

# RAPORT ȘTIINȚIFIC

privind implementarea proiectului

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

**Perioada de raportare: 01/01/2024 — 14/07/2024**

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

**Rezumat executiv al proiectului TE77/2022, Cod Proiect: PN-III-P1-1.1-TE-2021-1654, cu titlul „Explorarea proprietăților dielectro-magnetice ale nanostructurilor comutabile multifuncționale prin metode ultra-sensibile - HighSensSpin” pentru perioada 1 Ianuarie -14 Iulie 2024**

Etapa 3 a proiectului implică analiza proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri SCO, prin metoda TDO, în temperatura variabilă.

Etapa presupune două activități principale:

A3.1 Efectuarea de măsurători dielectrice/optice în temperatură variabilă în criostat cu azot lichid

A3.2 Efectuarea de măsurători dielectrice în temperatură variabilă în criostat cu heliu lichid

Gradul de acoperire a celor 2 activităților prevăzute în această etapă de raportare este de 100%. O parte din rezultatele activității 3.1 au fost deja descrise în cadrul raportului asociat etapei II.

În cadrul aceste etape am trimis spre publicare 4 articole, din care, la data redactării raportului, unul este publicat (Q1), unul acceptat (Q1) și două în evaluare (Q1). Avem, de asemenea, 2 manuscrise în fazele finale de redactare și de recenzie internă, fiind prevăzută trimiterea lor spre evaluare în reviste ISI încadrate Q1/Q2.

**Activitatea 3.1** presupune efectuarea de măsurători în temperatură variabilă în gama  $>100\text{ K} - <500\text{ K}$  ale constantei dielectrice în frecvență variabilă dar și a proprietăților optice (reflectivitate, transmisie, absorbție). În acest sens, am construit un *setup* TDO pentru a măsura capacitatea condensatorilor ce conțin ca material dielectric filme subțiri cu tranziție de spin. Acest *setup* a fost adaptat pentru a fi integrat în mai multe tipuri de criostate cu azot lichid cu particularități diferite. Astfel, a fost integrat într-un criostat optic Linkam, precum și într-un criostat Novocontrol, ce utilizează un flux de azot lichid pentru a asigura uniformizarea termică a condensatorului. Pentru o mai bună integrare a dielectricului în condensatoare sistemele cu tranziție de spin au fost integrate în filme subțiri compozite polimer-SCO dar și nanofibre compozite. În studiile noastre am folosit ca matrice polimerică polivinilpirolidona (PVP). Materialele compozite obținute PVP-SCO au fost integrate cu succes în condensatori, ce pot fi comutați între două stări stabile, caracterizate de valori diferite ale capacității electrice (ale permitivității dielectrice). Acest efect poate fi exploatat în aplicații de stocare a informației în memorii capacitive. Un efect neașteptat a fost observat în materialele compozite obținute, fiind pus în evidență un puternic efect de matrice. Acest efect conduce la o creștere a lărgimii ciclului de histerezis (efectul fiind mult mai pronunțat în nanofibrele compozite) asociat cu fenomenul tranziție de spin, fiind o alternativă elegantă de creștere artificială a „cooperativității” sistemului, la metodele chimice folosite până în prezent. Acest efect poate fi exploatat în aplicații de stocare a informației (crescând stabilitatea), sau folosirea acestor materiale ca senzori/martori de presiune și/sau temperatură.

**Activitatea 3.2** presupune măsurători dielectrice în temperatură variabilă la temperaturi foarte scăzute, sub temperatura de fierbere a heliului lichid (min 1.8K) pe compuși și nanostructuri SCO. Implică integrarea în camera magnetometrului MPMS3, existent în cadrul laboratorului NANOMAT, a capacitorilor pe bază de SCO construiți în cadrul etapelor precedente cât și în cadrul etapei curente pentru măsurători în temperatură variabilă, câmp magnetic variabil, frecvența câmp electric de excitare variabilă și iluminarea optică variabilă.

Au fost construite, testate și utilizate o serie de circuite TDO conținând condensatori pe bază de SCO sub forma de filme subțiri compozite, pudră și *single crystal*. Stabilitatea sistemului a fost optimizată prin alegerea optimă a componentelor. Acesta a permis punerea în evidență a dependenței de starea de spin a permitivității dielectrice la temperaturi mai mici de  $-160\text{ C}$ , temperatura limită la care avem acces în criostatele cu azot lichid și temperatura limită pentru marea majoritate a studiilor din literatura, permițându-ne totodată de a cupla cele două tipuri de măsurători: magnetice și dielectrice.

