Cuprins

Introducere generală și motivație5
Capitolul 1: Introducere9
1.1 Fenomenul tranziție de spin9
1.2 Stadiul actual în domeniul proprietăților electrice ale materialelor cu tranziție de spin11
Capitolul 2: Proprietățile electrice ale compușilor cu tranziție de spin sub formă de pudră13
Capitolul 3: Elaborarea și caracterizarea unui dispozitiv electronic în configurație orizontală având ca elemente active particule de [Fe(Htrz) ₂ (trz)](BF ₄)17
Capitolul 4: Elaborarea și caracterizarea dispozitivelor nanoelectronice în configurație verticală23
Concluzii generale27
Diseminarea rezultatelor
Bibliografie selectivă33

Lista de Figuri

Figura 3.4. Dependența termicăa curentului electric înregistrat pe dispozitivul microelectronic având ca elemente active microparticule de $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (a) Comutarea stării de spin prin aplicarea unui câmp electric, înregistrată la temperatura de 80 °C (b) și respectiv 100 °C (c)

Figura 4.2 (**Panelul superior**) Variația în temperatură a susceptibilității magnetice (a) și a reflectivității optice (b) pentru complexul [Fe(bpz)₂(phen)] sub formă de pudră. (**Panelul Inferior**) (a) Măsurători de reflectivitate optică în temperatură variabilă pentru o joncțiune sticlă/SCO/Al. (b) Variația termică a reflectivității optice (λ =640 nm).......24

Introducere generală. Motivație.

În domeniul comutatorilor moleculari, compușii cu tranziție de spin (SCO) prezintă un interes special datorită gamei largi de potențiale aplicații în care pot fi utilizați. Acești complecși ce au la bază metale de tranziție prezintă fenomenul de comutare reversibilă între două configurații electronice numite starea "low spin" (LS) sau starea spin jos și starea high spin (HS) sau starea spin înalt [1-3]. Conversia între cele două stări poate fi declanșată de diferiți stimuli externi cum ar fi temperatura, presiunea, lumina sau prin iradiere cu raze X, câmp magnetic intens sau prin adsorpția de "molecule-oaspete". Cele două stări de spin pot fi detectate urmărind variația proprietăților lor magnetice, optice, mecanice, spectroscopice sau a proprietăților lor structurale. Modificările asociate tranziției de spin se pot propaga într-un mod cooperativ [4], care pot produce fenomene de histerezis chiar și la temperatura camerei. Un aspect interesant al tranziției de spin este acela că trecerea de la o configurație electronică la cealaltă poate avea loc într-un timp de ordinul picosecundelor [5], ceea ce poate conduce la o rată de procesare de ordinul THz. Din punct de vedere tehnologic, materiale SCO au fost propuse pentru numeroase aplicații, de la display-uri [6], memorii electronice [7], senzori de presiune și temperatură [8], senzori de gaz [9], nano-termometre [10], dispozitive optoelectronice [11] și actuatoare [12].

Având în vedere vasta aplicabilitate a acestor materiale, mai multe grupuri de cercetare au efectuat recent studii asupra proprietăților electrice ale compuşilor SCO, inclusiv posibilitatea de a le controla folosind un câmp şi / sau curent electric. Utilizarea de stimuli electrici pentru a controla (citire / scriere) starea de spin a sistemului ar oferi un mare avantaj asupra celorlalți stimuli, cum ar fi temperatura sau presiunea, din cauza unei dinamici mai rapide (mai puțină inerție) și prin posibilitatea reducerii dimensiunilor dispozitivelor și o mai bună compatibilitate cu tehnologia actuală. Într-adevăr, în timp ce proprietățile optice, vibraționale și magnetice au fost studiate extensiv pentru acești compuși, proprietățile lor electrice rămân în mare parte neexplorate.

Recent, mai multe rezultate încurajatoare au indicat o dependență a parametrilor electrici de starea de spin în moleculele SCO și nanoparticule. Cu toate acestea, în majoritatea acestor studii fabricarea și caracterizarea acestor dispozitive sunt destul de inadecvate, conducând la mai multe incertitudini în interpretarea rezultatelor, în special dând naștere la o discrepanță puternică între

proprietățile materialelor la nivel macroscopic. Cu toate acestea, rezultatele obținute sunt extrem de importante din punct de vedere fundamental, arătând perspective interesante pentru aplicații în domeniul spintronicii și al electronicii moleculare. Rezultatul de pionierat în caracterizarea electrică a materialelor SCO a fost detectarea variației termice a părții reale a permitivității dielectrice, care prezintă un comportament histeretic si de foto-comutare în acelasi mod în care susceptibilitatea magnetică depinde de starea de spin a acestora [13,14]. În acest caz, partea imaginară a permitivității dielectrice, care este legată de conductivitatea electrică nu prezintă nici un fel de dependență de starea de spin. Pentru a depăși acest impediment, o nouă abordare a fost propusă, obținând-se o îmbunătățire a conductivității materialelor SCO prin co-cristalizarea unor "cărămizi" moleculare conductoare și complecși moleculari cu SCO pentru a forma "hibrizi conductor-SCO" [15]. Această abordare a dus, în câteva cazuri, la o creștere a conductivității cu câteva ordine de mărime [16,17] însă nu s-a reusit să se pună în evidentă o dependentă clară de starea de spin a conductivității electrice . Primul exemplu al modificării conductivității în funcție de starea de spin a fost observată pentru complexul pur de [Fe(HB(pyrazolyl)₃)₂], însă interacțiunea complicată dintre gradele structurale și electronice de libertate a condus la schimbări ireversibile ale proprietăților fizice ale materialului după primul ciclu termic [18,19]. Un exemplu clar al dependenței conductivității electrice în regim static (cc), de starea de spin a fost observat la complexul [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (Htrz = 1H-1,2,4-triazole) sub formă de pudră și nanoparticule. Conductivitatea cc prezintă un ciclu de histerezis bine definit, cu starea LS mai conductivă, subliniind interacțiunea dintre temperaturile de tranziție și parametrii de activare a conductivității electrice [20]. Proprietățile de transport de sarcină ale materialelor SCO la nivel de moleculă unică sau la nivel de obiect unică (nanoparticulă unică) au fost prezentate în câteva publicații recente, cu rezultate promițătoare în vederea utilizării acestor materiale în electronica moleculara și spintronică [21-24]. În fiecare dintre aceste articole, caracteristicile curent-tensiune (I-V) au fost utilizate pentru a caracteriza dispozitivele moleculare, totuși rezultatele sunt destul de incerte din cauza faptului că modificarea curentului ar putea avea alte origini decât tranziția de spin. Interpretarea acestor rezultate sunt mai degrabă speculative datorită faptului că proprietățile fizice observate pe un ansamblu macroscopic de particule SCO au fost extrapolate la nivel de moleculă unică și nano-particulă unică.

