei teze este acela de a oferi o nouă perspectivă asupra fenomenului tranziție de spin atât din punct de vedere teoretic cât și experimental. Astfel, în prima secțiune a **Capitolului 1** este prezentată o scurtă introducere în domeniul materialelor cu tranziție de spin (SCO) și principalii factori perturbatori care induc tranziția. În a doua parte a acestui capitol sunt prezentate principalele modele și tehnici utilizate în caracterizarea comportamentelor acestor materiale interesante.

În **Capitolul 2** sunt descrise comportamentele unor compuși SCO și proprietățile optice ale acestora în cele două stări, HS și LS. Luând în considerare culorile diferite în cele două stări, în a doua parte a acestui capitol sunt prezentate noi tipuri de senzori care implică compuși SCO. Pentru a înțelege modul în care comportamentul poate fi influențat de factorii perturbatori externi, arhitectură sau interacțiuni interne, în **Capitolul 3**, folosind modelul Ising-like [18-20] este prezentat un studiu teoretic cu privire la acești factori principali care determină evoluția comportamentului materialelor SCO. De asemenea, în aceste capitole, influența interacțiunilor de rază scurtă și de rază lungă, împreună cu efectul de arhitectură sunt studiate. Pentru a ține cont de interacțiunile moleculelor de margine cu mediul lor înconjurător a fost introdus un nou termen în Hamiltonianul sistemului și au fost efectuate simulări pentru a investiga influența temperaturii și a presiunii.

În **Capitolul 4**, utilizând modelul cuplaj atom-fonon este prezentată o analiză teoretică a unui sistem de molecule de tip lanț folosind o aproximare parabolică. Este bine cunoscut faptul că, în afară de cooperativitatea sistemului care influențează comportamentul histeretic a compușilor SCO, dimensiunea sistemului joacă de asemenea un rol determinant. Proprietățile sistemului sunt analizate cu ajutorul unui algoritm parabolic propus ca o nouă metodă pentru a se ține seama de contribuția fononului. În baza calculelor exacte, această metodă este mai realistă și mai eficientă decât metoda aproximării câmpului mediu.

Pentru a evidenția influența temperaturii și presiunii asupra comportamentului SCO, în **Capitolul 5** este prezentată o analiză experimentală a compușilor  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  și  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Dacă pentru primul compus a fost folosită o celulă de presiune cu gaz pentru a ilustra comportamentul termic la presiuni diferite, pentru al doilea compus, un dispozitiv micro-mecanic a fost utilizat pentru a analiza influența presiunii. Studiul experimental este însoțit de un studiu teoretic în cadrul modelului Ising-like care ne permite să prezicem regiunea de bistabilitate a acestor doi compuși SCO. În finalul acestui capitol este propus un nou tip de senzor care implică doi compuși SCO. Acest tip de senzor poate indica simultan atât temperatura cât și presiunea la care se află. Este foarte important de menționat

faptul că pentru fabricarea acestui tip de senzor sunt necesare două materiale SCO diferite care prezintă tranziții graduale și fără histerezis.

# 1 Stadiul actual al materialelor cu tranziție de spin

## 1.1 Introducere

Creșterea pieței senzorilor a fost o consecință a dezvoltării continue de noi echipamente și dispozitive care să satisfacă cerințele tot mai drastice ale utilizatorului final. De la miniaturizare, multifuncționare, consum scăzut de energie până la aplicații care necesită putere mare de calcul sunt doar câteva criterii pe care utilizatorul le are în vedere atunci când achiziționează produsul dorit. Reducerea dimensiunilor componentelor electronice a dus la majorarea costurilor de producție datorate echipamentelor costisitoare utilizate în producția componentelor. Acesta este unul din motivele pentru care, în ultimii ani, miniaturizarea componentelor electronice a ajuns la limita economică datorită costurilor de producție. Acestuia i se adaugă limitarea miniaturizării componentelor datorate fenomenelor fizice ale materialului care apar atunci când se ajunge la dimensiunea minimă critică. Dezvoltarea tehnologică continuă a determinat multe grupuri de cercetare, fizicieni, chimiști și ingineri electroniști, dar și multe companii, să dezvolte noi materiale cu proprietăți fizice mult superioare și care să poată fi controlate la nivel molecular [21-24]. Implementarea acestor materiale în dispozitive atât la nivel microscopic dar și consistând dintr-o singură moleculă se poate face numai după o înțelegere excelentă a proprietăților fizice și chimice ale materialului. Utilizarea acestor materiale în fabricarea componentelor electronice ar duce la micșorarea dimensiunilor componentelor cu câteva ordine de mărime.

În acest context, în ultimii ani, chimiștii au dezvoltat tehnici noi de sintetizare de compuși moleculari cu proprietăți unice. O categorie importantă este reprezentată de compușii cu tranziție de spin care au atras atenția multor grupuri de cercetare datorită potențialelor aplicații în care pot fi folosiți [22,25-29]. Observat pentru prima dată la începutul anilor '30 de către L. Cambi și L. Szegő în timp ce studiau susceptibilitatea magnetică în funcție de temperatură a compușilor conținând Fe(III) ( $3d^5$ ) [30], fenomenul de tranziție de spin (ST) a fost descoperit și la alți compuși care conțineau metale cu configurația electronică  $3d^4-3d^7$ , cum ar fi: Fe(II) [31-33], Co(II) ( $3d^7$ ) [34-37], Co(III) ( $3d^6$ ) [38-40], Mn(II) ( $3d^4$ ) [41,42], Mn(III) ( $3d^5$ ) [43-46], Cr(II) ( $3d^4$ ) [47-49]. Aceste materiale au particularitatea specială de a tranzita între două stări magnetice stabile, starea diamagnetică low spin (LS) și starea paramagnetică (HS). Cele două stări sunt caracterizate de proprietăți fizice diferite ca de exemplu: culori diferite, volume diferite, conductivitate electrică diferită [22,50,51].

Cel mai studiat compus cu tranziție de spin de până acum are ca ion central ionul de Fe(II) într-o configurație octaedrică. Cei șase electroni ai ionului de Fe(II) sunt împărțiți în două subseturi [52,53]. Un set este format din orbitalii  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) iar al doilea set este format din ceilalți doi orbitali  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) cu o energie mai mare decât energia orbitalilor  $t_{2g}$  (figura 1.1). În funcție de valoarea intensității câmpului cristalin reprezentată de diferența de energie dintre nivelele  $t_{2g}$  și  $e_g$ , notată cu  $\delta$  ( $10Dq$ ) și valoarea energiei de împerechere dintre electroni,  $\Pi$ , cei șase electroni pot ocupa cele două grupe de orbitali în mod diferit, distingându-se trei cazuri. Dacă valoarea câmpului de ligand,  $\delta$ , este mai mare decât valoarea energiei de împerechere dintre electroni,  $\Pi$ ,  $\delta < \Pi$ , violând legea lui Hund, electronii vor ocupa orbitalii cu energia cea mai mică,  $t_{2g}$ . În acest caz suma spinilor este minimă ( $S=0$ ), iar compusul se va afla în starea LS. În cel de-al doilea caz, când  $\delta > \Pi$ , respectând legea lui Hund, electronii vor ocupa un număr de orbitali cât mai mare posibil, iar suma spinilor va fi maxima ( $S=2$ ), compusul aflându-se în starea HS (figura 1.2). Tranziția de la o stare la alta este caracterizată și de o modificare a volumului moleculei, volumul moleculei în starea HS fiind mai mare decât cel în starea LS. Fenomenul tranziție de spin reprezentată de trecerea compusului de la o stare de spin la alta se produce atunci când valorile celor două energii sunt aproximativ egale,  $\delta \approx \Pi$ .

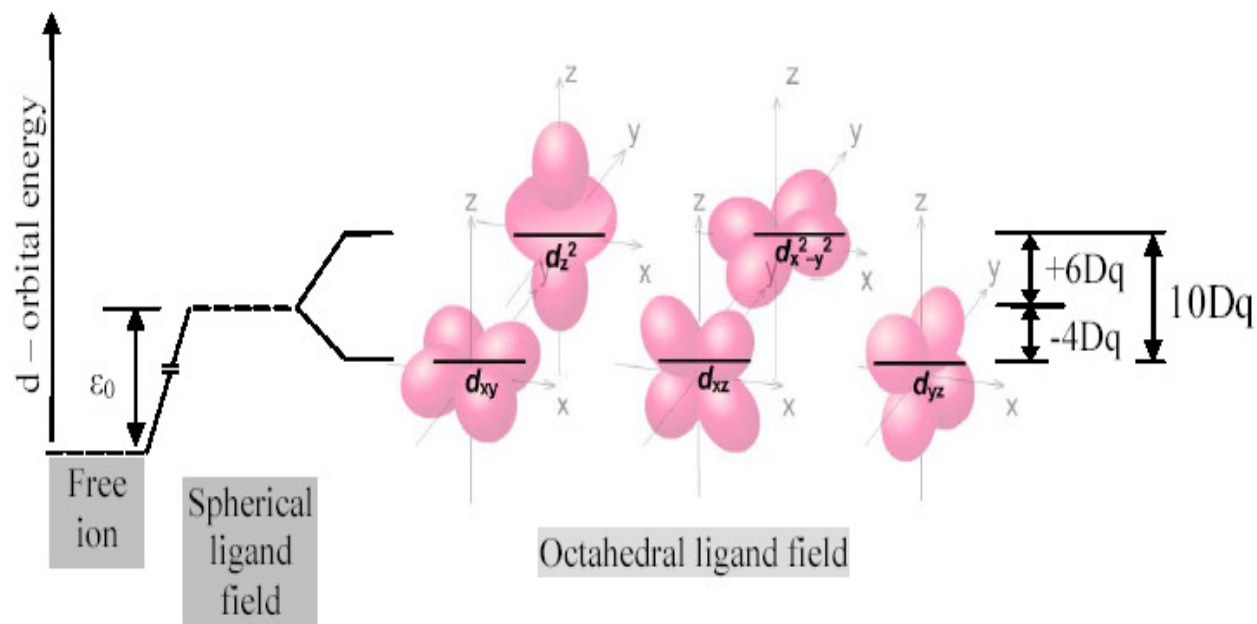


Figura 1.1 Reprezentarea celor cinci orbitali 3d.

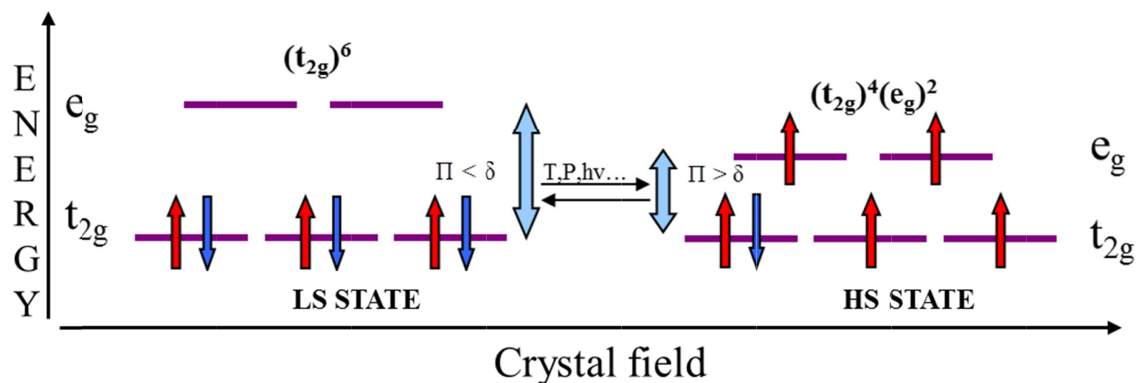
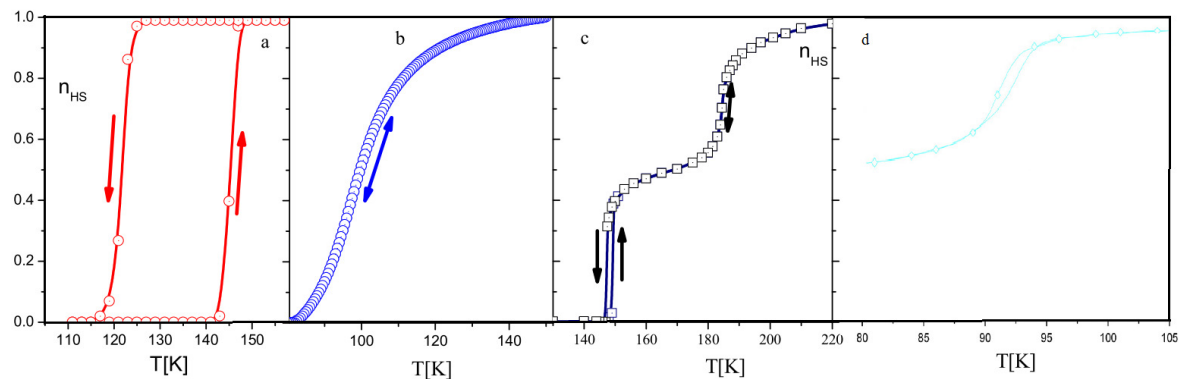


Figura 1.2 Diagrama electronică a stărilor HS și LS pentru ionul de Fe(II) într-un câmp de ligand octaedric.

Astfel, sub acțiunea unor factori perturbatori externi (variația temperaturii, variația presiunii, aplicarea unui câmp magnetic sau electric [22,54-56], iradierea cu un fascicul luminos), tranziția se face între starea diamagnetică LS și starea paramagnetică HS sau viceversa, însoțită de modificări importante în ceea ce privește culoarea, volumul, starea magnetică, conductivitatea electrică. Aceste modificări ale parametrilor fizici pot fi determinate utilizând diferite tehnici de caracterizare, cele mai importante fiind: măsurarea susceptibilității magnetice [33,57,58], spectroscopie Mossbauer [59], difracție X-Ray [60-62], spectroscopie în infraroșu și UV-vis [63,64], spectroscopie Raman [65], calorimetrie [66-68], reflectanță [27,69-71], elipsometrie [72,73] și microscopie optică [74].

## 1.2 Tranziția de spin indusă de temperatură

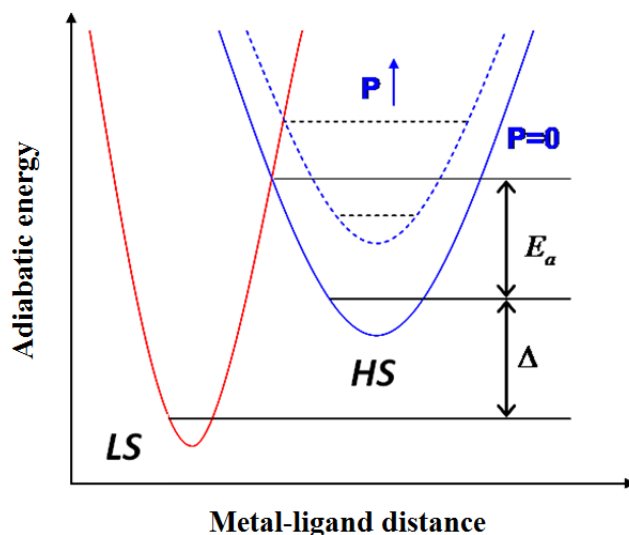
Unul dintre cei mai utilizați factori perturbatori pentru a induce tranziția dintr-o stare în alta este temperatura. În funcție de tipul și intensitatea interacțiunilor dintre molecule, compușii cu tranziție de spin pot prezenta diferite comportamente magnetice cu variația temperaturii (figura 1.3): tranziție graduală sau abruptă [75], în două [76-80] sau mai multe trepte [81-83], complete sau incomplete [68,84], cu sau fără histerezis.