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

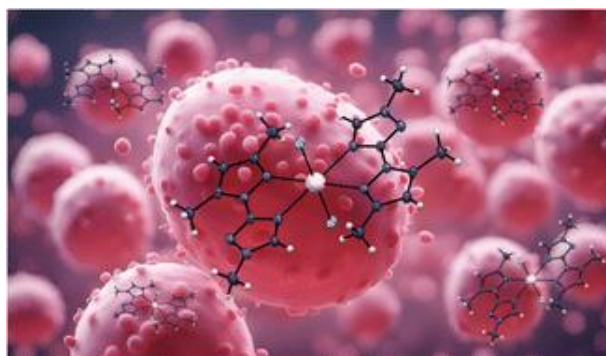
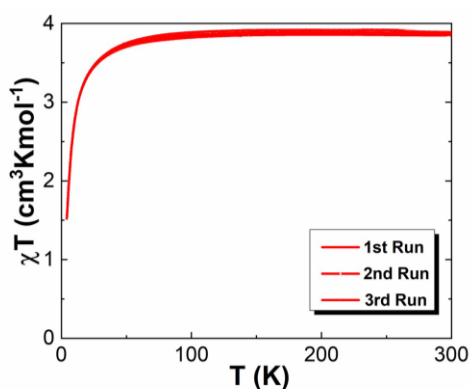
**Etapa 3** a proiectului implica analiza proprietăților dielectrice ale nanostructurilor SCO prin metoda TDO (oscilator cu dioda tunel). Etapa este structurată în 2 activități.

### Activitatea 3.1 Efectuarea de măsurători dielectrice/optice în temperatură variabilă în criostat cu azot lichid

În cadrul acestei activități a fost optimizat protocolul de integrare a circuitelor TDO în criostatul cu azot lichid și de caracterizare a proprietăților dielectrice/optice în temperatură variabilă 100K-300K, pentru o serie de filme subțiri SCO. Rezultatele acestei activități au fost deja expuse în cardul raportării etapei II.

Vom expune aici rezultatele obținute în cadrul etapei II care nu au fost incluse în raportarea asociată. Aceste rezultate sunt obținute în cadrul colaborărilor cu centre de cercetare din Franța, Belgia, Maroc, Elveția, UK și România.

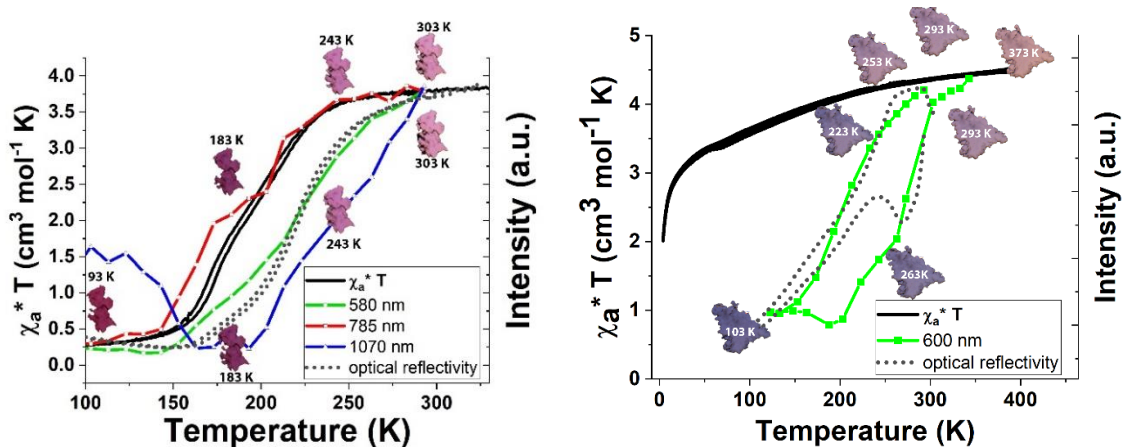
S-au investigat proprietățile magnetice (susceptibilitatea magnetică vs temperatură) unui material SCO nou, bazat pe 3-(3,5-dimetil-1H-pirazolil)-1-metil-1H-1,2,4-triazol (LM) ce formează un compus coordinativ cu formula chimică  $[\text{Fe}(\text{LM})_3](\text{BF}_4)_2$  cu potențiale aplicații în agenți anti-cancer. Rezultatele fac parte dintr-un articol publicat în **RSC Advances** (RSC Adv., **13** (2023) 36158-36167.) la care a contribuit A. Rotaru ca membru în proiect și cercetători colaboratori de la Department of Chemistry, Faculty of Science, University Mohamed I, Morocco.; Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Molecular Chemistry, Materials and Catalysis (IMCN/MOST), Universite catholique de Louvain, Belgium; Team of Experimental Oncology and Natural Substances, Cellular and Molecular Immuno Pharmacology, Faculty of Science and Technology, Sultan Moulay Slimane University, Beni-Mellal, Morocco; School of Chemistry, University of Glasgow, UK; și Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Bucharest, Romania