În acest context, lucrarea de față își propune să prezinte o analiză mai aprofundată cu privire la proprietățile de transport de sarcină ale materialelor SCO, precum și integrarea acestora în

dispozitive micro- și nanoelectronice. Spectroscopia dielectrică de bandă largă a fost folosită pentru a analiza proprietățile electrice cvasi-statice și dinamice ale materialelor SCO la nivel macroscopic. Particule micrometrice cu tranziție de spin au fost integrate într-o manieră bine controlată între electrozi interdigitali din aur cu scopul de a obține dispozitive microelectronice și de a studia comportamentul lor în temperatură variabilă, sub iradiere luminoasă și efectul unui câmp electric extern. Robustețea și stabilitatea eșantionului și dispozitivul electronice au fost de asemenea studiate în diferite condiții. Dispozitivele electronice pe baza materialelor SCO au fost reduse la scară nanometrică, obținând o serie de dispozitive nanoelectronice cu filme subțiri. Toate măsurătorile electrice sunt completate prin analize chimice și structurale ale compușilor utilizați la fabricarea dispozitivelor micro/nanoelectronice.

Teza este organizat după cum urmează:

Teza debutează cu un capitol dedicat introducerii generale și a motivației din spatele acestei lucrări.

Capitolul 1 este structurat în două secțiuni principale constând dintr-o introducere în fenomenele fizice ce stau la baza tranziției de spin, stimulii care induc această tranziție, urmată de o scurtă descriere a tehnicilor utilizate pentru a detecta tranziția de spin. Cea de a doua parte a acestui capitol constă dintr-o prezentare exhaustivă a rezultatelor obținute în domeniul proprietăților electrice și fenomenelor de transport de sarcină în materiale SCO organizate în trei categorii principale: proprietățile electrice ale probelor macroscopice, dispozitive micro- și nano- și dispozitive moleculare.

Capitolul 2 începe cu o scurtă explicație a principiului de funcționare și teoria din spatele spectrometriei dielectrice. Pe baza rezultatelor anterioare obținute în echipa noastră de cercetare, [20,25] această tehnică a fost utilizată pentru a analiza proprietățile electrice statice și dinamice ale compusului [Fe (Htrz)₂(trz)](BF₄) și ale omologului sau celui diluat cu impurități de Zn. De asemenea, în acest capitol a fost analizat și rolul centrelor metalice de fier în mecanismul de transport de sarcină electrică. Au fost analizate diverși parametri electrici care reprezintă diferite fațete ale dinamicii de transport din aceste sisteme, cum ar fi: conductivitatea, permitivitate dielectrică și modulul electric. Studiul electric este completat de caracterizarea optică și spectroscopică a materialelor în scopul de a determina cu exactitate efectul diluării cu Zn asupra structurii, morfologiei precum și cu privire la proprietățile de transport de sarcină. Fabricarea unui dispozitiv microelectronic este prezentată în **Capitolul 3**, unde particule de dimensiuni micrometrice de [Fe (Htrz)₂(trz)](BF₄) au fost organizate prin dielectroforeză pe rețele de electrozi interdigitali din aur. Înainte de integrarea materialului în dispozitivul electronic, robustețea fenomenului SCO a fost testat prin efectuarea unui număr foarte mare de comutări termice. Influența diferiților solvenți asupra tranziției de spin a fost, de asemenea, testată. Parametrii optimi pentru dielectroforeză au fost determinați experimental pentru acest sistem, apoi efectul temperaturii, iradierea cu lumină și efectul tensiunii aplicate dispozitivului a fost investigat. O descoperire de excepție spre realizarea dispozitivelor spintronice reale ar fi controlul stării de spin folosind un stimul electric, prin urmare, efectul câmpului electric a fost studiat cu atenție. Rezultatele au fost apoi analizate cu ajutorul unui model simplu bazat pe interacțiunea dintre câmpul electric și momentul dipolului electric al acestui material.

Capitolul 4 descrie o abordare alternativă pentru măsurătorile de transport de sarcină în regim de tunelare bazate pe dispozitive robuste, reproductibile cu straturi subțiri din materiale cu tranziție de spin. Dispozitivele electronice în configurație verticală au fost fabricate utilizând complexul [Fe(bpz)₂(fen)] (bpz = dihidrobis (pirazolil) borat și fen = 1,10-fenantrolina). Acest complex a fost selectat deoarece este bine cunoscut pentru filmele subțiri de înaltă calitate ce pot fi obținute prin evaporare sub vid. Filme subțiri cu înălțimea de 10 nm, 30 nm și 100 nm au fost evaporate pe substrat de sticlă. Această abordare a permis investigarea tranziției de spin în stratul SCO prin mijloace optice concomitent cu detectarea variației rezistenței asociate regimului tunel (joncțiunea de10 nm) și regimul de rectificare (joncțiunile de30 nm și 100 nm). Valorile relativ ridicate ale curenților prin dispozitive obținute, a făcut posibilă și investigarea mecanismului de conducție utilizând spectrometrul de impedanță în temperatură variabilă. Măsurătorile electrice au fost completate de investigații optice, magnetice, cristalografice, și măsurători spectroscopice ale complexului SCO sub formă de pudră, de film subțire și în configurație de tip multistrat (catod-SCO-anod), permitand efeactuarea unui studiu complet al materialului și ale dispozitivelor nanoelectronice obținute.

Teza se încheie cu un capitol de concluzii generale și diseminarea rezultatelor.

Capitolul 1: Introducere

Acest capitol este format dintr-o introducere în fenomenul de tranziție de spin, prezentând mai întâi fenomenele electronice și termodinamice care guvernează tranziția de spin, urmată de prezentarea succintă a principalilor stimuli ce pot fi utilizați pentru a induce tranziția de spin și cele mai comune tehnici de detectare a fenomenului. Cea de a doua parte a acestui capitol oferă o revizuire a cercetării cu privire la proprietățile electrice și fenomenul de transport de sarcină în compușii cu tranziție de spin.

