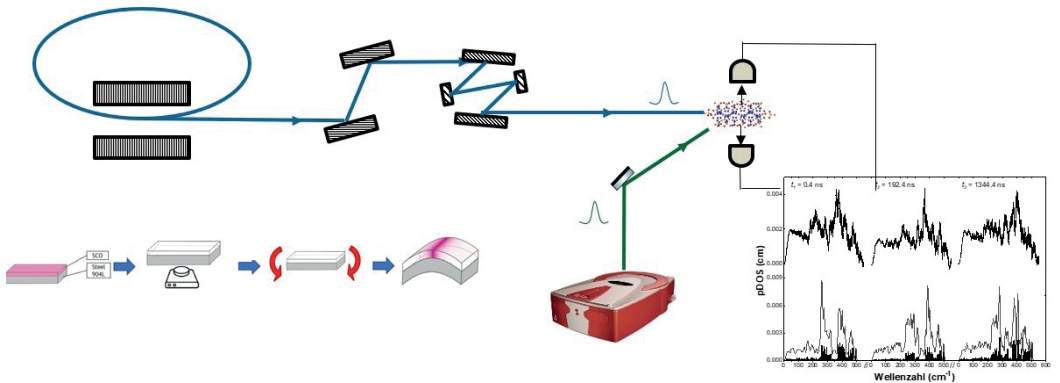


Optical and deformation induced spin switching in SCO materials

Tim Hochdörffer



Optical and deformation induced spin switching in SCO materials

Dissertation

Tim Hochdörffer

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation

Betreuer: Prof. Dr. Volker Schünemann

Zweitgutachter: JProf. Dr. Benjamin Stadtmüller

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 04.02.2022

DE-386

Berichte aus der Physik

Tim Hochdörffer

**Optical and deformation induced spin switching
in SCO materials**

D 386 (Diss. Technische Universität Kaiserslautern)

Shaker Verlag
Düren 2023

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Kaiserslautern, TU, Diss., 2022

Copyright Shaker Verlag 2023

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8913-4

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Abstract

The spin states of iron(II) spin crossover (SCO) complexes can be reversibly switched by changing the temperature, applying pressure or illuminating with light. The consequential occupation of higher energy level potentials leads to a spin transition from low-spin (LS, $S = 0$) to high-spin (HS, $S = 2$) state that causes changes in the optical and magnetic properties as well as the color of the material. Due to this well identifiable change of properties, SCO compounds pose as promising materials for the development of memory devices and sensors.

One class of auspicious materials is polynuclear Fe(II)-aminotriazole compounds. The SCO properties of these complexes depend on the type of anions and can lead to a SCO transition in the form of hysteresis which is essential for the development of memory devices. Thereby, a temperature range exists where both the LS, as well as the HS state, are stable. This property originates from cooperativity between the switchable spin centers. The intramolecular cooperativity in aminotriazole compounds is conveyed by the shared ligands between two Fe(II) centers. Thus, the comprehension of spin transitions can be extended by investigating iron-ligand vibrations.

SCO may be used as deformation sensor systems for engineering materials like steel since the possibility of using SCO films as a pressure sensor has been known for years. However, the development of suitable production methods for such SCO films has been a challenge due to the poor solubility of SCO materials in typical solvents and difficulties in forming SCO films at room temperature. In the context of this work, SCO films were investigated, which were obtained from a novel synthesis of the material $[\text{Fe}(\text{atrz})_3]\text{Cl}_2$. These layers show a purple color at room temperature, which indicates the LS state of the SCO material. However, a transition to a transparent discoloration of the film can be observed at higher temperatures. This transparent color is characteristic of the HS state of the SCO material. Mössbauer and Raman spectroscopy show that the SCO film has spin transition temperatures different from the powder, which was produced from a typical synthesis. The temperatures are $T_1 \approx 300$ K and $T_1 \approx 320$ K for the film and therefore, are in the range of room temperature, which makes this material particularly interesting for the utilization in the technology of steel samples coated with SCO films.