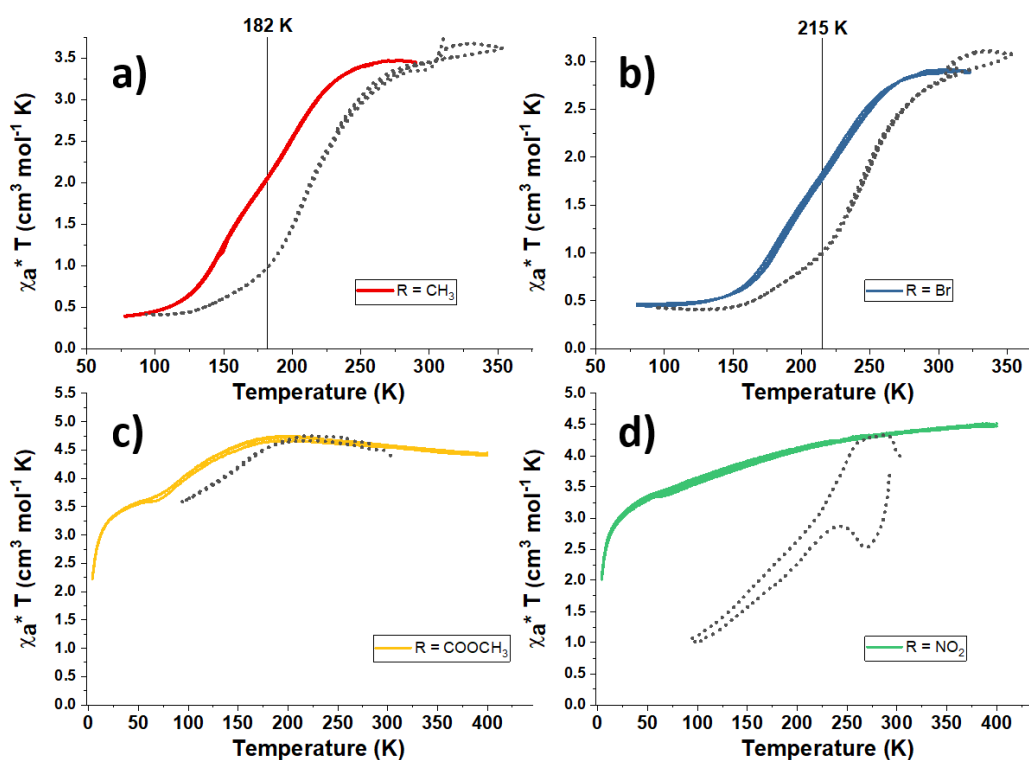
Măsurători de susceptibilitate magnetică în temperatura variabilă în MPMS3 pentru SCO  $[\text{Fe}(\text{LM})_3](\text{BF}_4)_2$

De asemenea, raportăm rezultatele obținute din investigații ale proprietăților magneto-optice, în temperatură variabilă pentru o nouă familie de materiale multifuncționale de tip MOF (metal-organic framework), ce prezintă un termocromism accentuat, atribuit transferului de electroni și proceselor de schimbare a stării de spin electronic care pot avea loc fie independent, fie concomitent. Activitatea redox a liganzilor din structura moleculară conduce la o reacție de

reducere electrochimică cvasi-reversibilă pe un complex de SCO în stare solidă. Rezultatele obținute fac parte dintr-un **articol acceptat (cu corecții minore)** în **Nature Communications** fiind elaborat în colaborare cu cercetători de la LCC- CNRS și Université de Toulouse - UPS, INP, France și Faculté des Sciences – Université de Genève, Switzerland