1.1 Fenomenul tranziție de spin

În cadrul teoriei câmpului cristalin s-a arătat că anumite metale din prima grupă de tranziție cu configurația electronică $3d^n$ ($4 \le n \le 7$), pot exista în două stări electronice fundamentale, în funcție de intensitatea câmpului de cristal: starea HS (High spin) și starea LS (Low Spin). Efectul unui câmp octaedric cauzează reorganizarea nivelelor de energie, ale orbitilor 3d în două nivele de energie: un prim nivel, t_{2g} compus din trei nivele (necuplate) de degenerescență (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) și un al doilea nivel, e_g^* compus din doi orbitali (anti-cuplați) și două nivele de degenerescență ($d_{z^2}, d_{x^2-z^2}$) cum este reprezentat schematic in Figura 1.1. Cele două nivele sunt separate de o energie $\Delta = 10$ Dq, ce caractezizează energia câmpului de ligand. Această diferență de energie depinde de natura ionului metalic, de liganzii ce îl înconjoară și dinstanța dintre metal-ligand.În cazul sistemelor cu mai mult de un electron pe pătura 3d, repulsia electron-electron (energia de împerechere П) trebuie luată de asemenea în considerare odată cu intensitatea câmpului de ligand. În cazul ionului de Fe^{II} cu configurația electronică $3d^6$, se pot distinge două cazuri posibile în funcție de intensitatea câmpului de ligand (Figura I.1), ducând la creerea a două stări fundamentale 1A_1 și 5T_2 :

În cazul în care Π > 10 Dq (câmp cristalin slab) : electronii 3d sunt redistribuiți pe cele două nivele energetice t_{2g} et e_g*respectând regula lui Hund pentru numărul maxim de spini paraleli. Spinul total rezultant este S = 2 iar configurația electronică mai favorabilă din punct de vedere energetic este starea paramagnetică HS, ⁵T₂ (t_{2g})⁴(e_g*)².

În cazul în care Π < 10 Dq (câmp cristalin puternic) : electronii se organizează în perechi pe orbitalul t_{2g} de energie joasă, contrar regulii lui Hund. Spinul total rezultant este S = 0 iar complexul se află în starea diamagnetică LS, ¹A₁ (t_{2g})⁶.



Figura1.1.Nivelele de degenerescență și configurația electronică ale celor două stări de spin în cazul unui compus octaedric pe baza de Fe^{II}.

Schimbarea stării de spin poate fi indusă prin diferiți stimuli externi, cum ar fi variațiile de temperatură, presiune, iradiere luminoasă, câmp magnetic sau câmp electric, cu toate acestea, cel mai comun mod de a detecta tranziția de spin este prin variația temperaturii.O curbă caracteristică traziției de spin trasată ca fracția HS γ_{HS} în funcție de temperatură poate furniza o mulțime de informații în funcție de forma acesteia. Comportamente tipice cuprind tranziții de spin graduale, abrupte (cu sau fără histeresis) și sub formă de treaptă. Tehnici experimentale diferite pot fi folosite pentru a detecta starea de spin a materialului: măsurători de reflectivitate optică, măsurători magnetice, măsurători calorimetrice, spectroscopice și investigații cristalografice, etc.

1.2 Stadiul actual în domeniul proprietăților electrice ale materialelor cu tranziție de spin

Pornind de la lucrările de pionierat asupra bistabilității constantei dielectrice ale materialelor SCO sub formă de pudră la inducerea tranziției de spin într-o moleculă unică cu ajutorul unei tensiuni electrice, acest domeniu a avansat considerabil în ultimul deceniu. La scară macroscopică dependenta de starea de spin al transportului de sarcină electrică si proprietătile dielectrice oferă noi oportunități pentru investigarea dinamicii de transport și structura electronică a acestor compusi. Pe lângă interesul fundamental, aceste proprietăți deschid noi perspective în dezvoltarea de noi dispozitive micro- și nano-electronice multifuncționale (datorită stării de spin), totuși caracterul puternic izolant al acestor materiale reprezintă un obstacol pentru o serie de aplicatii. Această problemă a fost depăsită prin dezvoltarea de noi sisteme hibride pe bază de materiale SCO-conductor, care oferă, de asemenea, fenomene interesante de sinergie. Materialele hibride au fost mai întâi sintetizate prin co-cristalizarea de unități SCO și conductori moleculari, soluție care s-a dovedit foarte interesant din punct de vedere fundamental dar și o provocare din punct de vedere al sintezei. Într-un mod mai pragmatic, compusi SCO au fost, de asemenea, amestecati cu polimeri piezorezistivi, care conduc în cele din urmă la un comportament bistabil ale acestor materiale compozite. Alte abordări posibile pentru a depăși caracterul puternic izolant al acestor compuși SCO se bazează pe designul dispozitivului (Figure 1.2.). De exemplu, dispozitivele cu diferite canale de transport pot fi construite, în care fenomenul de tranziție de spin poate duce la o comutare a orbitalilor moleculari implicati în transportul sarcină elctrică.



Figura 1.2. Reprezentare schematică (a), caracteristicile I-V (b) și I-T (c) pentru un dispozitiv nanoelectronic având ca elemente active nanoparticule de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄).

O altă posibilitate de a fabrica dispozitive tunnel este de a utiliza filme subțiri cu tranziție de spin pentru a obține joncțiuni nanometrice pe suprafețe mari, ceea ce ar duce la noi perspective pentru obținerea de dispozitive spintronice. Un alt domeniu aflat în ascensiune rapidă este studiul fenomenelor de transport de sarcină la nivel de moleculă unică. În cazul dispozitivelor monomoleculare s-a demonstrat că un rol crucial asupra structurii electronice și a proprietăților de comutare îl are cuplajul dintre moleculă și electrodul metalic. Cu toate acestea, prin controlul interfeței, rezultate remarcabile au fost prezentate pe molecule unice sau grupuri moleculare inclusiv, adresarea lor utilizând stimuli electrici. Cu toate acestea, studii suplimentare sunt necesare pentru a clarifica detaliile macroscopice atribuite la nivel mono-molecular.