Mechanical load experiments in the form of bending experiments, which were carried out at a temperature of 333 K, show a change in the color of the deformed area from transparent to purple. In contrast, the undeformed area was still transparent. This color change was maintained for about 24 hours without the sample being heated, which means that the change, which is particularly important for technical application, is long-lasting. This change could originate from an increase in the vertical shift in the potentials of the LS and HS states that occurs due to the bending of the material. Consequently, this shift leads to a stabilization of the LS state. The results of the present work show that the SCO film shows the necessary properties for use as a deformation sensor system.

A further focus of this work is the investigation of optically induced HS states on a time scale from nanoseconds to microseconds after optical excitation. The easy implementation of laser systems in modern technical applications allows the use of SCO complexes as data storage since the spin transition can be optically stimulated. However, not all phenomena that occur after optical excitation have been explored. Therefore, a novel optical pump-nuclear inelastic scattering probe setup was used at beamline P01, PETRAIII, DESY Hamburg to determine the molecular vibrations that influence the SCO properties of the complex $[\text{Fe}_3(\text{atrz})_3](\text{MSF})_4(\text{SO}_4)$. The results of the measurements, which were carried out with a femtosecond laser with pulse energies of 2.4 nJ, show that the molecular vibrations and thus, the partial ^{57}Fe phonon density of vibrational states (pDOS) at the times $t_1 = 0.4$ ns, $t_2 = 192.4$ ns and $t_3 = 1344.4$ ns differ significantly. Thermal transition can be excluded because the

temperatures that are determined directly from the experimental data are about 50 K below the spin transition temperatures of the bulk powder of $[\text{Fe}_3(\text{atrz})_3](\text{MSF})_4(\text{SO}_4)$ $T_1 \approx 275$ K and $T_2 \approx 300$ K. With the help of theoretical simulations based on density functional theory (DFT) calculations, it is possible to trace the cause of these differences to conversion between spin isomers of the molecules with an identical ratio of LS and HS centers. In addition, both the experimentally and theoretically determined values for the energy and entropy show that this conversion is caused by the maximization of the entropy and the minimization of the energy of the system.

In conclusion, this work serves as a starting point for further research to establish SCO complexes for technical applications. In addition, this work introduces a novel method of optical pump-nuclear inelastic probe spectroscopy, which enables access to information about the molecular vibrations and the partial density of states involving iron movement on a time scale in the range from nanoseconds to microseconds. This was not possible with other techniques up to this point.

Zusammenfassung

Die Spinzustände von Eisen(II)-Spin Crossover (SCO)-Komplexen können durch Temperaturänderung, Druck oder Beleuchtung reversibel umgeschaltet werden. Die konsequente Besetzung höherer Energieniveaus führt zu einem Spin-Übergang vom Low-Spin- (LS, $S = 0$) zum High-Spin-Zustand (HS, $S = 2$), der eine Änderung der optischen und magnetischen Eigenschaften sowie der Farbe des Materials bewirkt. Aufgrund dieser gut erkennbaren Veränderung der Eigenschaften stellen SCO-Materialien vielversprechende Materialien für die Entwicklung von Speichergeräten und Sensoren dar.

Eine Klasse von vielversprechenden Materialien sind polynukleare Fe(II)-Aminotriazolverbindungen. Die SCO-Eigenschaften dieser Komplexe hängen von der Art der Anionen ab und können zu einem SCO-Übergang in Form einer Hysterese führen, die für die Entwicklung von Speicherbauelementen wesentlich ist. Dabei gibt es einen Temperaturbereich, in dem sowohl der LS- als auch der HS-Zustand stabil sind. Diese Eigenschaft ist auf die Kooperativität zwischen den schaltbaren Spin-Zentren zurückzuführen. Die intramolekulare Kooperativität in Aminotriazolverbindungen wird durch die gemeinsamen Liganden zwischen zwei Fe(II)-Zentren vermittelt. Somit kann das Verständnis von Spinübergängen durch die Untersuchung von Eisen-Liganden-Schwingungen erweitert werden.