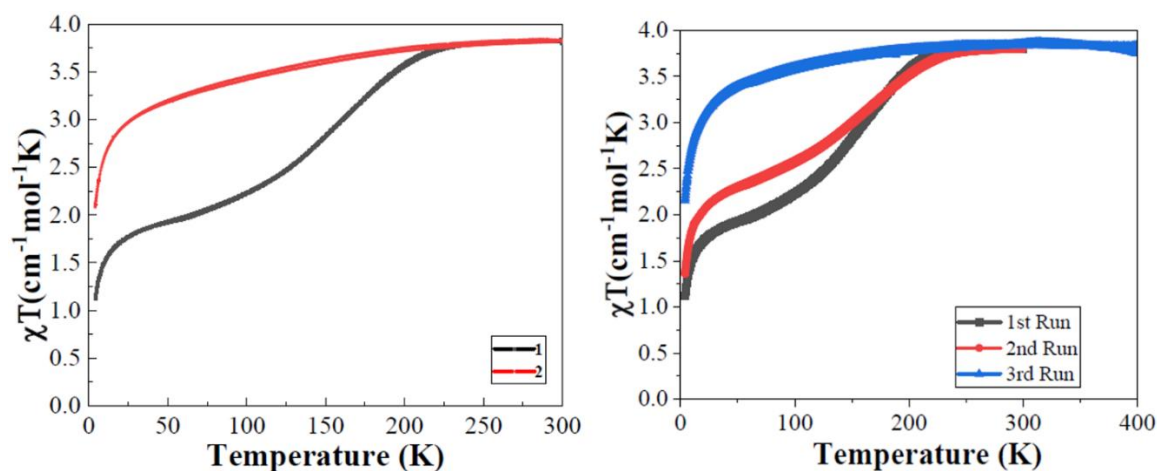
Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și absorbția optică pentru diferite lungimi de undă (puncte) în temperatura variabilă, pentru  $\{Fe(py)_2[Pt(CN)_4] \cdot 2H_2O\}$  și  $\{Fe(NO_2-pbpy^+)_2[\mu_2-Ni(CN)_4]_2\}$



Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și reflectivitatea optică (puncte) în temperatura variabilă a  $\{Fe(R-pbpy^+)_2[Ni(CN)_4]_2 \cdot 2H_2O\}$  (R = CH<sub>3</sub>, (a), Br (b), COOCH<sub>3</sub> (c) și NO<sub>2</sub> (d))

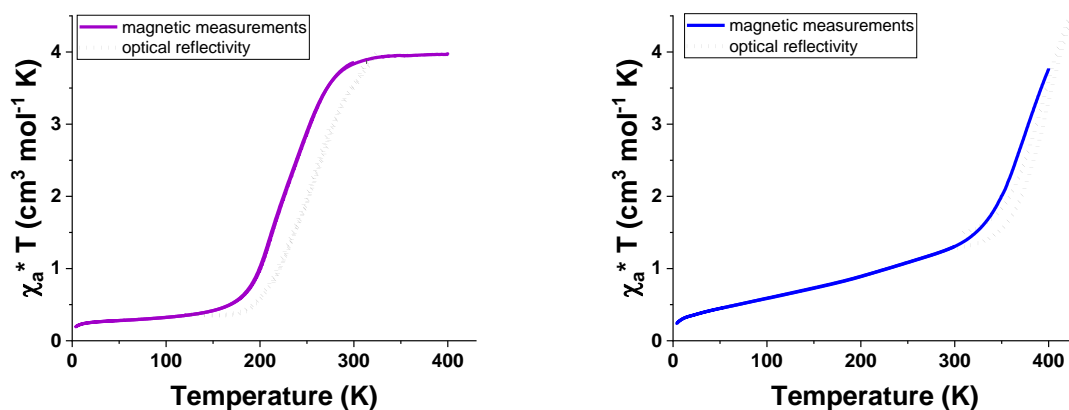
Un alt rezultat obținut în cadrul acestei etape constă în analiza proprietăților magnetice a unei noi serii de materiale cu tranziție de spin 3D, pe bază de Fe(II) ce prezintă o structură poroasă ce permite integrarea de molecule *guest*. Rezultatele obținute fac parte dintr-un **articol acceptat (cu minor revisions)** în **Materials Advances** ce oferă principii fundamentale de proiectare pentru dezvoltarea materialelor polimerice poroase de coordonare SCO 3D care pot exploata eficient diferențele de proprietăți optice și magnetice dintre stările HS și LS pentru