**Figura 1.3** Diferite tipuri de tranziții induse de temperatură: a) cu histerezis, b) graduală, c) în două etape, d) incompletă [84,85]

## 1.3 Tranziția de spin indusă de presiune

Al doilea principal factor care induce tranziția este modificarea presiunii. Din figura 1.4 se poate observa că prin creșterea presiunii distanța metal-ligand scade ducând la creșterea energiei câmpului de ligand,  $\Delta$ , și la scăderea energiei de activare,  $E_a$ . Tranziția din starea HS în starea LS are loc atunci când energia câmpului de ligand devine mai mare decât energia de împerechere dintre electroni. Prin aplicarea unei presiuni volumul moleculei se micșorează prin creșterea presiunii aplicate și se va favoriza starea LS.



**Figura 1.4** Influența presiunii, reprezentare schematică.

## 1.4 Modele și metode

În paralel cu investigările importante efectuate pe CTS, necesitatea de a descrie și înțelege fenomenele și procesele ce apar sub acțiunea a diferiți stimuli externi a dus la dezvoltarea de modele și tehnici teoretice de simulare a comportamentului CTS [86]. Propus

la începutul anilor '70 [18,87] de către Wajnflasz și Pick este primul model care introduce noțiunea de interacțiune moleculară. Acest model este capabil să simuleze din punct de vedere calitativ tranziția de spin. Ei au introdus un spin fictiv ( $\sigma=1$  (HS) and  $\sigma=-1$  (LS)) pentru a descrie cele două stări și un parametru  $J$  care reprezintă interacțiunile de rază scurtă dintre molecule. Rezolvarea Hamiltonianului total a fost făcută în aproximația câmpului mediu luând în considerare doar interacțiunile dintre moleculele învecinate de prim ordin. Interacțiunile intermoleculare nu sunt luate în considerare în acest model.

În 1972, Bari și Sivardiere [88] au continuat studiul punând în evidență anumite aspecte fizice care au fost ignorate de către modelul lui Wajnflasz, cum ar fi dependența temperaturii de intensitatea interacțiunilor. Cu toate acestea, cele doua modele au dezavantajul că entropia sistemului influențată de cele două stări (HS și LS) nu prezintă variații în apropierea punctului de tranziție ceea ce reprezintă o importantă problemă [89].

Un alt model care a fost propus pentru a descrie influența presiunii asupra fenomenului tranziție de spin este modelul Slichter și Drichamer în 1972 [90]. Acest model este primul care a luat în considerare interacțiunile intermoleculare și care, de-a lungul anilor, a fost baza altor modele propuse cu scopul de a specifica originea interacțiunilor (modelul cuplaj atom-fonon, modelul mecano-elastic). Un alt aspect important este acela că acest model presupune un sistem de molecule repartizate aleatoriu, fiecare moleculă având starea de spin independentă de starea moleculei vecine cu care interacționează. Aplicând acest model și luând în considerare intensitatea interacțiunilor reprezentată de termenul  $\Gamma$ , autorii au obținut atât tranziții graduale cât și tranziții discontinue cu sau fără histerezis.

Modelul propus de Sorai și Seki [91] în anul 1974 consideră că moleculele aflate în aceeași stare de spin sunt organizate în domenii independente. Dimensiunea critică a domeniului se poate calcula utilizând măsurători calorimetrice. Acest model are dezavantajul că nu poate reproduce tranziții cu histerezis.

#### 1.4.1 Modelul Ising-like

Acest model are drept scop de a oferi o reprezentare într-o manieră simplă a stărilor moleculare și a interacțiunilor intermoleculare. Pornind de la modelul Wajnflasz și Pick, modelul de tip Ising este adaptat ca un model cu două nivele de degenerescență diferite, fiecare nivel corespunzând unei configurații electronice date. Dacă considerăm că moleculele nu interacționează între ele atunci hamiltonianul de tip Ising a unui sistem cu două stări, HS și LS, este dat de expresia:

$$H = \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1.1)$$

unde  $\Delta$  este diferența de energie dintre cele două stări,  $N$  reprezintă numărul de molecule din care este compus sistemul,  $k_B$  este constanta lui Boltzmann,  $T$  este temperatura la care se află sistemul, iar  $\sigma_i$  este un operator fictiv asociat fiecărei molecule și poate lua valoarea +1 atunci când molecula se află în starea HS și -1 atunci când molecula se află în starea LS.  $g = g_{HS} / g_{LS}$  reprezintă raportul degenerescențelor celor două stări.

Fracția de spin corespunzătoare stării HS este dată de relația:

$$n_{HS} = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} \quad (1.2)$$

Temperatura de echilibru a sistemului pentru care  $n_{HS} = n_{LS} = 1/2$  corespunzătoare unui câmp efectiv nul este dată de relația:



$$T_{1/2} = \frac{\Delta}{k_B \ln g} \quad (1.3)$$

Pentru un sistem format din  $N$  molecule care interacționează între ele, intensitatea interacțiunilor fiind reprezentată de valoarea parametrului  $J$ , Hamiltonianul sistemului are expresia:

$$H = \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (1.4)$$

Folosind acest model Bousseksou et al. [19] au reprodus tranziția în două etape luând în considerare două rețele moleculare cuplate anti-feromagnetic, iar câțiva ani mai târziu a luat în considerare și efectul vibrațiilor intramoleculare [92]. În 1999 Linares et al. [20] au reprodus pentru prima dată tranziția cu histerezis pentru un sistem 1D luând în considerare un nou tip de interacțiuni, și anume interacțiuni de rază lungă. Luând în considerare și interacțiunile de rază lungă, Hamiltonianul sistemului poate fi scris:

$$H = \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - G \langle \sigma \rangle \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (1.5)$$

#### 1.4.2 Modelul cuplaj atom-fonon

Introdus în 2001 de către Nasser [93] acest model își propune să ofere o explicație cu privire la originea fizică a interacțiunilor intermoleculare într-un sistem 1D. În acest model moleculele sunt modelate ca și atomi interconectați între ei printr-un resort cu o constantă elastică ce depinde de starea electronică a moleculelor. Forța cu care interacționează doi atomi vecini,  $i$  și  $j$ , are constanta elastică  $k_{ij}$  și este egală cu:

- ✓  $C_{LL} = \lambda$ , dacă atomii sunt în starea LS;
- ✓  $C_{HH} = \nu$ , dacă atomii sunt în starea HS;
- ✓  $C_{HL} = \mu$ , dacă un atom se află în starea LS, iar celălalt în starea HS.

unde  $\lambda > \mu > \nu$ .

#### Metodele Monte Carlo

Simularea proceselor fizice este o provocare pentru oamenii de știință încercând să înțeleagă fenomenele fizice care au loc în interiorul materialelor. Astfel, pe lângă unele metode analitice care pot rezolva exact sistemele finite sau infinite au fost dezvoltate și alte metode numerice. Metodele Monte Carlo sunt cele mai utilizate metode de către cercetători pentru a modela sisteme probabilistice sau stocastice ale căror soluții analitice sunt prea complicate sau imposibil de determinat. În ceea ce privește materialele SCO, metodele Monte Carlo sunt utilizate în combinație cu anumite modele, cum ar fi: modelul Ising-like, modelul cuplaj atom-fonon (APC) sau modelul mecano-elastic. Toate aceste modele sunt folosite de cercetători pentru a simula comportamentul materialelor SCO atunci când acestea sunt perturbate de stimuli externi, cum ar fi: variația temperaturii și/sau a presiunii, iradierea cu un fascicul luminos, aplicarea unui câmp magnetic sau electric.

#### 1.4.3 Monte Carlo Metropolis

Această metodă, introdusă de Metropolis [94], a fost inițial propusă pentru cazul specific al unui ansamblu canonic, dar a fost adoptată în alte domenii. Algoritmul Metropolis constă în următoarea descriere: un sistem cu o configurație  $C_i$  a operatorilor de spin și cu energia  $E_i$  este deplasată în configurația  $C_{i+1}$  cu energie  $E_{i+1}$  prin schimbarea unui operator de spin,  $k$ , de la  $\sigma_k$  valoarea sa inițială la  $-\sigma_k$  numai în cazul în care sunt îndeplinite următoarele

condiții: (i) energia noii configurații este mai mică decât cea anterioară sau (ii) în cazul opus, un număr aleatoriu,  $R$ , este generat în intervalul  $[0,1]$ ; în cazul în care probabilitatea de a trece de la configurația  $C_i$  la configurația  $C_{i+1}$ ,  $P = e^{-(E_{i+1}-E_i)/k_B T}$ , este mai mică decât valoarea lui  $R$ , noua configurație este acceptată. În caz contrar, noua configurație este refuzată și se aplică aceiași pași de la configurația  $C_i$ . Această nouă configurație va fi acceptată sau nu, în funcție de îndeplinirea condițiilor specificate mai sus.

Această metodă a fost utilizată de-a lungul anilor în combinație cu modelele principale, care sunt folosite pentru a descrie comportamentul tranziției de spin [95-97].

#### 1.4.4 Monte Carlo entropic sampling

Metoda Monte Carlo Entropic Sampling poate fi utilizată atunci când Hamiltonianul sistemului nu poate fi rezolvat exact sau utilizând metoda matricei de transfer sau atunci când metoda aproximării câmpului mediu nu este suficientă. Această metodă este utilizată în combinație cu modelul Ising-like pentru a obține tabelul variabilelor macroscopice  $m$ ,  $s$ , și densitatea lor  $d(m,s)$  definite astfel:

$$m = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad si \quad s = \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (1.6)$$

Principiul MCES, descris de Shteto et al. [98,99] este următorul: pentru a se obține o distribuție  $P$  dorită este necesar să se introducă o distribuție adecvată în ecuația detaliată a echilibrului:

$$P_i W(i \rightarrow j) = P_j W(j \rightarrow i) \quad (1.7)$$

Astfel, magnetizația medie a sistemului poate fi scrisă astfel:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_{i=1, NL} \frac{m_i}{N} d(m_i, s_i) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (-h_f m_i - J s_i)\right)}{\sum_{i=1, NL} d(m_i, s_i) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (-h_f m_i - J s_i)\right)} \quad (1.8)$$

unde  $NL$  este numărul de configurații distincte ale stărilor  $\langle m, s \rangle$  și  $d(m, s)$  este numărul de configurații pentru un set de valori.

## 2 Aplicații ale materialelor SCO

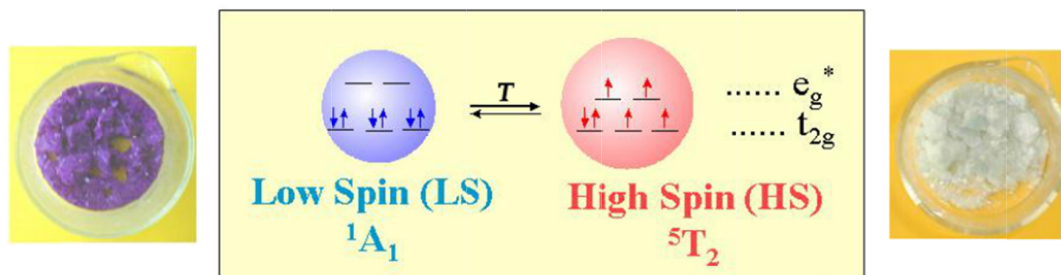
### 2.1 Introducere

Variația temperaturii și a presiunii sunt cele mai utilizate metode de a induce tranziția. În acest capitol sunt prezentate comportamentele câtorva compuși cu tranziție de spin și culorile lor în cele două stări, HS și LS. De asemenea sunt prezentate potențiale aplicații ale acestor materiale ca și senzori.

Efectul temperaturii și al presiunii a fost îndelung studiat atât din punct de vedere experimental cât și din punct de vedere teoretic. Pentru studierea simultană a evoluției comportamentului compușilor SCO, din punct de vedere experimental, se folosește o celulă de presiune care este conectată la o instalație de înaltă presiune. Datorită schimbării culorii la variația temperaturii și/sau a presiunii fac din aceste materiale bune candidate la implementarea lor ca și senzori de presiune și temperatură.

### 2.2 Senzori de temperatură

De-a lungul anilor au fost raportate materiale SCO care prezintă un contrast puternic al culorii dintre cele două stări între care tranzită materialul (Figura 2.1). Astfel au fost raportate diferite comportamente ale compușilor cu tranziție de spin sub acțiunea variației temperaturii și/sau a presiunii.

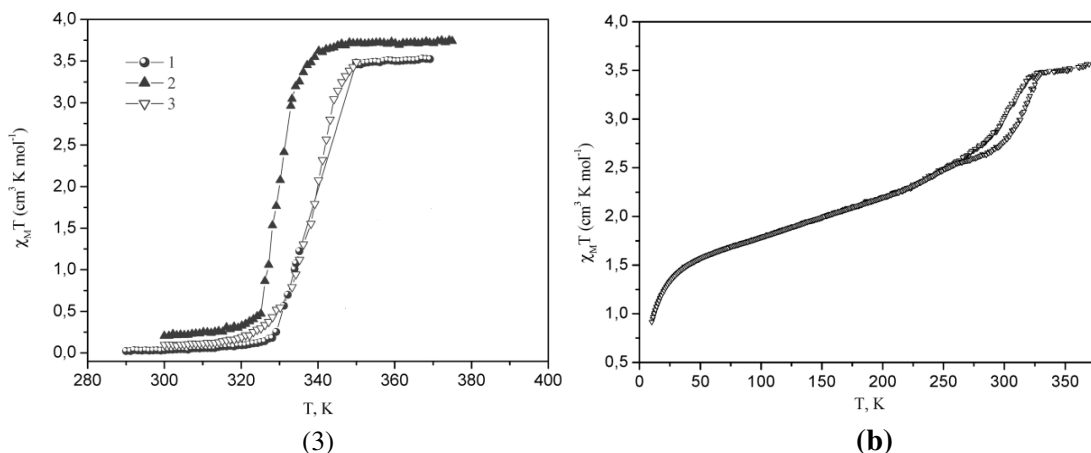


**Figura 2.1** Schimbarea culorii și distribuția electronilor în cele două stări a ionului de Fe(II) [100].

Aceste materiale au stârnit interesul multor grupuri de cercetare. Astfel, în 2006 Seregyuk et al. [101] au raportat un compus în stare lichidă care prezintă un contrast puternic între cele două stări (Figura 2.2). Ei au mai arătat cum prin deshidratarea compusului tranziția se produce mult mai graduală și liniară (Figura 2.3).