Capitolul 2: Proprietățile electrice ale compușilor cu tranziție de spin sub formă de pudră

Caracterizarea electrică a materialelor SCO este esențială pentru înțelegerea comportamentului lor, și potențialele lor aplicații în dispozitive micro/nanoelectronice. În acest capitol proprietățile electrice cvasi-statice și dinamice ale compusului $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ și al analogului diluat cu impurități de Zn ($[Fe_{1-x}Zn_x(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ au fost studiate utilizând spectrometria de impedanță.

În prima parte a acestui capitol, este prezentat un comportament fără precedent a permitivității complexe, observat pe compusul [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (Figura 2.1). S-a arătat că frecvența de relaxare dielectrică este puternic dependentă de starea de spin a compusului, ceea ce denotă diferite mecanisme de relaxare, care ar putea fi legate de schimbările structurale (deformarea rețelei cristalografice) între cele două stări de spin. Atât conductivitatea ac si dc, precum și constanta dielectrică și frecvență de relaxare prezintă o dependență de starea de spin, cu o scădere importantă în aplitudine atunci când se produce tranziția din starea LS în starea HS. Tranziția inversă este insoțită de o creștere corespunzătoare. Toți acești parametrii reprezintă o fațetă diferită a dinamicii purtătorilor de sarcină, conferind proprietăți unice acestui material și făcându-l interesant pentru comutatoare electronice și memorii precum și pentru condensatori variabili termic datorită ciclului de histerezis în conductivitate și constanta dielectrică.



Figura 2.1 (**Panelul superior**) Partea reală a conductivității a compusului $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ în funcție de temperatură, înregistrate la temperaturile selectate pe ramura (a) ascendentă și (b) descendentă. (c) Spectrul conductivității înregistrat la 350 K în stările HS și LS. Fiturile liniare pentru regiunea de frecvențe înalte sunt de asemenea prezentate. (d) Histerezis termic al lui σ ' înregistrat pentru 10 kHz și 100 kHz. (**Panelul inferior**) (a) Partea imaginară a modulului electric M" pentru temperaturile selectate pe ramura descendentă. (b) Dependența de spin a lui M" înregistrat la 350 K. c) Variația modulului electric normalizat (M"/M"_{max}) în funcție de frecvența redusă (f/f_{max}). d) Histerezis termic al timpilor de relaxare ($\tau_{1,2}$).

Înlocuirea centrilor ionici "activi" de Fe (II) cu ioni "inactivi" de Zn a dus la descoperirea unor informatii importante despre transportul de sarcină electrică în acest compus. Schimbarea centrilor metalici este omogenă iar compușii obținuți sunt izostructurali. Ionii de fier si-au păstrat proprietățile lor de tranziție de spin în compușii diluați, dar cum era de așteptat, odată cu cresterea gradului de diluare cu zinc, a fost observată o pierdere a cooperativitătii si o translatie a tranzitiei de spin spre temperaturi mai joase. S-a demonstrat că fenomenul de tranzitie de spin poate fi, de asemenea, detectat prin dependenta de temperatură a conductivității electrice în regim dinamic (a.c.) și al modulului electric și s-a arată că, practic, toți parametrii electrici dependenti de material, precum conductivitatea electrică, modul electric, frecventa de tăiere, frecvența de relexare, etc. prezintă o dependență de starea de spin. În special, s-a arătat că tranziția de spin din LS în HS a condus la o scădere sistematică a conductivității electrice și a frecvențelor de salt al purtătorilor de sarcină, fapt ce este in corelație cu valorile mai ridicate ale energiilor de activare din starea HS. Diluarea cu Zn a centrilor activi de Fe nu se schimbă barierele de activare, dar conduce la o scădere importantă a frecventelor de salt a purtătorilor de sarcină, care se reflectă prin scăderea conductivității electrice de cca. 6 ordine de mărime. Ținând cont de similaritatea structurală și morfologică ale eșantioanelor pure și diluate cu Zn, aceste rezultate indică faptul că ionii de fier cu orbitali liberi 3d⁶ participă direct la fenomenul de transport de sarcină, în contrast cu ionii de Zn(II) care au orbitalii 3d¹⁰ ocupati.



Figura 2.2. Figura 2.2. Dependența conductivității a.c. de frecvență și temperatură pentru diverse procentaje ale diluării cu impurități de Zn: S1 < S2 < S3

Capitolul 3: Elaborarea și caracterizarea unui dispozitiv electronic in configurație orizontală pe baza particulelor de [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)

În cadrul acestui capitol este descris procesul de fabricatie și caracterizarea dispozitivelor microelectronice bazate pe materiale SCO obținute prin organizarea particulelor de [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) cu dimensiuni micrometrice prin dielectroforeză. În primă parte am determinat parametrii optimi pentru organizarea particulelor între electrozii interdigitali, care neau permis să obținem o acoperire cu particule densă și destul de uniformă între electrozi. În acord cu rezultatele anterioare, fiecare dispozitiv prezentă un histerezis termic la aplicarea unei tensiuni, fenomen pe care il putem corela în mod clar cu tranziția de spin. În acord cu măsurătorile privind probele sub formă de pudră (Capitolul 2) curentul din dispozitivul microelectronic este semnificativ mai mare în starea LS decât în starea HS. Pentru testarea fiabilității dispozitivelor create am realizat o analiză a stabilității tranziției de spin atât pentru materialul propriu zis (bulk) cât și integrat în dispozitiv sub formă de nanoparticule.



Figura 3.1. Histeresis termic înregistrat opticpentru $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ corespunzătoare tranziției de spin înainte și după 1100 și 3000 cicluri consecutive.

Astfel am pus în evidență faptul că prticulele își păstrează proprietățile lor de tranziție de spin chiar și după 3000 de cicluri de comutare termice în atmosferă ambiantă, dar ramura de răcire a histerezisului asociat cu tranziția de spin este translatată încet spre temperaturi mai ridicate (Figura 3.1). Dispozitivele microelectronice au fost fabricate utilizând procesul de dielectroforeză în organizarea particulelor cu tranziție de spin între electrozii interdigitali, ce au fost fabricați prin tehnici convenționale de fotolitografie și liftoff. Datorită faptului că în aceste experimente dimensiunile particulelor au fost modificate față de cele prezentate în [25], eficiența dielectroforezei a fost re-evaluată. Particulele au fost dispersate în etalon, obținând o soluție coloidală cu o concentrație de 2 g/L. Soluția a fost depusă pe electrozi și un câmp electric a fost aplicat prin două micro-contacte din tungsten cu vârful din aur. După 10 secunde, soluția în exces a fost îndepărtată și câmpul electric a fost întrerupt. Parametrii optimi pentru dielectroforeză au fost determinați experimental (7.5 V_{RMS}la o frecvență de 10 kHz) și au fost utilizați pentru fabricarea tuturor dispozitivelor prezentate.