SCO können als Dehnungssensorsysteme für technische Werkstoffe wie Stahl eingesetzt werden, da die Möglichkeit, SCO-Filme als Drucksensor zu verwenden, seit Jahren bekannt ist. Die Entwicklung geeigneter Herstellungsverfahren für solche SCO-Filme war jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit von SCO-Materialien in typischen Lösungsmitteln und Schwierigkeiten bei der Bildung von SCO-Filmen bei Raumtemperatur eine Herausforderung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden SCO-Schichten untersucht, die durch eine neuartige Synthese des Materials $[\text{Fe}(\text{atrz})_3]\text{Cl}_2$ gewonnen wurden. Diese Schichten zeigen bei Raumtemperatur eine violette Farbe, welche auf den LS-Zustand des SCO-Materials hinweist. Bei höheren Temperaturen kann jedoch ein Übergang zu einer transparenten Verfärbung der Schicht beobachtet werden. Diese transparente Farbe ist charakteristisch für den HS-Zustand des SCO-Materials. Mössbauer- und Raman-Spektroskopie zeigen, dass der SCO-Film andere Spinübergangstemperaturen aufweist als das Pulver, das aus einer typischen Synthese stammt. Die Temperaturen betragen $T_{\downarrow} \approx 300$ K und $T_{\uparrow} \approx 320$ K für den Film und liegen damit im Bereich der Raumtemperatur, weswegen dieses Material besonders interessant für die Anwendung in der Technologie der mit SCO-Filmen beschichteten Stahlproben ist.

Mechanische Belastungsversuche in Form von Biegeversuchen, die bei einer Temperatur von 333 K durchgeführt wurden, zeigen einen Farbwechsel des verformten Bereichs von transparent zu violett. Im Gegensatz dazu war der nicht verformte Bereich weiterhin transparent. Diese Farbveränderung blieb ca. 24 Stunden lang erhalten, ohne dass die Probe erwärmt wurde, womit gezeigt werden konnte, dass die Veränderung, die für die technische Anwendung besonders wichtig ist, eine längere Zeit beibehalten bleibt. Diese Veränderung könnte auf eine Zunahme der vertikalen Verschiebung der Potentiale der LS- und HS-Zustände zurückzuführen sein, die durch die Biegung des Materials entsteht. Diese Verschiebung führt folglich zu einer Stabilisierung des LS-Zustands. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass die SCO-Filme die notwendigen Eigenschaften für den Einsatz als Dehnungssensor-System aufweist.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung von optisch induzierten HS-Zuständen auf einer Zeitskala im Bereich von Nanosekunden bis Mikrosekunden nach optischer Anregung. Die einfache Implementierung von Lasersystemen in moderne technische Anwendungen ermöglicht den Einsatz von SCO-Komplexen als Datenspeicher, da der Spinübergang optisch angeregt werden kann. Allerdings sind noch nicht alle Phänomene, die nach optischer Anregung auftreten, erforscht worden. Daher wurde ein neuartiger optischer pump - nuclear inelastic scattering probe Aufbau an der

Beamline P01, PETRAIII, DESY Hamburg verwendet, um die Molekularschwingungen zu bestimmen, die die SCO-Eigenschaften des Komplexes $[\text{Fe}_3(\text{atrz})_3](\text{MSF})_4(\text{SO}_4)$ beeinflussen. Die Ergebnisse der Messungen, die mit einem Femtosekundenlaser mit Pulsenergien von 2.4 nJ durchgeführt wurden, zeigen, dass sich die Molekülschwingungen und damit die partielle ^{57}Fe -Phononendichte der Schwingungszustände (pDOS) zu den Zeitpunkten $t_1 = 0.4$ ns, $t_2 = 192.4$ ns und $t_3 = 1344.4$ ns deutlich unterscheiden. Ein thermischer Übergang kann ausgeschlossen werden, da die direkt aus den experimentellen Daten ermittelten Temperaturen etwa 50 K unter den Spinübergangstemperaturen des Pulvers von $[\text{Fe}_3(\text{atrz})_3](\text{MSF})_4(\text{SO}_4)$ $T_1 \approx 275$ K und $T_2 \approx 300$ K liegen. Mit Hilfe theoretischer Simulationen auf der Grundlage von Dichtefunktionaltheorie Rechnungen ist es möglich, die Ursache für diese Unterschiede auf die Umwandlung zwischen Spin-Isomeren von Molekülen mit identischem Verhältnis von LS- und HS-Zentren zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen sowohl die experimentell als auch die theoretisch ermittelten Werte für die Energie und die Entropie, dass diese Umwandlung durch die Maximierung der Entropie und die Minimierung der Energie des Systems verursacht wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Arbeit als Ausgangspunkt für weitere Forschungen zur Entwicklung von SCO-Komplexen für technische Anwendungen dient. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit eine neuartige Methode der optischen pump – nuclear inelastic probe Spektroskopie vorgestellt, die den Zugang zu Informationen über die Molekülschwingungen und die partielle Zustandsdichte von Eisenbewegungen auf einer Zeitskala im Bereich von Nanosekunden bis Mikrosekunden ermöglicht. Dies war mit anderen Techniken bisher nicht möglich.