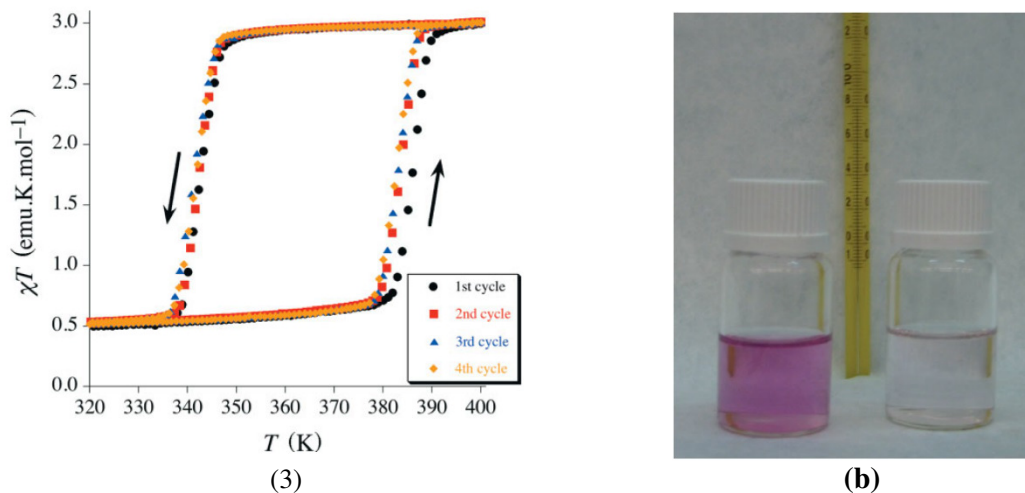


**Figura 2.2** Schimbarea culorii compusului în stare lichidă  $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [101].



**Figura 2.3** Variația termică a proprietăților magnetice ale compușilor (a)  $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pentru cazurile 1 –  $n=8$ , 2 –  $n=10$  și 3 –  $n=12$ ) și (b)  $[\text{Fe}(\text{C}_n\text{-trz})_3](4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 - n=12$  [101].

Un alt compus în stare lichidă prezentând un contrast puternic al culorii între cele două stări a fost sintetizat de Coronado et al. [102]. Acest compus are marele avantaj de a prezenta stabilitate în timp (Figura 2.4a). Ciclurile de tranziție din Figura 2.4a au fost obținute pe particule cu diametrul de aproximativ 10 nm a compusului  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , particule obținute utilizând tehnica „micelle technique”.



**Figura 2.4** (a) Cicluri de tranziție pentru compusul  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ ; (b) Culorile la temperatura camerei în starea LS (stânga) și în starea HS (dreapta).

În Figura 2.5a este prezentat un experiment unde un fir de aur ( $L = 80\mu\text{m}$ ,  $l = 1\mu\text{m}$ ,  $h = 5\text{ nm}$ ) acoperit de un strat subțire a compusului  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hptrz})_3](\text{Ots})_2$  dopat cu Rhodamine 110 este încălzit prin efect Joule [103]. Distribuția temperaturii de-a lungul firului de aur este prezentată în Figura 2.5 c. Variația temperaturii este o consecință a schimbării intensității luminescente. Prin creșterea temperaturii starea de spin a compusului ce acoperă firul se schimbă local din LS în HS determinând o creștere a intensității luminescente.

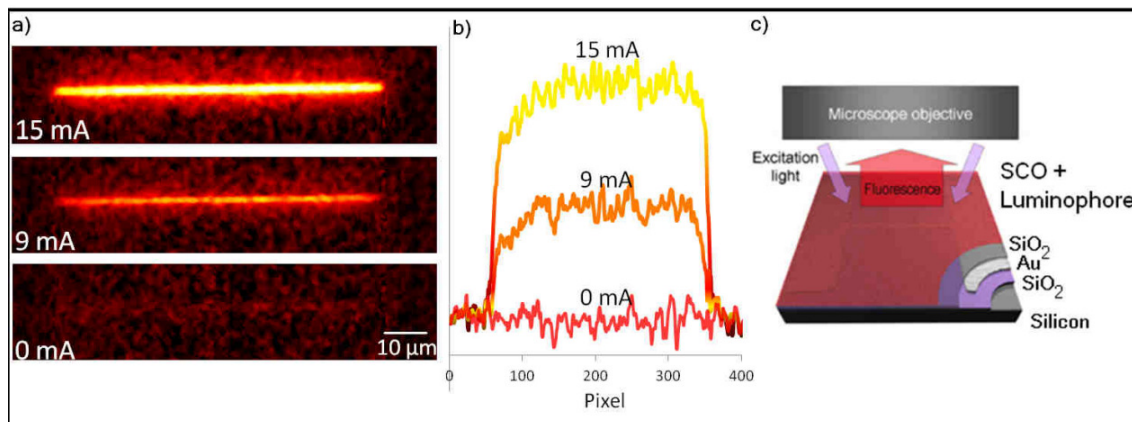


Figura 2.5 Exemplu de senzor utilizând compuși SCO [103]

### 2.3 Senzori de presiune

În Figura 2.6 este prezentat efectul presiunii asupra unui compus cu tranziție de spin. Este bine cunoscut faptul că volumul moleculei în starea LS este mai mic decât în starea HS. Așadar aplicarea unei presiuni externe favorizează starea LS. Prin aplicarea unei presiuni externe energia gap crește deoarece scade distanța metal-ligand, iar energia de activare  $E_a$  scade.  $\Delta V$  este diferența de volum a moleculei dintre cele două stări, iar  $p$  este presiunea aplicată.

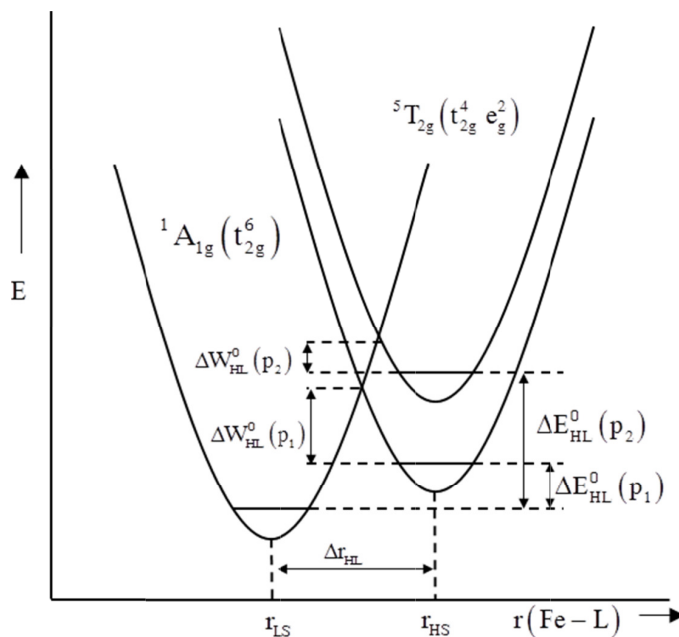


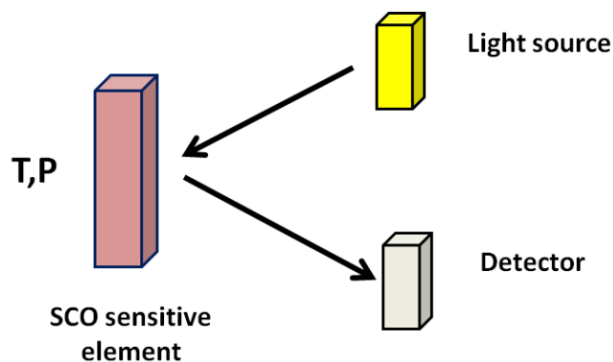
Figura 2.6 Reprezentarea schematică a influenței presiunii [104].

Așa cum am menționat anterior, dependența presiunii a energiei gap este dată de relația:

$$\Delta(T, p) = \Delta(T, p=0) + p\Delta V \quad (2.1)$$

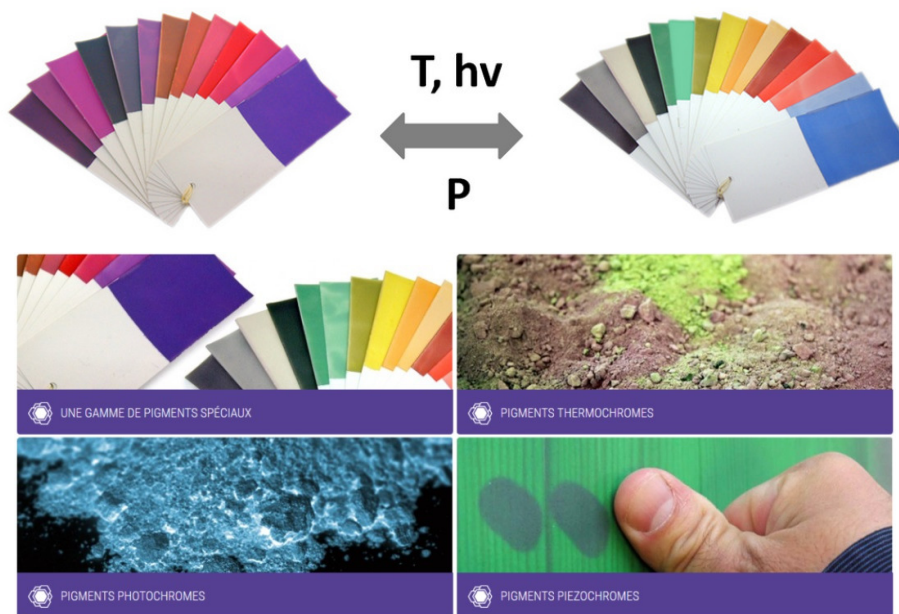
Până în urmă cu câțiva ani, compușii SCO care prezintă un comportament histeretic termic au fost intens studiați datorită potențialului lor de a fi utilizați ca memorii. În ultimii ani compușii SCO cu tranziție graduală și liniară au atras atenția asupra mai multor grupuri de cercetare. Acest tip de comportament, însoțit de modificări de culoare ale compușilor, deschide noi domenii de punere în aplicare, și anume senzorii. În 2012, Linares et al. [25] a

propus un concept de senzor bazat pe compus SCO. Principiul de funcționare este prezentat în Figura 2.7.



**Figura 2.7** Principiul de operare a unui senzor SCO cu detecție optică [25].

Acest tip de senzor poate fi utilizat pentru măsurarea temperaturii la o presiune bine-cunoscută sau pentru măsurarea presiunii la temperatură constantă. Este important de menționat faptul că eroarea de măsurare este estimată la aproximativ 20K/kbar [105]. Astfel, atunci când senzorul este utilizat pentru măsurarea temperaturii, variația presiunii de 1bar induce o eroare de 20 mK. Pe de altă parte, măsurarea presiunii se poate face cu o eroare de 50 bari la variația temperaturii cu 1 K. Contrastul schimbării culorii materialului joacă un rol important în sensibilitatea și rezoluția procesului de măsurare. Folosind avantajele acestor materiale, cum ar fi schimbarea culorii, repetabilitate, timpul de răspuns și posibilitatea de a fi controlate la nivel molecular, astfel de materiale sunt comercializate pentru diferite aplicații, în cazul în care este necesară o selecție largă de culori (Figura 2.8) [105].



**Figura 2.8** Tipuri de pigmenți și aplicațiile lor [105].

## 3 Rolul cooperativității în sistemele SCO

### 3.1 Introducere

Rolul cooperativității în comportamentul materialelor SCO a atras un mare interes din studiile experimentale [18-20,25-27,40,76,82,106-114]. Originea cooperativității este atribuită interacțiunilor elastice între moleculele învecinate și în funcție de forța de interacțiune dintre molecule și/sau a arhitecturii sistemului, curba tranziției de spin (ST) poate afișa o varietate de forme și poate fi graduală, abruptă sau în trepte [53]. Creșterea puterii acestor interacțiuni poate duce la un comportament histeretic. În ultimii ani, o atenție deosebită a fost acordată comportamentului în două etape, care a fost atribuit unui efect sinergetic între interacțiunile intra-moleculare care favorizează starea mixtă de spin și interacțiunile intermoleculare care favorizează domeniile de spin. În ultimii au fost prezentate câteva materiale care prezintă tranziții în trei etape [106-108]. Deși originea comportamentului în două etape este destul de clară, originea comportamentului în trei etape este departe de a fi pe deplin înțeleasă. Cu toate acestea, există dovezi clare că acest comportament în trepte ar trebui să fie guvernat de efectul de matrice (efectul de suprafață) și efectul interacțiunii de rază lungă [83,115].

În prima parte a acestui capitol este prezentat un studiu teoretic privind influența unui mediu elastic pe un sistem SCO. Prin reducerea dimensiunii particulei, contribuția efectului de suprafață a devenit mai importantă în comparație cu comportamentul global. Mai mult, fabricarea unui senzor de temperatură și presiune cu detecție optică necesită integrarea complecșilor SCO într-o matrice. Acest lucru face foarte important să se cunoască modul în care comportamentul SCO este influențat de interacțiunea moleculelor SCO de la suprafață cu mediul lor. Astfel, efectul de margine ar putea juca un rol important asupra comportamentului compușilor SCO. Într-adevăr, s-a demonstrat că efectul de margine ar putea induce comportamente în mai multe etape. Acest tip de comportament a fost observat experimental în sistemele SCO 2D și 3D [106-108], dar încă nu a fost observat în sistemele 1D. Am folosit modelul Ising-like [18-20] în scopul de a simula efectul de margine în sistemele SCO. Aceste studii sunt foarte importante pentru ingineri în procesul de fabricare a senzorilor de temperatură și presiune.

În partea a doua a acestui capitol am analizat efectul arhitecturii în sistemele SCO.

### 3.2 Efectul de matrice în sistemele SCO 1D

#### 3.2.1 Modelul Ising-like cu efect de matrice

Este cunoscut faptul că compușii SCO care prezintă histerezis pot fi utilizați ca memorii și cei a căror tranziție este graduală pot fi folosiți ca senzori. Astfel compușii cu tranziție graduală pot fi obținuți prin sinteză sau pot fi diluați compușii care prezintă tranziție cu histerezis. Prin diluare cooperativitatea sistemului este redusă și pot să apară noi interacțiuni în cazul în care compușii sunt amestecați, de exemplu, cu vopsele. Pentru a se ține seama de aceste interacțiuni noi (efectul de matrice) am adăugat un parametru suplimentar de interacțiune în cadrul ecuației hamiltonianului de tip Ising-like [20],  $L$ . Această interacțiune se presupune că acționează asupra moleculelor localizate la ambele capete ale sistemului 1D SCO. În acest caz, hamiltonianul sistemului poate fi scris după cum urmează:

$$H = \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i - G \sum_{i=1}^N \sigma_i \langle \sigma \rangle - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - L \sum_{\{i=1,j=N\}} \sigma_i, \quad (3.1)$$

unde primul termen reprezintă dependența câmpului de temperatură, al doilea și al treilea termen descriu interacțiunile de rază lungă și respectiv de rază scurtă. Ultimul termen descrie interacțiunea sistemului SCO cu matricea.  $\Delta$  este diferența de energie dintre starea de spin (HS) și starea de spin (LS), iar  $g$  este raportul degenerescențelor celor două stări.