Figura 3.2 (a) Curbe curent – temperaturăc aracteristice dispozitivelor electronice după 21 cicluri termice consecutive. (b) Variația intensității curentului înregistrat pe ramura ascendentă pe parcursul a 21 cicluri termice.

Curbele I vs. T înregistrate pe dispozitivele microelectronice sunt prezentate în Figura 3.2a. Dependența termică a caracteristiclor sunt asemănătoare cu cele observate pe un compus similar (C1 prezentat în ref [20]) și prezintă un comportament puternic activat termic. Intensitatea curentului crește exponențial de la 0.3 nA la 7.6 nA în jurul temperaturii de 387 K, apoi o scădere abruptă la 2.5 nA este înregistrată în jurul temperaturii de 402 K, ceea ce este o indicație clară a tranziției din starea LS în starea HS. Pe ramura descendentă, intensitatea curentului prezintă o dependență termică mai puțin accentuată iar în jurul temperaturii de 367 K curentul prezintă o creștere de la 0.8 nA la 1.3 nA la 352 K, ceea ce este în bună concordață cu traziția sistemului din starea HS în LS.

La nivelul dispozitivului, tranziția de spin apare, de asemenea, robustă, dar intensitatea curentului scade continuu după fiecare ciclare termică, fapt ce a fost atribuit tentativ la o deteriorare a particulelor/particulei și/sau între particule și contactul acestora cu electrozii. Studii suplimentare vor fi necesare pentru a depăși această problemă și de a obține mai multe dispozitive robuste. O altă posibilă abordare ar fi încapsularea dispozitivului. Am investigat, de asemenea, efectul de iradiere luminoasă asupra acestor dispozitive. Prin stabilirea temperaturii în interiorul ciclului de histerezis în stare LS, o scădere reversibilă în intensitatea curentului, precum și o creștere ireversibilă lentă a curentului a fost observată sub iradiere luminoasă (Figura 3.3). În starea HS nici un efect nu a putut fi detectat în condiții identice (tensiune aplicată, iradiere luminoasă).

Aceste fotoefecte par a fi legate de mobilitatea purtătorilor de sarcină, care crește odată cu creșterea temperaturii și care este semnificativ mai mare în starea LS în comparație cu starea HS. Fenomenele induse prin iradiere luminoasă sunt de asemenea legate într-o anumită măsură și de atmosfera în care se află dispozitivul, mai exact, efectele sunt mai pronunțate în prezența oxigenului și a umidității. Mai mult decât atât, nici o corelație nu s-a putut face între spectrul de absorbție al compusului cu traziție de spin și lungimea de undă aplicată. Ultimele două observații pot indica faptul că mecanismul din spatele acestor fenomene induse prin iradiere luminoasă se află o reacție redox mediată de absorbanți. În timp ce pentru stabilirea exactă a mecanismului este nevoie de investigații suplimentare, este clar că această posibilitatea de a modula acest efect prin comutarea stării de spin a sistemului (în bucla de histerezis) este o proprietate nouă și

promițătore ale dispozitivelor electronice pe baza de SCO, care ar putea extinde domeniul de aplicare.



Figura 3.3. Variația în timp curentului măsurat prin dispozitivul microelectronic, măsurat la 368 K sub iradiere luminoasă, în cele două stări electronice HS și respectiv LS. Dispozitivul a fost succesiv irradiat la diferite lungimi de undă așa cum este indicat în figură.

În ultima parte a acestui capitol, comutarea stării de spin al unui dispozitiv electric pe baza de microparticule de [Fe (Htrz)₂(trz)](BF₄) este demonstrată utilizând un câmp electric extern. Comutarea unidirecțională de la starea metastabilă HS la starea stabilă LS a fost realizată prin aplicarea unui câmp electric în interiorul buclei de histerezis (Figura 3.4). Efectul câmpului electric a fost discutat în cadrul bine-cunoscutelor modelele statice și dinamice de tip Ising . Această abordare a permis o reproduce calitativă ale observațiilor experimentale: stabilizarea stării LS prin aplicarea unui câmp electric extern, comutarea lentă și incompletă în histerezis din cauza barierelor cinetice.



Figura 3.4. Dependența termică a curentului electric înregistrat pe dispozitivul microelectronic, având ca elemente active microparticule de [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) (a). Comutarea stării de spin prin aplicarea unui câmp electric, înregistrată la temperatura de 80 °C (b) și respectiv 100 °C (c)

Capitolul 4: Elaborarea și caracterizarea dispozitivelor nanoelectronice în configurație verticală

În ccest capitol este propusă o abordare alternativă pentru măsurătorile de transport de sarcină în regim de tunelare bazat pe dispozitive stabile, proiectate într-o configurație verticală pe suprafețe mari cu straturi subțiri din SCO (Figura 4.1). Această abordare ne-a permis sondarea stării de spin în stratul SCO prin mijloace optice concomitent cu detectarea variației rezistenței electrice atât în regim de tunelare (joncțiunea de 10 nm) cât și în regim de rectificare (joncțiunea de 30 nm și 100 nm). Valorile ridicate ale intensității curentului în dispozitivele fabricate facilitează studiile asupra mecanismelor de transport cu ajutorul spectroscopiei dielectrice în temperatură și frecvență variabilă.



Figura 4.1 Structura dispozitivului nanoelectronic. (a) reprezentare schematică a joncțiunii ITO/SCO/Al. (b) Fotografie a dispozitivului conținând șase joncțiuni. Regiunile cu ITO și SCO sunt delimitate prin linii punctate. Contactele din lac de argint sunt de asemenea vizibile.