Contents

1	Introduction	1
2	The Spin Crossover Effect	3
2.1	Introduction to the spin crossover effect.....	3
2.2	Spin transition curves and cooperativity.....	6
2.3	Influence of external stimuli on SCO compounds.....	8
2.4	Iron(II)-triazole polymers.....	10
3	Experimental techniques.....	13
3.1	Raman spectroscopy	13
3.2	Mössbauer effect and hyperfine interaction	15
3.2.1	The Mössbauer effect.....	15
3.2.2	Conventional Mössbauer spectroscopy	16
3.2.3	Hyperfine interactions.....	16
3.3	Nuclear Inelastic Scattering.....	18
3.4	Principle of pump-probe spectroscopy	22
4	Material and Methods.....	25
4.1	Investigated spin crossover materials	25
4.1.1	Fe-aminotriazole bulk powders.....	25
4.1.2	Fe-aminotriazole films.....	25
4.2	Experimental setup of Mössbauer, Raman and nuclear inelastic scattering experiments... 27	
4.2.1	Conventional ⁵⁷ Fe Mössbauer spectroscopy	27
4.2.2	Raman spectroscopy	28
4.2.3	Experimental Setup of nuclear inelastic scattering experiments.....	30
4.2.4	Experimental setup of the optical pump – nuclear inelastic scattering probe experiments.....	32
4.2.5	Film creation and mechanical deformation experiments	34
4.3	Data analysis.....	35
4.3.1	Calculation of the ⁵⁷ Fe partial phonon density of states.....	35
4.3.2	Detailed balance temperature calculations	35
4.3.3	Analysis of ⁵⁷ Fe Mössbauer spectra.....	36
4.3.4	Analysis of Raman spectra.....	36
4.3.5	Determination of the thermal spin crossover transition temperatures by Raman spectroscopy.....	37
4.4	Density functional theory.....	38

5	Spin crossover films as deformation sensors	39
5.1	Magnetic properties of bulk powder of 1 and film of 2	39
5.2	Vibrational properties of bulk powder of 1 and film of 2	40
5.2.1	Vibrational analysis of the Raman data	40
5.2.2	Vibrational analysis of the NIS data and DFT study	43
5.3	Mechanical deformation experiments on spin crossover films	49
5.4	Spin crossover films based on a novel synthesis with calcium	51
5.4.1	Vibrational analysis of the Raman data	51
5.4.2	Mechanical deformation experiments	53
6	Vibrational dynamics of photoexcited spin crossover transitions	55
6.1	Magnetic properties of bulk powder of 4	55
6.2	Vibrational properties of bulk powder of 4	57
6.2.1	Vibrational analysis of the Raman data	57
6.2.2	Vibrational analysis of the NIS data and DFT study	60
7	Optical Pump – Nuclear Inelastic Scattering Probe Experiments	65
7.1	Optical pump – NIS probe study of excited HS states with a laser power of 125 mW	66
7.2	DFT study of optically excited HS states with a laser power of 125 mW	69
7.3	Optical pump – NIS probe study of excited HS states with a laser power of 230 mW	74
7.4	DFT study of optically excited HS states with a laser power of 230 mW	76
8	Quantification of the cooperativity in SCO films	81
8.1	Magnetic properties of a film of 4	81
8.2	Vibrational properties of a film of 4	82
8.2.1	Vibrational analysis of the Raman data	82
8.2.2	Vibrational analysis of the NIS data	84
8.3	DFT study to characterize the cooperativity in SCO films	86
9	Conclusion and outlook	91
10	References	95
A	Appendix	107
	Publications	129
	Curriculum Vitae	131