Fracția de spin HS este dată de relația:

$$n_{HS} = (1 + \langle \sigma \rangle) / 2 \quad (3.2)$$

și apărând o autodependență de  $\langle \sigma \rangle$  propunem un tratament analitic folosind o nouă expresie a  $n_{HS}$  bazat pe tehnica bisecției.

Astfel, hamiltonianul sistemului poate fi exprimat în funcție de variabile macroscopice dimensionale:

$$m = \sum_{j=1,N} \sigma_j \quad (3.3)$$

$$s = \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad \text{and} \quad (3.4)$$

$$c = \langle \sigma_1 + \sigma_N \rangle \quad (3.5)$$

(aici  $\sigma_1$  și  $\sigma_N$  reprezintă operatorii de spin asociați primei și ultimei molecule din lanțul molecular):

$$H = \left( \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} - G \langle \sigma \rangle \right) m - Js - Lc \quad (3.6)$$

De asemenea  $\langle \sigma \rangle$  poate fi exprimată în funcție de variabilele macroscopice:

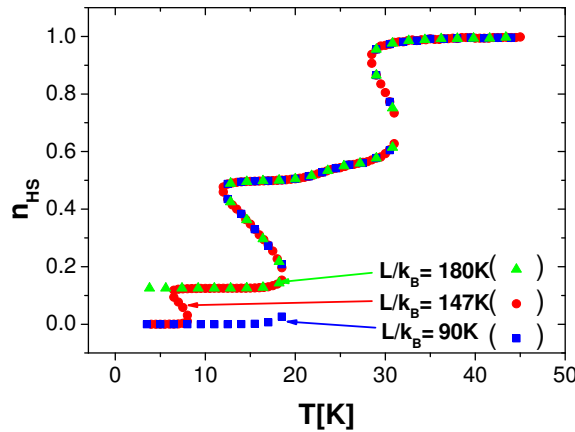
$$\langle \sigma \rangle = \frac{\sum_{j=1,NL} \frac{m_j}{N} d(m_j, s_j, c_j) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (-h_j m_j - Js_j - Lc_j)\right)}{\sum_{j=1,NL} d(m_j, s_j, c_j) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} (-h_j m_j - Js_j - Lc_j)\right)} \quad (3.7)$$

unde  $d(m,s,c)$  este numărul de configurații pentru același set de valori  $m$ ,  $s$  și  $c$ ,  $NL$  este numărul de configurații distincte ale stărilor  $\langle m,s,c \rangle$  și unde:

$$h_j = -\left( \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} - G \langle \sigma \rangle \right) \quad (3.8)$$

Întrucât  $d(m,s,c)$  reprezintă degenerescența stării  $\langle m,s,c \rangle$ , generând toate configurațiile sistemului am obținut distribuția stărilor sistemului molecular.

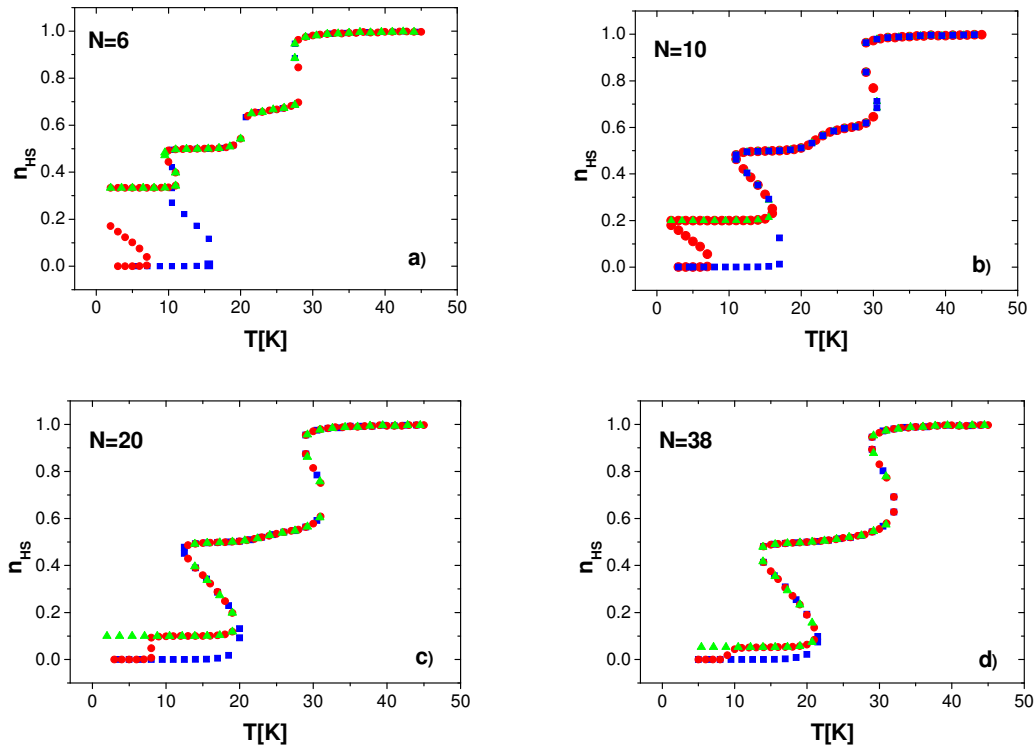
În figura 3.1 este prezentată evoluția unui sistem SCO înglobat într-o matrice, pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de margine,  $L$ .



**Figura 3.1** Evoluția termică a fracției HS,  $n_{HS}$ , a unui sistem SCO 1D înglobat într-o matrice: Pătrat ( $L/k_B = 90$  K), Cerc ( $L/k_B = 147$  K) și Triunghi ( $L/k_B = 180$  K). Valorile parametrilor sunt:  $N = 16$  molecule,  $\Delta/k_B = 240$  K,  $\ln(g) = 9.5$ ,  $G/k_B = 120$  K, și  $J/k_B = -43$  K.

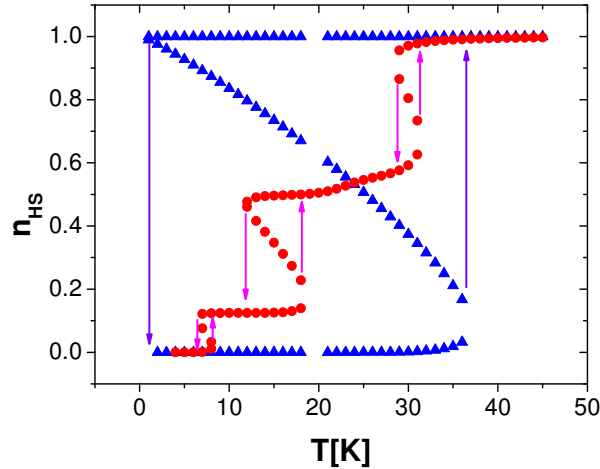


În figura 3.2 este prezentat comportamentul termic simulat al fracției HS pentru diferite dimensiuni ale sistemului. Am arătat că atunci când sistemul SCO este alcătuit dintr-un număr mare de molecule care interacționează, comportamentul termic al sistemului SCO 1D în funcție de puterea de interacțiune cu matricea, poate prezenta atât tranziția în două etape, cât și pe cea în trei etape și ambele complete sau incomplete. O altă caracteristică care a fost observată odată cu scăderea numărului de molecule este o translatare a temperaturii de echilibru  $T_{1/2}$  la temperaturi scăzute, în bună concordanță cu datele experimentale raportate în [116].



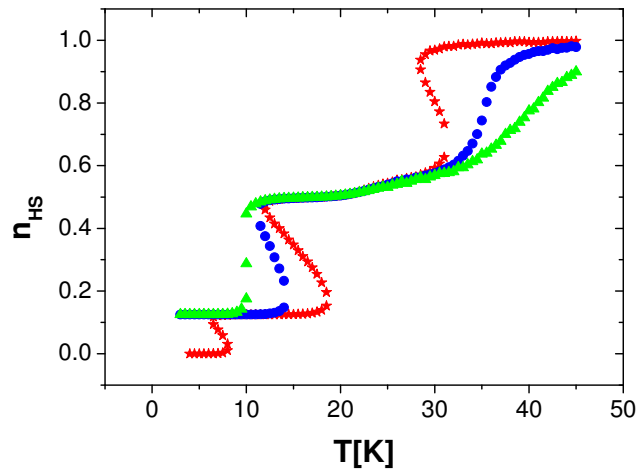
**Figura 3.2** Evoluția termică a fracției HS,  $n_{HS}$ , pentru diferite dimensiuni ale sistemului: (a)  $N=6$  molecule, (b)  $N=10$  molecule, (c)  $N=20$  molecule, (d)  $N=38$  molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune  $L$ : Pătrat ( $L/k_B = 90$  K), Cerc ( $L/k_B = 147$  K) și Triunghi ( $L/k_B = 180$  K). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt:  $\Delta/k_B = 240$  K,  $\ln(g) = 9.5$ ,  $G/k_B = 120$  K, și  $J/k_B = -43$  K.

În figura 3.3 am prezentat cazul în care ambii parametri  $L$  și  $J$  sunt 0 și cazul în care  $L/k_B = 147$  K și  $J/k_B = -43$  K. Din această figură putem deduce că tranziția în mai multe etape este atribuită atât interacțiunilor moleculelor de la suprafață cu mediul lor înconjurător cât și caracterului de tip antiferomagnetic al interacțiunilor de rază scurtă.



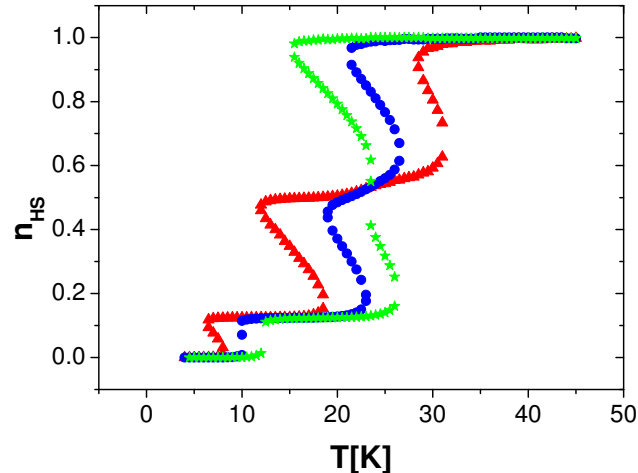
**Figura 3.3** Evoluția fracției de spin HS,  $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru cazurile: (Cerc) ( $L/k_B = 147$  K,  $J/k_B = -43$  K) și (Triunghi) ( $L/k_B = 0$  K,  $J/k_B = 0$  K). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt:  $N=16$ ,  $\Delta/k_B = 240$  K,  $\ln(g) = 9.5$  și  $G/k_B = 120$  K.

După cum se poate observa din figura 3.4 la originea tranziției în mai multe etape, pe lângă cele două tipuri de interacțiuni menționate anterior, stă și o valoare mare a parametrului de interacțiune de rază lungă.



**Figura 3.4** Evoluția fracției de spin HS,  $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru un sistem 1D format din 16 molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază lungă:  $G/k_B = 40$  K (triunghi),  $G/k_B = 80$  K (cerc),  $G/k_B = 120$  K (stea). Valorile celorlalți parametri sunt:  $\Delta/k_B = 240$  K,  $\ln(g) = 9.5$ ,  $J/k_B = -43$  K și  $L/k_B = 147$  K.

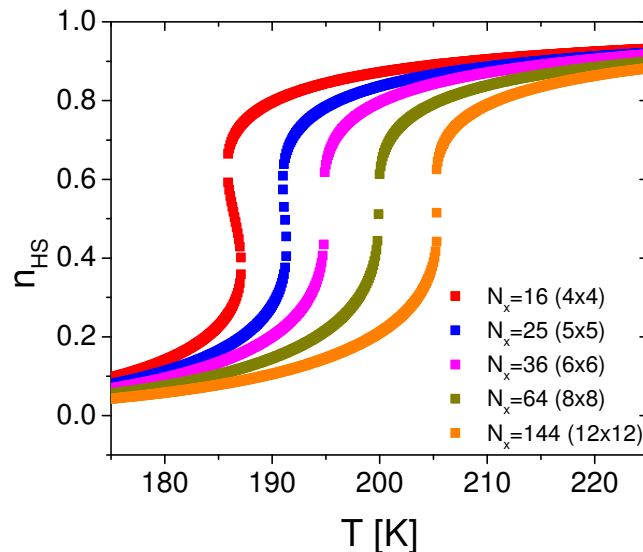
Forța de interacțiune de rază scurtă joacă un rol important asupra comportamentului în mai multe etape. Astfel, atunci când valoarea forței de interacțiune de rază scurtă domină ceilalți doi parametri de interacțiune, comportamentul în trepte este mai pronunțat. Pentru o valoare mică a parametrului de interacțiune de rază scurtă comportamentul în trepte poate fi mascat de un comportament cu o singură etapă macroscopică.



**Figura 3.5** Evoluția fracției de spin HS,  $n_{HS}$ , în funcție de temperatură pentru un sistem 1D format din 16 molecule pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază scurtă:  $J/k_B = -43$  K (triunghi),  $J/k_B = -30$  K (cerc) și  $J/k_B = -20$  K (stea). Valorile celorlalți parametri sunt:  $\Delta/k_B = 240$  K,  $\ln(g) = 9.5$ ,  $G/k_B = 120$  K și  $L/k_B = 147$  K.