În mod evident, un posibil obstacol pentru această abordare constă în obținerea de straturi ultrasubțiri, fără posibilitatea de a scurtcircuita electrozii pe suprafețe mari, care rezistă de asemenea, la depunerea (prin evaporare) electrodului metalic superior. În acest scop a fost ales complexul [Fe(bpz)₂(phen)] (bpz =dihidrobis(pyrazolyl)borat și phen = 1,10-fenantrolină), care este unul dintre singurii compuși cu tranziție de spin care pot fi depuși în straturi subțiri prin

evaporare. Compusul în formă de pudră[Fe(bpz)₂(phen)] prezintă o tranziție de spin destul de abruptă, cu un histerezis foarte îngust, în timp ce filmele depuse în vid prezintă o tranziție de spin graduală (Figura 4.2). Atât pudra cât și straturile subțiri prezintă fenomenul de comutare a stării de spin prin iradiere luminoasă (light-induced excited spin-state trapping, LIESST) sub ca. 50 K. Important de precizat este că, proprietatea de tranziție de spin ale filmelor sunt practic independente de grosimea stratului de (cel puțin) 1 μm până la nivelul unei molecule unice, ceea ce face acest material ideal pentru dispozitive nanoelectronice. Dispozitivele fabricate au fost studiate în temperatură variabilă în regim de curent continuu și curent alternativ, precum și izoterm la 5 K, în timp ce s-a încercat producerea efectului LIESST în proprietăți electrice.



Figura 4.2 (Panelul superior) Variația în temperatură a (a) susceptibilității magnetice și (b) a reflectivității optice pentru complexul [Fe(bpz)₂(phen)] sub formă de pudră. (Panelul inferior) (a) Reflectivitate optică în temperatură variabilă pentru o joncțiune sticlă/SCO/Al. (b) Variația termică a reflectivității optice (λ =640 nm).

Dispozitivele cu joncțiuni de 10 nm prezintă fenomenul de tunelare (Figura 4.3), în timp ce joncțiunile de 100 nm prezintă un comportament de diodă într-o gamă largă de temperaturi. Dispozitivele de 30 nm prezintă un comportament intermediar: având o caracteristică tipică procesului de tunelare la temperaturi mici și rectificare la temperaturi mari (Figura 4.4). Dovezile experimentale că tranziția de spin în joncțiunile tunel duce la o creștere / scădere substanțială și reversibilă a curentului de tunelare (până la 50%), în starea LS/HS al sistemului au fost corelate cu schimbarea frecvenței și distanței de salt al purtătorilor de sarcină odată cu tranziția de spin.



Figura 4.3. Caracteristicile electrice ale joncțiunii de 10 nm. (a) Caracteristici I-V înregistrate la temperatura ambiantă, 100 K și 5 K. (b) Variația termică a conductivității joncțiunii. (c) Efectul iradierii luminoase a dispozitivului la 100 K. (d) Efectul iradierii cu lumină vizibilă asupra curentului din joncțiune, la 5 K urmată de o încălzire a dispozitivului de la 5 K la 100 K fără iradiere luminoasă.

În regimul de injectare de sarcini nici un efect al tranziției de spin nu poate fi observat, însă acest lucru ar putea fi pur și simplu mascat de proprietățile intrinseci ale acestor joncțiuni. În general aceste rezultate oferă perspective foarte promițătoare pentru utilizarea compușilor cu tranziție de spin în dispozitive spintronice. În plus, din moment ce proprietățile magnetice ale joncțiunii se modifică la tranziția dintr-o stare în alta, (diamagnetic - paramagnetic) posibilele aplicații în spintronică pot fi și mai variate. Având în vedere stadiul actual în domeniul SCO este clar că nu există nici un obstacol fundamental de a fabrica joncțiuni nanometrice cu compuși cu tranziție de spin ce comută la temperatura camerei. Pe de altă parte, provocarea tehnică este substanțială, deoarece va fi necesar să se dezvolte metode pentru depunerea de straturi subțiri ale acestor compuși molecular între electrozi magnetici într-o manieră controlată și reproductibilă.



Figura 4.4. Caracteristicile electrice ale joncțiunii de 10 nm. (a) Caracteristici I-V înregistrate la temperatura ambiantă și 5 K. b) Variația termică a conductivității joncțiunii. (c-d) Efectul iradierii cu lumină vizibilă asupra curentului din joncțiune la 100 K (c) și 5 K (d).

Concluzii generale

Cercetarea prezentată în această teză a fost motivată de interesul tot mai mare al cercetătorilor în studiul și dezvoltarea de aplicații bazate pe materiale cu tranziție de spin. Aceste materiale prezintă caracteristici interesante, cele mai importante fiind comutarea moleculară și histerezisul la nivel nanometric. Aceste proprietăți, împreună cu timpii scăzuți de comutație, sensibilitatea la diferiți stimuli externi și flexibilitatea de proiectare fac ca acești compuși sa fie considerați materiale potrivite pentru diverse aplicații tehnologice, cum ar fi senzori, afișoare, memorii sau dispozitive de comutație. În ultimul deceniu au fost propuse mai multe prototipuri și concepte pentru diferite dispozitivelor utilizând stimuli electrici sunt relativ rare. Acest lucru ar putea fi o consecință a înțelegerii destul de limitate a proprietăților electrice ale acestor materiale, chiar dacă există mai multe studii remarcabile pe această temă. Pornind de la stadiul actual în acest domeniu, această teză vizează analiza unor proprietăți electrice interesante dintr-un punct de vedere experimental, pentru o serie de material SCO selectate.

Într-o primă fază, complexul cu tranziție de spin de referință [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) sub formă de pudră a fost analizat din punct de vedere electric utilizând spectrometria de impedanță. Am confirmat o valoare relativ scăzută a conductivității electrice în regim static (c.c.), (ca. 10⁻⁹ S/cm la 293 K) și am demonstrat că scăderea raportată anterior, a conductivității electrice c.c., la tranziția de spin este, de asemenea, observabilă în conductivitatea a.c. într-un interval larg de frecvențe (1 Hz – 1 MHz). Formalismul modulului electric a fost utilizat pentru a caracteriza mecanismul de transport de sarcină electrică, această abordare a evidentiat co-existenta a două vârfuri distincte de relaxare dielectrice la aceeasi temperatură corespunzătoare celor două stări de spin diferite. Valorile mari ale frecvenței de relaxare dielectrice în starea LS sugerează că această creștere a conductivității electrice în starea LS are loc ca urmare a unei rate de salt a purtătorilor de sarcină (polaroni) mai mare. Considerăm că acest mecanism caracterizează tendința generală pentru majoritatea compusilor SCO, deoarece frecventele de salt al purtătorilor de sarcină sunt puternic legate de densitatea și frecvențele fononilor, care se modifică într-un mod similar în această categorie de materiale moleculare. Proprietățile electrice ale compușilor [Fe₁₋ $_xZn_x(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ (x = 0, 0.26 and 0.43) au fost investigate în scopul de a determina influența schimbării ionului de fier "activ" cu ioni de zinc "inactivi". Analizele fizico-chimice au

arătat că probele obținute sunt izostructurale iar diluarea cu Zn a fost omogenă în întreaga particulă (de morfologie similară), ceea ce satisface condițiile necesare pentru o comparație pertinentă a proprietăților lor de transport de sarcină electrică. Utilizând spectroscopia dielectrica, o scădere considerabilă în conductivitatea electrică de ca. 6 ordine de mărime a fost măsurată pentru compusul cu cea mai mare diluție, precum și o translație a tranziției de spin spre temperaturi mai scăzute și o scădere a lățimii histerezisului. În timp ce cele două fenomene din urmă erau destul de previzibile, scăderea conductivității este un rezultat remarcabil care dovedește că ionii de fier participă direct în procesul de transport de sarcină.

Folosind micro- și nano-particule ale complexului molecular cu tranziție de spin [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄), au fost fabricate dispozitive microelectronice prin organizarea acestora pe rețele de microelectrozi interdigitali. Organizarea particulelor s-a făcut folosind tehnica de dielectroforeză. Dispozitivele rezultate au fost testate prin mijloace electrice, prezentând o dependență clară și reproductibilă a curentului măsurat de starea de spin. Deși tranziția de spin în material ar putea rezista la peste 3000 cicluri de comutare termice (cu o scădere lentă a lărgimii ciclului de histerezis), la nivelul dispozitivului a fost observată o scădere semnificativă a intensității curentului după fiecare ciclu. Acest lucru a fost atribuit unei degradări progresive a contactelor electrice dintre particulele și electrozii de aur. Aceste dispozitive au fost apoi utilizate pentru a investiga influența diferiților stimuli externi, cum ar fi temperatura, tensiunea de polarizare, iradierea cu lumina și efectele atmosferei ambiante (prezența umidității și a oxigenului). Efecte ale iradierii cu lumină asupra intensitatea curentului s-au observat în starea LS dispozitivului. Aceste fenomene ar putea fi corelate cu mobilitatea purtătorilor de sarcină, care este semnificativ mai mare în starea LS a materialului în comparație cu starea HS. Fenomenele induse prin iradiere luminoasă observate sunt de asemenea legate într-o anumită măsură de atmosfera în care se află proba, efectele fiind mai pronunțate în prezența oxigenului și umidității, sugerând un proces fotochimic mediat de suprafață. Rezultatul cel mai promițător pe aceste dispozitive a fost efectuarea comutării starii de spin HS în LS prin intermediul unui câmp electric extern. Acesta este primul experiment de comutare a stării de spin folosind un câmp electric la scară macroscopică, cu toate acestea, conversia obținută prin aplicarea câmpului electric rămâne relativ scăzută (5 % în cel mai bun caz). Comutarea a fost efectuată în interiorul buclei de histerezis pe ramura descendentă, fapt care înlătură posibilitatea ca efectele observate să fie induse termic. Efectul câmpului electric asupra materialului SCO a fost reprodus calitativ

folosind un model de tip Ising modificat, în care diferența dintre permitivitatea dielectrică complexă dintre HS și LS a fost considerat ca ingredient principal pentru efectul câmpului.

Dispozitive nanoelectronice au fost fabricate, de asemenea, cu ajutorul compusului [Fe(bpz)₂(phen)] care a fost depus prin evaporare termică între electrozi verticali. În acest fel am putut fabrica dispozitive nanometrice pe suprafete mari, fără goluri în straturile subtiri evaporate, de 10, 30 si 100 nm grosime. Tranzitia indusă termic si prin iradiere luminoasă a fost confirmată în aceste dispozitive prin metode optice și corelate cu măsurători electrice. Mecanismul de transport în aceste dispozitive este dependent de grosimea stratului de SCO: comportament de tunnel pentru dispozitivul 10 nm și activare termiă și rectificare pentru dispozitivul 100 nm. Dispozitivul de 30 nm prezintă caracteristici intermediare: rectificare la temperaturi ridicate și comportament de tip tunel la temperaturi scăzute. Comutare stării de spin foto-induse a fost observat în mod clar în proprietățile electrice ale dispozitivelor, în regimul tunel pentru dispozitivele 10 nm și 30 nm, cu joncțiunea LS fiind mai puțin rezistivă (până la 50% mai mare decât jonctiunea HS). Putem afirma că valoarea curentul de tunelare mai scăzută în starea HS poate fi legată de rata de salt redusă de purtătorilor de sarcină. În cazul joncțiunilor redresoare (30 - 100 nm) nici un efect evident al tranziției de spin asupra caracteristicilor electrice nu pot fi evidențiată în ciuda predicțiilor teoretice convingătoare. Este posibil, totuși, că efectul SCO asupra intensității curentului să fie mascată de sensibilitatea intrinsecă a acestor dispozitive la schimbările de temperatură, precum și la iradierea cu lumină.

Rezultatele obținute în acestă teză subliniază faptul că materialele moleculare cu tranziție de spin pot fi încorporate în diverse dispozitive micro și nanoelectronice într-un mod destul de simplu pentru a permite o modulare reversibilă a parametrilor electrici ale dispozitivului prin intermediul tranziției de spin. Din punct de vedere fundamental, studii suplimentare, inclusiv abordări experimentale, precum și teoretice, va fi necesarepentru a obține mai multe informații legate de relația dintre structura moleculară și proprietățile electrice ale acestor compuși. Calculele DFT pot fi deosebit de utile în acest scop. În ceea ce privește potențialele aplicatii, dispozitivele în configurație verticală par foarte promițătoare în special, studiile de magnetotransport ale acestor dispozitive reprezintă o perspectivă interesantă datorită schimbării concomitente a caracteristicilor electrice si magnetice. Pentru continuarea progreselor în această direcție, este necesară fabricarea de dispozitive nanoelectronice având complecși moleculari prezentând o tranziție de spin la temperatura camerei. Investigații amănunțite, atât teoretice (DFT) cât și experimentale (voltametrie, spectroscopie fotoelectronică) asupra orbitalilor moleculari implicați în procesul de transport de sarcină vor fi de asemenea indispensabile.