### 3.3 Dependența de dimensiune a temperaturii de echilibru în sistemele SCO 2D

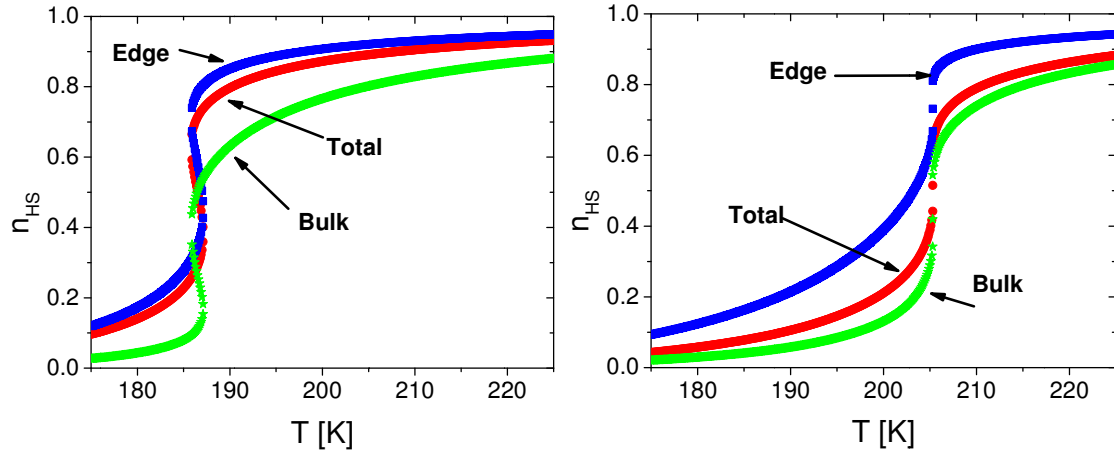
Figura 3.6 ilustrează comportamentul termic al fracțiunii HS,  $n_{HS}(T)$ , calculat pentru diferite dimensiuni ale unui sistem pătratic de molecule ( $N_x \times N_x$ ). Se poate observa că prin micșorarea dimensiunii sistemului, temperatura de tranziție este deplasată spre temperaturi mai scăzute, iar lățimea buclei de histererezis termic crește progresiv ca urmare a efectului de suprafață. Acest comportament contrastează cu comportamentul clasic al histererezisului termic care dispare pentru dimensiuni mici ale sistemului.



**Figura 3.6** Comportamentul termic al fracției HS pentru diferite dimensiuni ale sistemului. Valorile parametrilor utilizați la simulare sunt:  $\Delta/k_B = 1300$  K,  $G/k_B = 172.7$  K,  $J/k_B = 15$  K,  $L/k_B = 120$  K,  $\ln(g) = 6.01$ .

Figura 3.7 afișează două cazuri alese de nanoparticule cu dimensiuni (4x4) și (12x12) care prezintă toate contribuțiile. Se poate vedea în mod clar că în ambele cazuri, moleculele de la suprafață (curbele albastre) încep să tranzite mult mai devreme decât moleculele din

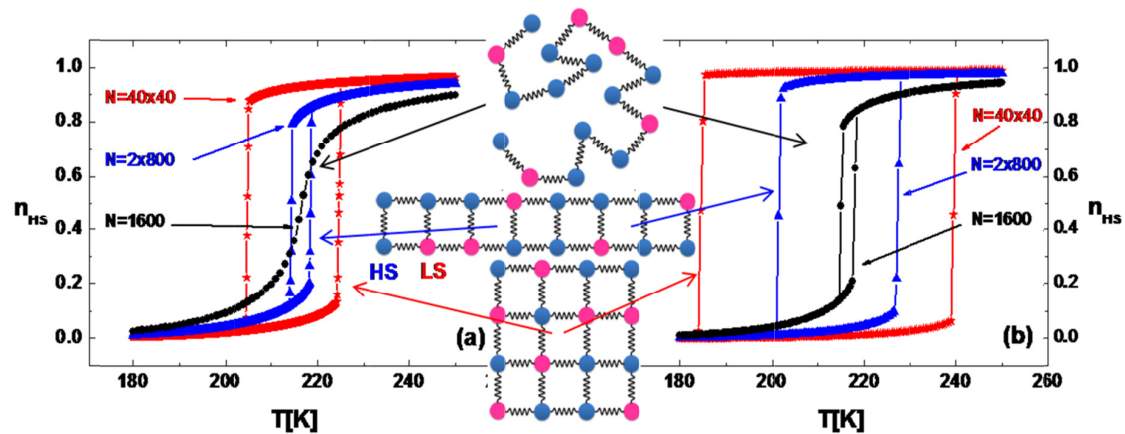
interiorul sistemului (curbele verzi). Este totuși evident că pentru dimensiuni foarte mari (imposibil de găsit cu metoda MCES), contribuția efectului de suprafață va fi marginal, iar miezul va domina. Această tendință este deja vizibilă în cazul sistemului 12x12, unde remarcăm faptul că curba comportamentului moleculelor din interiorul sistemului (curba verde) este mult mai apropiată decât curba comportamentului întregului sistem (curba roșie).



**Figura 3.7** Comportamentul termic pentru moleculele de la suprafață, din interior și pentru întreg sistemul de molecule pentru cazurile: stânga -  $N_t = 16$  (4x4) și dreapta -  $N_t = 144$  (12x12). Valorile parametrilor utilizați sunt ca în Figura 3.6.

### 3.4 Analiza efectului de arhitectură

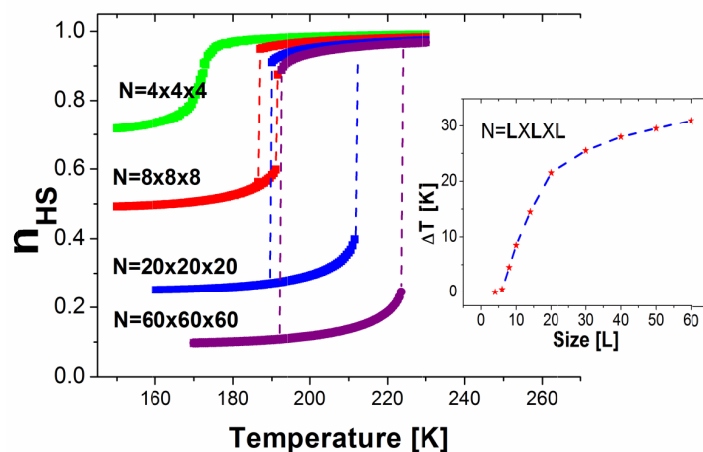
Studiul efectului arhitecturii sistemelor SCO 1D și 2D raportate în [117] arată că sistemul 1D prezintă o tranziție graduală pentru un sistem cooperativ slab sau o tranziție termică abruptă pentru o valoare mare a parametrului de interacțiune de rază scurtă. Pentru sistemele 1D de tip scară tranziția are loc cu histerezis, iar lățimea buclei de histerezis crește și mai mult pentru un sistem 2D pătratic (figura 3.8).



**Figura 3.8** Cicluri de histerezis termice simulate pentru sisteme de molecule cu arhitectură pătratică [40x40 molecule] (stea), arhitectură tip scară [2x800 molecule] (triunghi) și arhitectură tip lanț [1600 molecule] (cerc) pentru diferite valori ale parametrului de interacțiune de rază scurtă: (a)  $J/k_B = 64K$  și (b)  $J/k_B = 105K$ . Valorile parametrilor utilizați în calcul sunt:  $\Delta/k_B = 1300K$ ,  $\ln(g) = 6$ ,  $G/k_B = 105K$  [117].

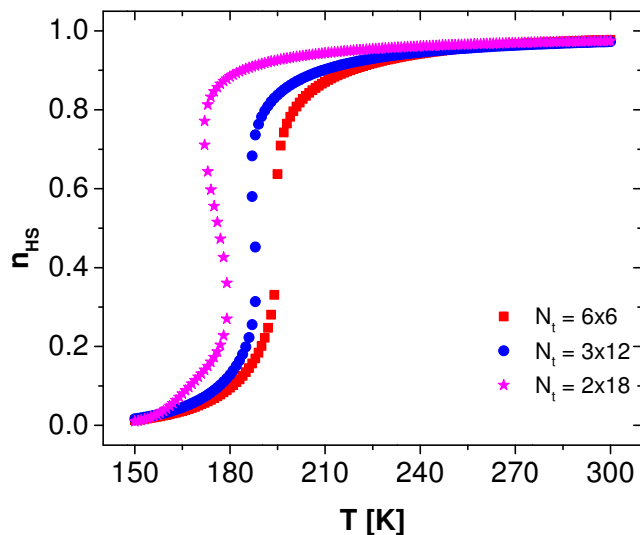
Figura 3.9 prezintă o serie de bucle de histerezis termice simulate obținute pentru un sistem cubic atunci când dimensiunea sa este redusă de la  $N = 60 \times 60 \times 60$  molecule la  $N = 4 \times 4 \times 4$  molecule.  $N$  reprezintă numărul de molecule SCO active, iar pe fiecare față a

sistemului se află molecule de margine blocate în starea HS. Numărul total de molecule a sistemului este:  $M = (60 + 2) \times (60 + 2) \times (60 + 2)$  molecule.



**Figura 3.9** Cicluri de histerezis pentru un sistem cu arhitectură cubică de diferite dimensiuni. Valorile parametrilor utilizați sunt:  $J/k_B = 45$  K,  $G/k_B = 105$  K,  $\Delta/k_B = 1300$ K,  $\ln(g) = 6$ .

În figura 3.10 este raportat efectul de arhitectură pentru un sistem 2D considerând moleculele de margine ca molecule active care interacționează cu mediul lor local. După cum se poate observa în figura 3.10 comportamentul este puternic influențat de efectul de margine. Prin scăderea cooperativității sistemului temperatura de tranziție este deplasată la temperaturi mai scăzute, iar tranziția are loc cu histerezis contrar cazurilor în care moleculele de margine sunt fixate în stare HS.



**Figura 3.10** Comportamentul termic pentru un sistem 2D cu 36 molecule având arhitecturi. Parametri utilizați sunt:  $\Delta/k_B = 1300$  K,  $J/k_B = 15$  K,  $G/k_B = 172.7$  K,  $L/k_B = 120$ K,  $\ln(g) = 6.01$ ,  $N = 36$ .

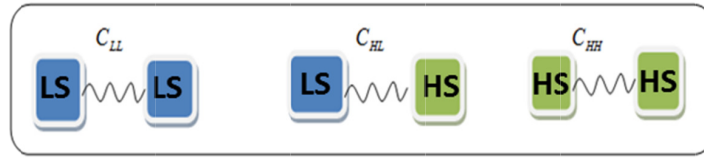
## 4 Analiza comportamentului unui sistem SCO 1D utilizând modelul cuplaj atom fonon

### 4.1 Introducere

Considerând atomii interconectați între ei printr-un resort cu constanta elastică depinzând de starea electronică a atomului, Nasser și colab. propun [93,118] modelul APC pentru a oferi o imagine clară și mărită a procesului de tranziție de spin în compușii SCO. Deși modelul APC a fost aplicat doar la sistemele 1D și 2D până în prezent, diferite comportamente sub diverși stimuli externi, cum ar fi: temperatura [118-120], presiunea [121], lumina [122,123] au fost deja raportate folosind APC.

Astfel, forța cu care interacționează doi atomi vecini  $i$  și  $j$  are constanta elastică  $k_{i,j}$  și este egală cu:

- $C_{LL} = \lambda$  , dacă atomii sunt în starea LS;
- $C_{HH} = \nu$  , dacă atomii sunt în starea HS;
- $C_{HL} = \mu$  , dacă un atom se află în starea LS, iar celălalt în starea HS.



**Figura 4.1** Reprezentarea schematică a constantei elastice în funcție de stările de spin ale atomilor.

### 4.2 Modelul cuplaj atom fonon

Pentru a studia comportamentul sistemelor SCO în cadrul modelului APC, am considerat un lanț circular format din  $N$  atomi interconectați printr-un resort.

Hamiltonianul sistemului este dat de expresia:

$$H = H_{spin} + H_{phonon} \quad (4.1)$$

unde:

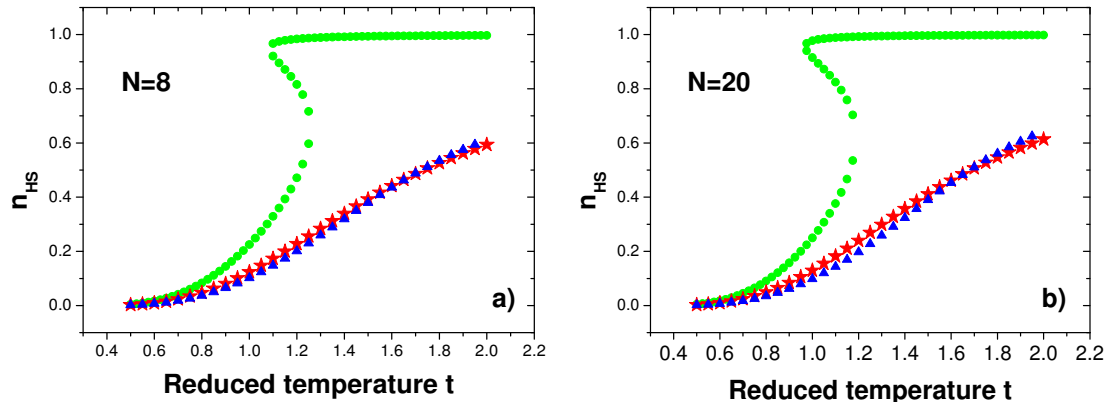
$$H_{spin} = \sum \frac{\Delta}{2} \sigma_i \quad (4.2)$$

$$H_{phonon} = \sum g^{nhs} B(f_i) \quad (4.3)$$

unde  $B(f_i)$  este factorul lui Boltzmann pentru fiecare configurație (i).

### 4.3 Rezultate și discuții

Utilizând acest model am comparat rezultatele obținute utilizând trei metode diferite de rezolvare a Hamiltonianului: aproximația câmpului mediu (MFA), matricea dinamică și aproximația parabolică. Astfel am arătat că metoda aproximării parabolice este mai eficientă decât cea de aproximare a câmpului mediu și că rezultatele obținute cu această metodă sunt mai apropiate de realitate. Acest lucru se datorează faptului că această metodă utilizează calculul exact.



**Figura 4.2.** Variația termică a fracției HS,  $n_{HS}$ , pentru un sistem SCO 1D pentru a)  $N=8$  atomi b)  $N=20$  atomi utilizând metoda MFA (cerc), metoda parabolică (triunghi), matricea dinamică (stea). Valorile parametrilor utilizați în simulare sunt:  $x=0.2$ ,  $y=0.2$ ,  $g=5$  și  $\delta=4$ .

## 5 Efectul presiunii în materialele moleculare cu tranziție de spin

### 5.1 Analysis of the P-T- $n_{HS}$ phase diagram of [Fe(hyptrz)]A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O spin crossover 1D coordination polymer

Un remarcabil model de succes folosit în descrierea sistemelor SCO bistabile este modelul Ising-like [19]. În acest capitol, modelul Ising-like a fost folosit pentru a descrie proprietăți atât statice cât și dinamice ale compușilor SCO sub acțiunea a diferiți stimuli externi, cum ar fi temperatura și/sau presiunea [124,125].

Descris în capitolul 1, în acest capitol sunt amintite doar câteva ecuații importante ale modelului Ising-like. Așadar, hamiltonianul de tip Ising este descris de următoarea ecuație:

$$H = \frac{\Delta - k_B T \ln g}{2} \sum_i \hat{\sigma}_i - J_{i,j} \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_j - G \sum_{\langle i \rangle} \hat{\sigma}_i \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (5.1)$$

#### 5.1.1 Pressure effect

De-a lungul ultimilor ani un important efort a fost făcut de către diferite laboratoare de cercetare pentru a explica, experimental [71,126-133] sau teoretic, [90,121,134-136], diferite comportamente neobișnuite ale compușilor SCO sub acțiunea unei presiuni externe.

Dependența energiei gap în funcție de presiune este dată de relația:

$$\Delta(T, p) = \Delta(T, p = 0) + p \delta V \quad (5.2)$$

unde  $\delta V$  este diferența de volum, iar  $p$  este presiunea externă aplicată.

Magnetizația sistemului este dată de relația:

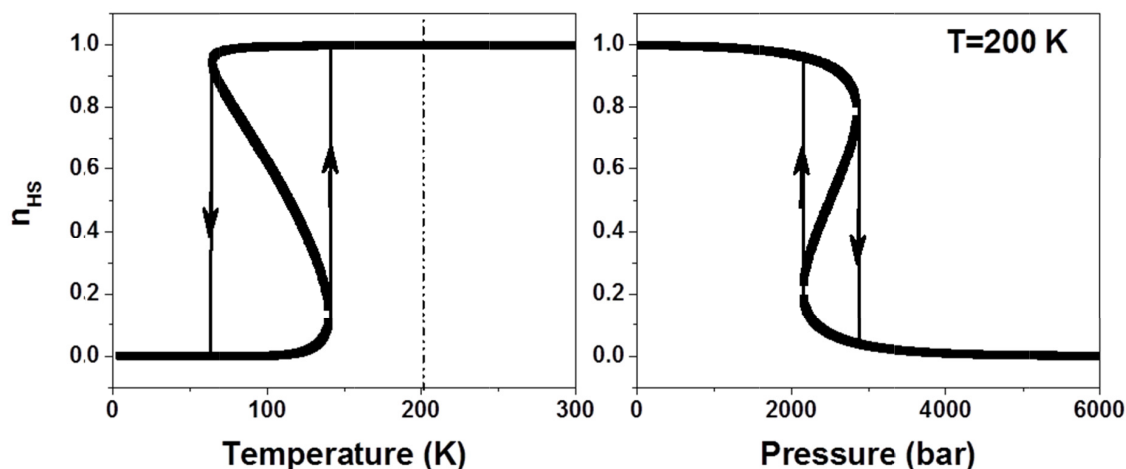
$$\langle \hat{\sigma} \rangle = m = \tanh \left( \frac{(qJ + G)m}{k_B T} + \frac{k_B T \ln g - \Delta(T, p)}{2k_B T} \right) \quad (5.3)$$

Pentru a simplifica în calcule am utilizat următorii parametri reduși: energia gap,  $\Delta = \Delta(T, p) / k_B$ , parametru de interacțiune  $\Gamma = (qJ + G) / k_B$ , (care conține atât contribuția interacțiunilor de rază scurtă cât și contribuția interacțiunilor de rază lungă) și variația volumului,  $\alpha = \frac{\delta V}{k_B} 10^{-5}$  (factorul  $10^{-5}$  reprezintă conversia unităților din Pascal în Bar).

Fracția HS exprimată în funcție de magnetizația fictivă este dată de relația:  $n_{HS} = (m + 1) / 2$ .

Ecuația (5.3) ne permite să trasăm dependența fracției HS atât în funcție de temperatură cât și de presiune (figura 5.1).



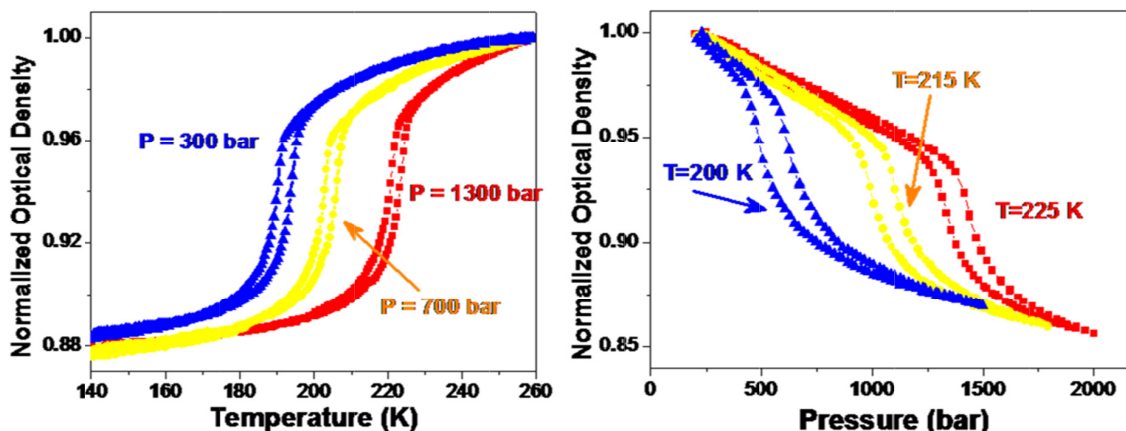


**Figura 5.1** Dependența fracției HS în funcție de: (a) temperatură la presiune ambiantă și 200K (b) în funcție de presiune la temperatura de 200K. Valorile parametrilor utilizați la simulare sunt:  $\Delta/k_B=800$ K,  $I/k_B = 300$  K,  $\ln(g) = 7$  și  $\delta V=13.2$  Å<sup>3</sup>.

În scopul de a utiliza sistemele moleculare SCO în dispozitive de detectare a variației temperaturii și/sau a presiunii semnalul de ieșire al dispozitivului (în cazul nostru fracția HS) ar trebui să fie dependent liniar de perturbație, adică de variația temperaturii și/sau a presiunii în cazul nostru [25]. Astfel, vom demonstra că cele mai bune caracteristici aparțin unui sistem SCO slab cooperant, care prezintă o tranziție graduală și cât mai linear posibil.

### 5.1.2 Diagrama de fază presiune-temperatură

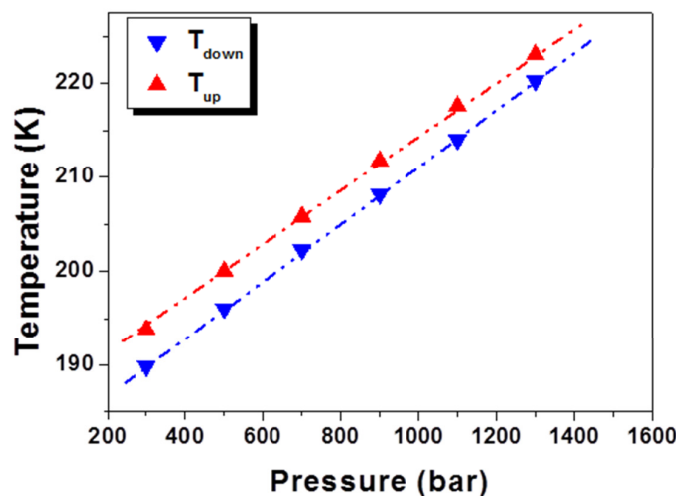
Schimbarea culorii asociată stării de spin din timpul tranziției a unor materiale SCO face posibilă urmărirea evoluția fracție HS prin metode optice.



**Figura 5.2** Bucle de histerezis termice (stânga) și de presiune (dreapta) înregistrate la diferite presiuni și temperaturi pentru compusul  $[\text{Fe}(\text{hyprtz})]A_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

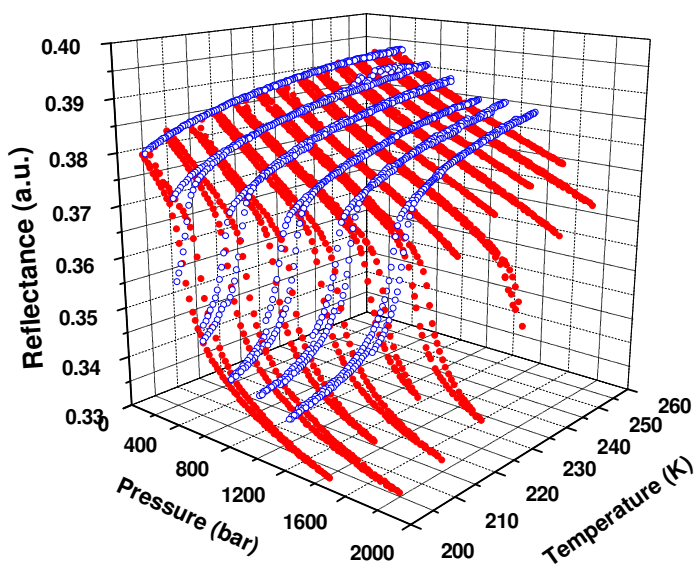
Mai multe tipuri de bucle de histerezis termice sub presiuni diferite și bucle de histerezis de presiune la diferite temperaturi au fost înregistrate cu succes pentru  $[\text{Fe}(\text{hyprtz})]A_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figurele 5.2 și 5.3). Figura 5.2 ilustrează comportamentul termo- și piezocromic al polimerului 1D sub o presiune aplicată extern. Când presiunea crește, temperaturile de tranziție sunt deplasate spre temperaturi mai ridicate cu 33 K/kbar și lățimea buclei de histerezis scade progresiv (figura 5.3). Un efect similar se observă pentru bucla de histerezis de presiune în cazul în care lățimea buclei de histerezis scade odată cu creșterea temperaturii

(figura 5.2). Aceste rezultate ne permit să trasăm diagrama de fază experimentală 2D (p-T) (figura 5.3).



**Figura 5.3** Diagrama de fază 2D înregistrată pentru  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Figura 5.4 afișează diagrama de fază 3D obținută experimental (p-T-n<sub>HS</sub>), care este doar parțială din cauza limitării noastre experimentale de configurare (presiunea maximă atinsă a fost de ~ 2 kbar).



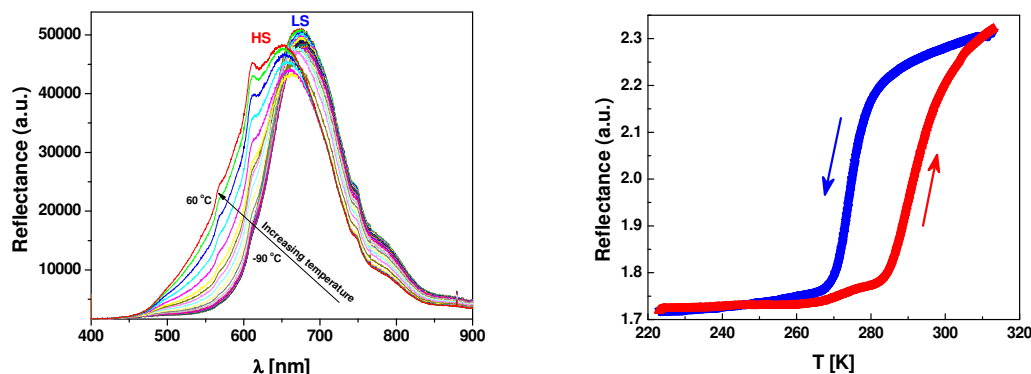
**Figura 5.4** Diagrama de fază 3D (p-T-n<sub>HS</sub>) obținută experimental pentru compusul  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

## 5.2 Materiale SCO utilizate pentru detectarea impactului

Dezvoltările continue ale sistemelor chimice permit selectarea celor mai bune sisteme SCO cu cerințe speciale în ceea ce privește regiunea temperaturilor de tranziție care trebuie să fie situate în jurul regiunii temperaturii camerei, precum și lățimea domeniului de bistabilitate, care trebuie să fie cât mai mare posibil. Ca urmare a acestor cerințe, am decis să ne concentrăm pe sistemul 1D de tip lanț  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole), ca un candidat potrivit. Acest material este cunoscut pentru faptul că tranzită din starea LS (S=0, violet) în starea HS (S=2, alb) în jurul temperaturii camerei [137].

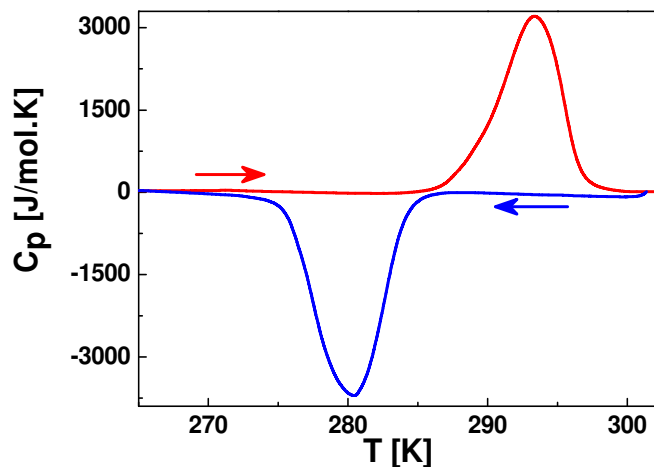
### 5.2.1 Rezultate și discuții

Schimbarea culorii eșantionului de la alb (HS) la violet (LS) a fost monitorizată prin măsurători optice de reflectivitate la temperatură variabilă într-o atmosferă de azot uscat (figura 5.5).



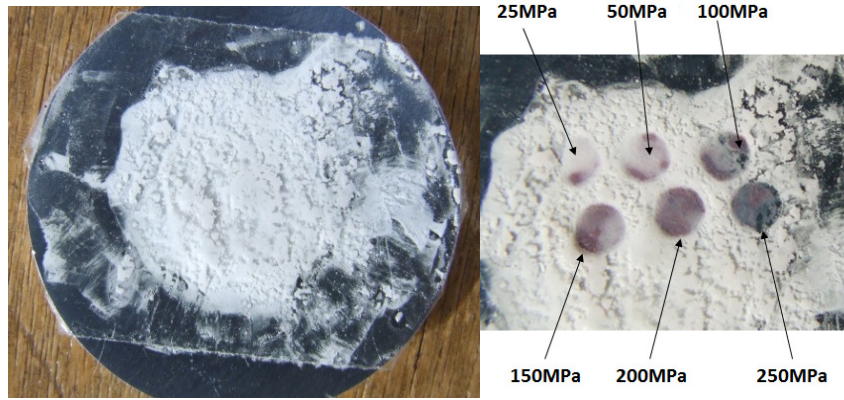
**Figura 5.5** Evoluția termică a reflectanței pentru compusul  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  în stare solidă (stânga) și densitatea optică la  $\lambda = 550 \text{ nm}$  (dreapta).

Comportamentul histeretic pentru compusul  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  în jurul temperaturii camerei este confirmat prin măsurători optice de reflectivitate la  $T_{c\uparrow} = 292 \text{ K}$  și  $T_{c\downarrow} = 275 \text{ K}$  (figura 5.5). Caracterizarea optică a fost finalizată prin măsurători de scanare calorimetrică diferențială (DSC) (figura 5.6), care au fost efectuate pentru a confirma intervalul de temperatură de tranziție de spin, precum și pentru a determina cantitativ parametrii termodinamici pentru a fi utilizați în modelul Ising-like.