Diseminarea rezultatelor

[1] Lefter, C.; Gural'skiy, I.y.A.; Peng, H.; Moln´ar, G.; Salmon, L.; Rotaru, A.;Bousseksou, A.; Demont, P. "Dielectric and charge transport properties of the spin crossovercomplex [Fe(Htrz)2(trz)](BF4)", Physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters 2014, 8, 191-193.

[2] Lefter, C.; Tricard, S.; Peng, H.; Moln´ar, G.; Salmon, L.; Demont, P.; Rotaru,A.; Bousseksou, A. "Metal substitution effects on the charge transport and spin crossoverproperties of [Fe1xZnx(Htrz)2(trz)](BF4) (trz = triazole)", Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119, 8522-8529.

[3] Lefter, C.; Tan, R.; Dugay, J.; Tricard, S.; Moln´ar, G.; Salmon, L.; Carrey, J.; Rotaru, A.; Bousseksou, A. *"Light induced modulation of charge transport phenomenaacross the bistability region in [Fe(Htrz)2(trz)](BF4) spin crossover micro-rods"*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, **17**, 5151-5154.

[4] Lefter, C.; Tan, R.; Tricard, S.; Dugay, J.; Molnar, G.; Salmon, L.; Carrey, J.; Rotaru, A.; Bousseksou, A. "On the stability of spin crossover materials: From bulksamples to electronic devices", Polyhedron 2015, 102, 434-440.

[5] Lefter, C.; Tan, R.; Dugay, J.; Tricard, S.; Moln´ar, G.; Salmon, L.; Carrey, J.; Nicolazzi, W.; Rotaru, A.; Bousseksou, A. *"Unidirectional electric field-induced spin-state switching in spin crossover based microelectronic devices"*. *Chemical Physics Letters*, 2015, 644, 138-141, (*Editor's Choice article*).

[6] Lefter, C.; Davesne, V.; Salmon, L.; Molnar, G.; Demont, P.; Rotaru, A.;Bousseksou, A. "*Charge transport and electrical properties of spin crossover materials:towards nanoelectronic and spintronic devices*", *Magnetochemistry*, Special Issue "SpinCrossover (SCO) Research" - Review, submitted.

[7] Lefter, C.; Rat, S.; Costa, J.S.; Manrique-Juarez, M.D.; Quintero, C.; Salmon, L.; Molnar, G.; Seguy, I.; Nicu, L.; Demont, P.; Rotaru, A.; Bousseksou, A., "Molecular spin-state switching in large-area vertical tunnel junctions", *Advanced Materials*, submitted 2016.

Bibliografie selectivă

- [1] P. Gutlich, H.A. Goodwin, *Topics in Current Chemistry. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I.*, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [2] P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angewandte Chemie-International Edition*, **33** (1994) 2024.
- [3] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chemical Society Reviews*, **40** (2011) 3313.
- [4] H. Spiering, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, 2004, p. 171.
- [5] J.K. McCusker, K.N. Walda, R.C. Dunn, J.D. Simon, D. Magde, D.N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **114** (1992) 6919.
- [6] J.F. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, Spin Crossover in Transition Metal Compounds III, 2004, p. 221.
- [7] O. Kahn, C.J. Martinez, *Science*, **279** (1998) 44.
- [8] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors* **12** (2012) 4479.
- [9] C. Bartual-Murgui, A. Akou, C. Thibault, G. Molnar, C. Vieu, L. Salmon, A. Bousseksou, *Journal of Materials Chemistry C*, **3** (2015) 1277.
- [10] L. Salmon, G. Molnar, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J.C. Micheau, A. Bousseksou, *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010) 5499.
- [11] M. Matsuda, K. Kiyoshima, R. Uchida, N. Kinoshita, H. Tajima, *Thin Solid Films* **531** (2013) 451.
- [12] H.J. Shepherd, I.y.A. Gural'skiy, C.M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nat Commun* **4** (2013).
- [13] A. Bousseksou, G. Molnar, Comptes Rendus Chimie 6 (2003) 1175.
- [14] S. Bonhommeau, T. Guillon, L.M.L. Daku, P. Demont, J.S. Costa, J.F. Letard, G. Molnar, A. Bousseksou, *Angewandte Chemie-International Edition***45** (2006) 1625.
- [15] C. Faulmann, K. Jacob, S. Dorbes, S. Lampert, I. Malfant, M.L. Doublet, L. Valade, J.A. Real, *Inorganic Chemistry* 46 (2007) 8548.
- [16] K. Takahashi, H.B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga, O. Sato, *Inorganic Chemistry*, **45** (2006) 5739.
- [17] M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Transactions* **40** (2011) 2154.
- [18] L. Salmon, G. Molnar, S. Cobo, P. Oulie, M. Etienne, T. Mahfoud, P. Demont, A. Eguchi, H. Watanabe, K. Tanakae, A. Bousseksou, *New Journal of Chemistry*, 33 (2009) 1283.
- [19] T. Mahfoud, G. Molnar, S. Cobo, L. Salmon, C. Thibault, C. Vieu, P. Demont, A. Bousseksou, *Applied Physics Letters*, **99** (2011).
- [20] A. Rotaru, I.y.A. Gural'skiy, G. Molnar, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chemical Communications*, **48** (2012) 4163.
- [21] C. Etrillard, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, J.-F. Letard, B. Doudin, *Chemical Communications*, **47** (2011) 9663.
- [22] M.S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Muller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angewandte Chemie-International Edition*, **49** (2010) 1159.

- [23] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernand-Mantel, J.S. Seldenthuis, A. Beukman, H.S.J. van der Zant, *Physical Review B*, 83 (2011) 245415.
- [24] F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E.A. Osorio, E. Coronado, H.S.J. van der Zant, *Advanced Materials*, **23** (2011) 1545.
- [25] A. Rotaru, J. Dugay, R.P. Tan, I.y.A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnar, M. Respaud, A. Bousseksou, *Advanced Materials*, **25** (2013) 1745.