**Figura 5.6** Măsurători de scanare calorimetrică diferențială (DSC) pentru  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  în intervalul de temperaturi 265-303 K.

Experimentele de presiune au fost efectuate pe un dispozitiv micromecanic home-made. Proba a fost depusă pe o placă de metal și acoperită cu o bandă adezivă (figura 5.7).



**Figura 5.7** Pregătirea eșantionului (stânga), schimbarea culorii sub acțiunea presiunii de diferite valori (dreapta) (25 MPa, 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa și 250 MPa).

După cum se arată în figura 5.7, materialul este de culoare albă la temperatura camerei și presiune ambiantă, aceasta fiind o caracteristică a stării HS. Presiunea a fost aplicată în punctele selectate pe eșantion după care a fost eliberată. După cum se poate observa, pentru o valoare de prag a presiunii aplicate de ca. 30 MPa, materialul comută din starea HS (alb) în starea LS (violet) și rămâne în această stare și după eliberarea presiunii. Prin încălzire la peste 303 K, materialul comută înapoi la alb (starea HS), ceea ce îl face un senzor reutilizabil.

### 5.3 Concept senzor

Utilizarea compușilor SCO drept componente active în dispozitivele de senzori termici și de presiune a fost discutată în câteva lucrări [25,27,138], dar nu a fost considerată încă posibilitate atractivă pentru a monitoriza în același timp atât presiunea cât și temperatura, datorită existenței numeroaselor seturi de soluții  $T$ ,  $P$ , care rezultă din diagrama de fază. În această subsecțiune este prezentat un concept nou de senzor bazat pe materiale cu tranziție de spin, care permit detectarea concomitentă atât a temperaturii cât și a presiunii cu ajutorul a două materiale diferite SCO care prezintă tranziții graduale. Considerând două materiale SCO caracterizate de următorii parametri:

- compusul 1:  $\Delta_1', \delta V, g_1, si \Gamma_1$ ;
- și compusul 2:  $\Delta_2', \delta V, g_2, si \Gamma_2$ .

Magnetizația celor doi compuși poate fi exprimată astfel:

$$\begin{cases} \langle \sigma_1 \rangle = \tanh \left( -\frac{\Delta_1' + pc\delta V - T \ln g_1 - 2\Gamma_1 \langle \sigma_1 \rangle}{2T} \right) \\ \langle \sigma_2 \rangle = \tanh \left( -\frac{\Delta_2' + pc\delta V - T \ln g_2 - 2\Gamma_2 \langle \sigma_2 \rangle}{2T} \right) \end{cases} \quad (5.4)$$

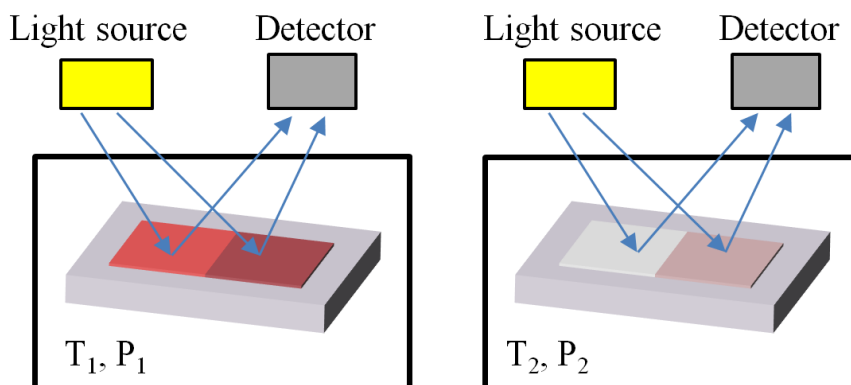
unde  $c = 0.0724$  este o constantă când presiunea aplicată,  $p$ , este exprimată în MPa și variația volumului moleculei,  $\delta V$ , este exprimată în  $\text{Å}^3$ .

Prin rezolvarea sistemului de ecuații (5.4), expresiile celor doi parametri,  $T$  și  $p$ , sunt date de:

$$\begin{cases} T = \frac{2\Gamma_1 \langle \sigma_1 \rangle - \Delta_1' - 2\Gamma_2 \langle \sigma_2 \rangle + \Delta_2'}{2 \tanh^{-1} \langle \sigma_1 \rangle - \ln g_1 - 2 \tanh^{-1} \langle \sigma_2 \rangle + \ln g_2} \\ p = \frac{(2\Gamma_1 \langle \sigma_1 \rangle - \Delta_1') * (2 \tanh^{-1} \langle \sigma_1 \rangle - \ln g_1 - 2 \tanh^{-1} \langle \sigma_2 \rangle + \ln g_2) - (2\Gamma_2 \langle \sigma_2 \rangle - \Delta_2' - 2\Gamma_1 \langle \sigma_1 \rangle + \Delta_1') * (2 \tanh^{-1} \langle \sigma_1 \rangle - \ln g_1)}{c\delta V * (2 \tanh^{-1} \langle \sigma_1 \rangle - \ln g_1 - 2 \tanh^{-1} \langle \sigma_2 \rangle + \ln g_2)} \end{cases} \quad (5.5)$$

Din sistemul de ecuații (5.5) putem găsi simultan ambele valori ale temperaturii și presiunii cunoscând valorile  $\langle \sigma_1 \rangle$  și  $\langle \sigma_2 \rangle$ . Aceste valori pot fi obținute prin identificarea densităților optice ale fiecărui material. Compușii care pot fi utilizați pentru fabricarea acestui

dispozitiv trebuie să prezinte tranziții graduale. Practic, conceptul nostru poate fi descris după cum urmează. O sursă de lumină monocromatică (lumină verde = 540 nm) este trimisă la ambii compuși. Lumina reflectată de compuși este înregistrată de detector (vezi figura 5.11). Detectorul, calibrat anterior, va atribui  $\langle\sigma_1\rangle$  și  $\langle\sigma_2\rangle$  celor două fascicule de lumină care provin de la cei doi compuși. Valorile de temperatură și presiune sunt obținute prin înlocuirea  $\langle\sigma_1\rangle$  și  $\langle\sigma_2\rangle$  în ecuațiile (5.5).



**Figura 5.8** Principiul de măsurare simultană a temperaturii și a presiunii utilizând materiale SCO cu detecție optică.

## Concluzii generale

Dezvoltarea continuă de noi echipamente și de mașini care necesită senzori tot mai avansați cu caracteristici tehnice mult îmbunătățite a fost motivarea rezultatelor prezentate în această teză. O clasă specială de noi senzori are la bază materiale cu tranziție de spin. Principalele avantaje ale acestor materiale cum ar fi: posibilitatea de a fi controlate la nivel molecular, schimbarea culorii în timpul tranziției dintre cele două stări, proprietatea de histerezis, sensibilitate mare la variația factorilor perturbatori externi, au deschis noi posibile aplicații ale acestor materiale printre care amintim: senzori de temperatură și/sau presiune, senzori chimici, memorii, display-uri, dispozitive de comutare rapidă. În această teză au fost prezentate atât studii teoretice cât și experimentale cu privire la posibilitatea de a utiliza aceste materiale în fabricarea de senzori de temperatură și presiune. Utilizând modelul Ising-like am început cu investigarea din punct de vedere teroretic al rolului cooperativității într-un sistem SCO, al interacțiunilor moleculelor de la suprafață cu mediul lor înconjurător, efectul arhitecturii și cel de dimensiune. Am continuat studiul teoretic utilizând modelul Atom phonon coupling și am arătat eficiența metodei parabolice de a rezolva Hamiltonianul sistemului. Studiile experimentale au pus în evidență proprietățile termo- și piezo-cromice ale compușilor SCO  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})]_2\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  și  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Studiile teoretice privind rolul cooperativității unui sistem au fost realizate utilizând modelul Ising-like în combinație cu metoda Monte Carlo Entropic Samplig utilizată pentru a genera toate stările sistemului. Astfel am arătat că la baza tranziției în mai multe trepte stau toate cele trei tipuri de interacțiuni: interacțiunile de rază scurtă, interacțiunile de rază lungă și interacțiunile moleculelor de la suprafață cu mediul lor înconjurător. Aceste rezultate sunt importante la construirea unui dispozitiv care să utilizeze SCO materiale; este foarte important să se țină cont de interacțiunile care pot să apară între moleculele de la suprafață cu mediul lor înconjurător. De exemplu, la fabricarea unui senzor pe bază de SCO materiale este important să fie luate în considerare interacțiunile care apar între materialul SCO și suportul pe care este depus, dar și interacțiunile dintre materialul SCO și polimerul utilizat pentru a acoperi materialul SCO. Interacțiunile moleculelor de la suprafață cu mediul lor înconjurător sunt cu atât mai importante mai ales atunci când sistemul este creat astfel încât numărul moleculelor de la suprafață să fie mai mare decât cel din interiorul sistemului. Astfel, am arătat că într-un sistem 1D unde sunt doar 2 molecule de margine este nevoie de o valoare mare a interacțiunilor de margine pentru a juca un rol important în comportamentul sistemului SCO. Pentru sisteme 2D și 3D, acolo unde numărul de molecule de suprafață este mult mai mare, comportamentul sistemului SCO este influențat chiar și de valori mai mici ale interacțiunilor de margine. Influența efectului de margine este cu atât mai mare cu cât raportul dintre moleculele de la suprafață și cele din interiorul sistemului este mai mare. Aceste studii au fost efectuate considerându-se moleculele de la suprafață ca fiind molecule active.

Rezultate importante au fost obținute și din analiza rolului arhitecturii sistemului. Considerându-se același număr de molecule s-a arătat că un sistem pătratic este mai cooperativ decât un sistem dreptunghiular de tip scară, care la rândul său este mai cooperativ decât un sistem de tip lanț. Acest lucru este pus în evidență de lărgimea buclei de histerezis a fiecărui sistem în parte. De asemenea a fost pus în evidență faptul că efectul de margine translatează temperaturile de tranziție spre temperaturi mai joase.

Utilizând modelul Atom phonon coupling au fost comparate rezultatele obținute utilizând trei metode diferite de rezolvare a Hamiltonianului: aproximația câmpului mediu, matricea dinamică și aproximația parabolică. Astfel s-a arătat că metoda aproximării parabolice este mai eficientă decât cea de aproximare a câmpului mediu și că rezultatele

obținute cu această metodă sunt mai apropiate de realitate. Acest lucru se datorează faptului că această metodă utilizează calculul exact.

Studiile experimentale au fost efectuate pe doi compuși SCO  $[\text{Fe}(\text{hyprz})]\text{A}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  și respectiv  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  punându-se în evidență caracterul termo- și piezo-cromic al acestora. La analiza termică a comportamentului primului compus sub acțiunea aplicării unei presiuni externe a fost utilizată o celulă de presiune cu gaz. Acest tip de celulă are avantajul de a-și menține caracterul hidrostatic pe tot domeniul de temperatură. Astfel s-a arătat că prin aplicarea unei presiuni externe, temperaturile de tranziție sunt translatate spre temperaturi mai ridicate și că lărgimea buclei de histerezis descrește până dispare după care tranziția se produce fără histerezis. Al doilea compus a fost caracterizat utilizând mai multe tehnici: caracterizare optică, DSC, spectroscopie Mössbauer și un dispozitiv micromecanic homemade. Astfel, am demonstrat fezabilitatea detectării presiunii cu ajutorul unui senzor pe bază de materiale cu tranziție de spin care funcționează la temperatura ambiantă. Pentru compusul SCO  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{I}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  am obținut o valoare de prag a presiunii de contact de aproximativ 30 MPa, pentru a induce în mod ireversibil schimbarea culorii materialului molecular. Mai mult, posibilitatea de a schimba înapoi culoarea folosind un alt stimul (temperatura) a demonstrat că acest tip de senzor poate fi refolosit.

Luând în considerare rezultatele de mai sus ne-am propus un nou tip de senzor care să permită detectarea concomitentă atât a temperaturii, cât și a presiunii. Acest nou tip de senzor este bazat pe doi compuși SCO care prezintă tranziții graduale. Ținând cont de evoluțiile recente în domeniul SCO acest obiectiv pare să nu fie prea departe de a fi atins.

## Referințe

- [1] J. Fraden, Handbook of Modern Sensors, Springer, 2010.
- [2] N. Schroeder, Intechno Consulting Basel (1999).
- [3] Decision Etudes Conseil: European Sensor Industry: Technology, Market and Trends 2007-2011 Paris (2008).
- [4] AMA Fachverband für Sensorik e.V.: Branche/Wirtschaftliche Bedeutung, <http://www.ama-sensorik.de> (2010).
- [5] A.-A.f.S. Technology, Sensor Trends 2014. [http://www.ama-sensorik.de/fileadmin/Publikationen/AMA\\_Study\\_Sensor\\_Trends\[1\].pdf](http://www.ama-sensorik.de/fileadmin/Publikationen/AMA_Study_Sensor_Trends[1].pdf), 2014.
- [6] N. Schroeder, INTECHNO CONSULTING (2012).
- [7] E. Suhir, Springer 2 (2007) 203.
- [8] S. Portal. [http://www.sensorsportal.com/DOWNLOADS/Media\\_Planner\\_2015.pdf](http://www.sensorsportal.com/DOWNLOADS/Media_Planner_2015.pdf), 2015.
- [9] A.f.S.T.-. AMA, <http://www.ama-sensorik.de/en/association/sector-information/quarterreports-2015/>.
- [10] H.J. Brown-Shaklee, P.A. Sharma, J.F. Ihlefeld, Journal of Materials Science 50 (2015) 5005.
- [11] S. Konstantopoulos, M. Tonejc, A. Maier, R. Schledjewski, J. Reinf. Plast. Compos. 34 (2015) 1015.
- [12] D. Kretschmer, J. Odgers, A.F. Schlader, Journal of Engineering for Power 99 (1977) 1.
- [13] J.D. Goedel, Fast-responding resistance temperature detector (RTD) assembly for various locations such as inlet air in gas turbine engine has thin-walled RTD unit and support structure that minimizes contact with housing to minimize conduction error. UNISON IND LLC (UNIS-Non-standard), p. 27.
- [14] P. Park, D. Ruffieux, K.A.A. Makinwa, Ieee Journal of Solid-State Circuits 50 (2015) 1571.
- [15] <http://www.lakeshore.com/products/cryogenic-temperature-sensors/silicon-diodes/dt-670/pages/Specifications.aspx>.
- [16] <http://www.cryocon.com/S900/S900ds.pdf>.
- [17] Modern sensors handbook, ISTE, London W1T 5DX, UK and Newport Beach, CA 92663 , USA, 2007.
- [18] J. Wajnflasz, R. Pick, J. Phys. Colloques 32 (1971) C1.
- [19] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, Journal De Physique I 2 (1992) 1381.
- [20] J. Linares, H. Spiering, F. Varret, European Physical Journal B 10 (1999) 271.
- [21] Xu, Xiao, X. Yang, L. Zang, Tao, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 2386.
- [22] A. Rotaru, J. Dugay, R.P. Tan, I.A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnar, M. Respaud, A. Bousseksou, Advanced Materials 25 (2013) 1745.
- [23] S.V. Aradhya, L. Venkataraman, Nat Nano 8 (2013) 399.
- [24] B. Capozzi, J. Xia, O. Adak, E.J. Dell, Z.-F. Liu, J.C. Taylor, J.B. Neaton, L.M. Campos, L. Venkataraman, Nat Nano 10 (2015) 522.
- [25] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, Sensors 12 (2012) 4479.
- [26] C.-M. Jureschi, I. Rusu, E. Codjovi, J. Linares, Y. Garcia, A. Rotaru, Physica B: Condensed Matter 449 (2014) 47.
- [27] C.M. Jureschi, J. Linares, A. Rotaru, M.H. Ritti, M. Parlier, M.M. Dîrtu, M. Wolff, Y. Garcia, Sensors (Basel, Switzerland) 15 (2015) 2388.
- [28] G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Terki, A. Bousseksou, Journal of Materials Chemistry C 2 (2014) 1360.
- [29] O. Kahn, E. Codjovi, Y. Garcia, P.J. vanKoningsbruggen, R. Lapouyade, L. Sommier, in: M.M. Turnbull, T. Sugimoto, L.K. Thompson (Eds.), Molecule-Based Magnetic Materials - Theory, Techniques, and Applications, 1996, p. 298.
- [30] L. Cambi, L. Szegö, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series) 64 (1931) 2591.
- [31] E. Konig, Chemical Communications 3 (1966) 61.



- [32] E. König, K. Madeja, *JACS* 88 (1966) 4528.
- [33] E. König, *Structure and Bonding* 76 (1991) 51.
- [34] R.C. Stouffer, D.H. Busch, W.B. Hadley, *Journal of the American Chemical Society* 83 (1961) 3732.
- [35] J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorganic Chemistry* 23 (1984) 589.
- [36] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 5535.
- [37] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorganic Chemistry* 36 (1997) 5457.
- [38] W. Eberspach, N. Elmurr, W. Klau, *Angewandte Chemie-International Edition in English* 21 (1982) 915.
- [39] W. Klau, W. Eberspach, P. Gutlich, *Inorganic Chemistry* 26 (1987) 3977.
- [40] A. Hauser, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, 2004, p. 49.
- [41] R. Boca, L. Dihan, W. Linert, H. Ehrenberg, H. Fuess, W. Haase, *Chemical Physics Letters* 307 (1999) 359.
- [42] K. Nakatani, J. Sletten, S. Halutdesporte, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorganic Chemistry* 30 (1991) 164.
- [43] P.G. Sim, E. Sinn, *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981) 241.
- [44] L. Kaustov, M.E. Tal, A.I. Shames, Z. Gross, *Inorg Chem* 36 (1997) 3503.
- [45] H.J. Krokoszinski, C. Santandrea, E. Gmelin, K. Barner, *Physica Status Solidi B-Basic Research* 113 (1982) 185.
- [46] Y. Garcia, O. Kahn, J.P. Ader, A. Buzdin, Y. Meurdesoif, M. Guillot, *Physics Letters A* 271 (2000) 145.
- [47] D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, G.W. Smith, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (1989) 1322.
- [48] D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, D.C. Povey, G.W. Smith, G.J. Leigh, *Polyhedron* 8 (1989) 1821.
- [49] M. Sorai, Y. Yumoto, D.M. Halepoto, L.F. Larkworthy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54 (1993) 421.
- [50] C.-M. Jureschi, J. Linares, A. Boulmaali, P. Dahoo, A. Rotaru, Y. Garcia, *Sensors* 16 (2016) 187.
- [51] C. Lefter, V. Davesne, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, A. Rotaru, A. Bousseksou, *Magnetochemistry* 2 (2016) 18.
- [52] C.J. Humphreys, *Nature* 401 (1999) 21.
- [53] P. Gütlich, A.B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 9 (2013) 342.
- [54] T. Mahfoud, G. Molnar, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Applied Physics Letters* 99 (2011) 053307.
- [55] T. Mahfoud, G. Molnar, S. Bonhommeau, S. Cobo, L. Salmon, P. Demont, H. Tokoro, S.I. Ohkoshi, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 15049.
- [56] C. Lefter, I.y.A. Gural'skiy, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, P. Demont, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 8 (2014) 191.
- [57] V. Legrand, S. Pillet, C. Carbonera, M. Souhassou, J.F. Letard, P. Guionneau, C. Lecomte, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2007) 5693.
- [58] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *European Physical Journal B* 38 (2004) 541.
- [59] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, (1971).
- [60] P. Guionneau, F. Le Gac, S. Lakhoufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.F. Letard, P. Negrier, D. Mondieig, J.A.K. Howard, J.M. Leger, *Journal of Physics-Condensed Matter* 19 (2007).
- [61] W. Irler, G. Ritter, E. König, H.A. Goodwin, S.M. Nelson, *Solid State Communications* 29 (1979) 39.
- [62] T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.A. Real, J. Zarembowitch, *Inorganic Chemistry* 32 (1993) 5305.
- [63] S. Decurtins, P. Gutlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorganic Chemistry* 24 (1985) 2174.
- [64] A. Hauser, *Chemical Physics Letters* 124 (1986) 543.

- [65] W. Linert, M.C. Grunert, A.B. Koudriavtsev, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds Iii*, 2004, p. 105.
- [66] J.P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, F. Varret, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 6325.
- [67] N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M.C. Munoz, J.F. Letard, A. Bousseksou, J.P. Tuchagues, J.J. McGarvey, A.C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J.A. Real, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 4276.
- [68] J.A. Rodriguez-Velamazan, M. Castro, E. Palacios, R. Burriel, J.S. Costa, J.F. Letard, *Chemical Physics Letters* 435 (2007) 358.
- [69] W. Morscheidt, J. Jeftic, E. Codjovi, J. Linares, A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *Measurement Science & Technology* 9 (1998) 1311.
- [70] E. Codjovi, W. Morscheidt, J. Jeftic, J. Linares, M. Nogues, A. Goujon, O. Roubeau, H. Constant-Machado, A. Desaix, A. Bousseksou, M. Verdagner, F. Varret, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals* 334 (1999) 1295.
- [71] A. Rotaru, J. Linares, F. Varret, E. Codjovi, A. Slimani, R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Haasnoot, *Physical Review B* 83 (2011) 224107.
- [72] E.D. Loutete-Dangui, E. Codjovi, H. Tokoro, P.R. Dahoo, S. Ohkoshi, K. Boukheddaden, *Physical Review B* 78 (2008).
- [73] K. Boukheddaden, E.D. Loutete-Dangui, E. Codjovi, M. Castro, J.A. Rodriguez-Velamazan, S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Koubaa, Y. Abid, F. Varret, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 013520.
- [74] A. Goujon, F. Varret, K. Boukheddaden, C. Chong, J. Jeftic, Y. Garcia, A.D. Naik, J.C. Ameline, E. Collet, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 4055.
- [75] L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, S. Gao, *Chemical Communications* 46 (2010) 2554.
- [76] J.A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret, J. Zarembowitch, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 4650.
- [77] D. Chiruta, J. Linares, P.R. Dahoo, M. Dimian, *Journal of Applied Physics* 112 (2012).
- [78] D. Chiruta, J. Linares, Y. Garcia, P.R. Dahoo, M. Dimian, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013 (2013) 3601.
- [79] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.M. Savariault, F. Varret, J.P. Tuchagues, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 271.
- [80] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J.P. Tuchagues, *Inorganic Chemistry* 38 (1999) 4663.
- [81] D. Chiruta, J. Linares, Y. Garcia, M. Dimian, P.R. Dahoo, *Physica B: Condensed Matter* 434 (2014) 134.
- [82] D. Chiruta, J. Linares, M. Dimian, Y. Alayli, Y. Garcia, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013 (2013) 5086.
- [83] D. Chiruta, C.-M. Jureschi, J. Linares, P.R. Dahoo, Y. Garcia, A. Rotaru, *The European Physical Journal B* 88 (2015) 1.
- [84] A. Atitoaie, R. Tanasa, C. Enachescu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 1596.
- [85] A. Stancu, C. Enachescu, R. Tanasa, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *Frontiers in condensed matter physics research* Nova Science Publishers (2006).
- [86] J. Pavlik, R. Boca, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2013) 697.
- [87] J. Wajnflasz, *J. Phys. Stat. Solidi* 40 (1970) 537.
- [88] R.A. Bari, J. Sivardiere, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4466.
- [89] M. Sorai, S. Seki, *Journal of the Physical Society of Japan* 33 (1972) 575.
- [90] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2142.
- [91] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 35 (1974) 555.
- [92] A. Bousseksou, H. Constantmachado, F. Varret, *Journal De Physique I* 5 (1995) 747.

- [93] J.A. Nasser, *European Physical Journal B* 21 (2001) 3.
- [94] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 1087.
- [95] J. Linares, J. Nasser, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, F. Varret, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 140 (1995) 1507.
- [96] A.M. Apetrei, C. Enachescu, R. Tanasa, L. Stoleriu, A. Stancu, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 3673.
- [97] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita, L. Stoleriu, A. Stancu, *Physical Review B* 86 (2012) 054114.
- [98] I. Shteto, J. Linares, F. Varret, *Physical Review E* 56 (1997) 5128.
- [99] J. Linares, C. Enachescu, K. Boukheddaden, F. Varret, *Polyhedron* 22 (2003) 2453.
- [100] P. Gütlich, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 638 (2012) 15.
- [101] M. Seredyuk, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gutlich, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 2513.
- [102] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Advanced Materials* 19 (2007) 1359.
- [103] G. Molnar, I.y.A. Gural'skiy, L. Salmon, W. Nicolazzi, C. Quintero, A. Akou, K. Abdul-kader, G. Felix, T. Mahfoud, C. Bergaud, C. Bartual-Murgui, C. Thibault, C. Vieu, A. Bousseksou, in: H.R.R.S.G.A.L.C.S.C. Miuez (Ed.), *Photonic Crystal Materials and Devices X*, 2012.
- [104] A.H. Ewald, E. Sinn, *Inorganic Chemistry* 8 (1969) 537.
- [105] O. Company, <http://olikrom.com/>.
- [106] N.F. Sciortino, K.R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G.J. Halder, K.W. Chapman, J.-F. Letard, C.J. Kepert, *Angewandte Chemie-International Edition* 51 (2012) 10154.
- [107] T. Kosone, I. Tomori, C. Kanadani, T. Saito, T. Mochida, T. Kitazawa, *Dalton Transactions* 39 (2010) 1719.
- [108] K. Nishi, H. Kondo, T. Fujinami, N. Matsumoto, S. Iijima, M.A. Halcrow, Y. Sunatsuki, M. Kojima, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2013) 927.
- [109] D. Chiruta, J. Linares, M. Dimian, Y. Garcia, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013 (2013) 951.
- [110] K. Boukheddaden, J. Linares, H. Spiering, F. Varret, *European Physical Journal B* 15 (2000) 317.
- [111] M.M. Dîrtu, A. Rotaru, D. Gillard, J. Linares, E. Codjovi, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 7838.
- [112] M.M. Dîrtu, C. Neuhausen, A.D. Naik, A. Rotaru, L. Spinu, Y. Garcia, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 5723.
- [113] C. Lochenie, W. Bauer, A.P. Railliet, S. Schlamp, Y. Garcia, B. Weber, *Inorganic Chemistry* 53 (2014) 11563.
- [114] M.M. Dîrtu, F. Schmit, A.D. Naik, I. Rusu, A. Rotaru, S. Rackwitz, J.A. Wolny, V. Schunemann, L. Spinu, Y. Garcia, *Chemistry* 21 (2015) 5843.
- [115] C.-M. Jureschi, B.-L. Pottier, J. Linares, P. Richard Dahoo, Y. Alayli, A. Rotaru, *Physica B: Condensed Matter* 486 (2016) 160.
- [116] F. Volatron, L. Catala, E. Riviere, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *Inorganic Chemistry* 47 (2008) 6584.
- [117] D. Chiruta, C.-M. Jureschi, J. Linares, Y. Garcia, A. Rotaru, *Journal of Applied Physics* 115 (2014).
- [118] J.A. Nasser, K. Boukheddaden, J. Linares, *European Physical Journal B* 39 (2004) 219.
- [119] J.A. Nasser, *European Physical Journal B* 48 (2005) 19.
- [120] A. Gindulescu, A. Rotaru, J. Linares, M. Dimian, J. Nasser, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 09A959.
- [121] A. Rotaru, J. Linares, E. Codjovi, J. Nasser, A. Stancu, *Journal of Applied Physics* 103 (2008) 07B908.
- [122] J.A. Nasser, S. Topçu, L. Chassagne, M. Wakim, B. Bennali, J. Linares, Y. Alayli, *Eur. Phys. J. B* 83 (2011) 115.

- [123] A. Rotaru, A. Graur, G.-M. Rotaru, J. Linares, Y. Garcia, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 14 (2012) 529
- [124] F. Varret, S.A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, E. Codjovi, C. Enachescu, J. Linares, *Comptes Rendus Chimie* 6 (2003) 385.
- [125] K. Boukheddaden, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, V. Niel, J.A. Real, *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 7103.
- [126] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2426.
- [127] V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gütlich, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 393.
- [128] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gütlich, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 5045.
- [129] P. Gütlich, A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Garcia, *Journal of Physics-Condensed Matter* 16 (2004) S1087.
- [130] J. Jeftic, N. Menendez, A. Wack, E. Codjovi, J. Linares, A. Goujon, G. Hamel, S. Klotz, G. Syfosse, F. Varret, *Measurement Science & Technology* 10 (1999) 1059.
- [131] E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* 4 (2001) 181.
- [132] A. Rotaru, F. Varret, E. Codjovi, K. Boukheddaden, J. Linares, A. Stancu, P. Guionneau, J.F. Letard, *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 053515.
- [133] A. Bhattacharjee, M. Roy, V. Ksenofontov, J.A. Kitchen, S. Brooker, P. Gütlich, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2013) 843.
- [134] A. Rotaru, J. Linares, S. Mordelet, A. Stancu, J. Nasser, *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 043507.
- [135] Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, S. Miyashita, *Physical Review Letters* 100 (2008).
- [136] S. Klokishner, J. Linares, F. Varret, *Chemical Physics* 255 (2000) 317.
- [137] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wiczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M.F. Rudolf, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C-Chimie* 1 (1998) 523.
- [138] M.M. Dîrtu, F. Schmit, A.D. Naik, A. Rotaru, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *International Journal of Molecular Sciences* 12 (2011) 5339.