dezvoltarea detectorilor de gaze, detectori de molecule și dispozitive de stocare a datelor. Acest studiu a fost elaborat în colaborare cu cercetători de la Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Molecular Chemistry, Materials and Catalysis (IMCN/MOST), Université catholique de Louvain, Belgium și Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, France.



Susceptibilitatea magnetică molară măsurată pentru [Fe(**tpe**)<sub>2</sub>dca]ClO<sub>4</sub>·5CHCl<sub>3</sub>·3CH<sub>3</sub>OH (**tpe** = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethene) și [Fe(**tpe**)<sub>2</sub>dca]ClO<sub>4</sub>·CHCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

Tot în cadrul aceste activități, am investigat proprietățile magneto-optice ale unor noi compuși ce fac parte din clasa de polimeri de coordinație Hoffman. Rezultatele sunt incluse într-un **articol aflat în curs de evaluare** trimis la **Angewandte Chemie International Edition** și prezintă o strategie inovatoare pentru detecția moleculelor aromatice bogate în electroni π bazată pe tranziții SCO induse. Acest studiu a fost elaborat în colaborare cu cercetători de la LCC- CNRS and Université de Toulouse, UPS, INP, Franța.

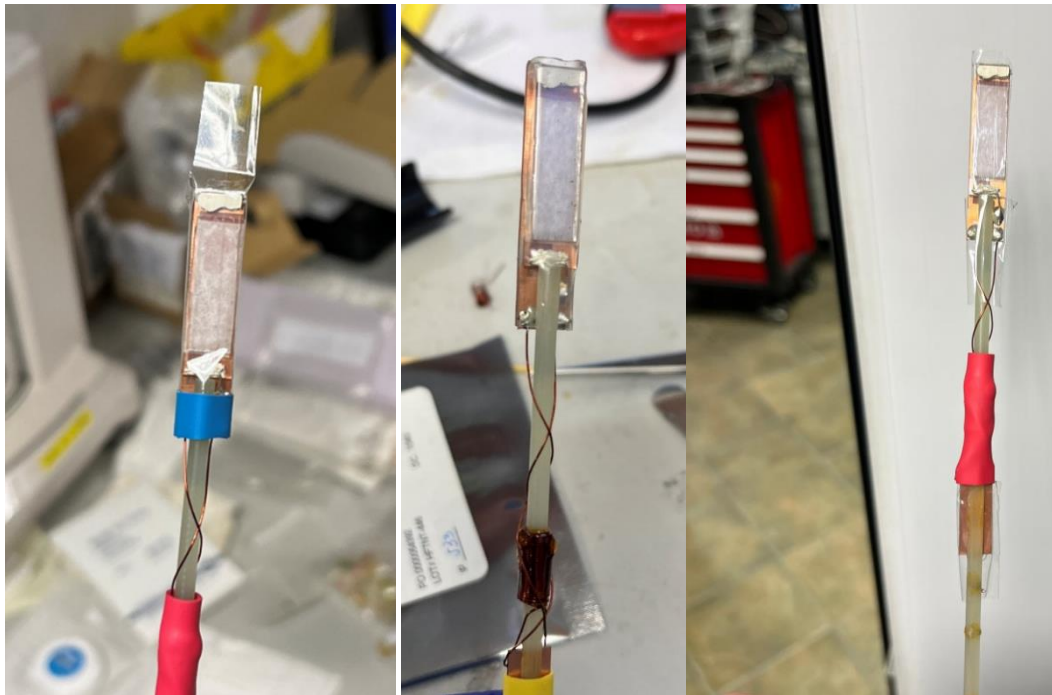


Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și reflectivitatea optică (puncte) în temperatura variabilă pentru {Fe(Br-pbpy<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O} și {Fe(Br-pbpy)<sub>2</sub>[μ<sub>2</sub>-Pd(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 2HQ} sub formă de pudre microcristaline

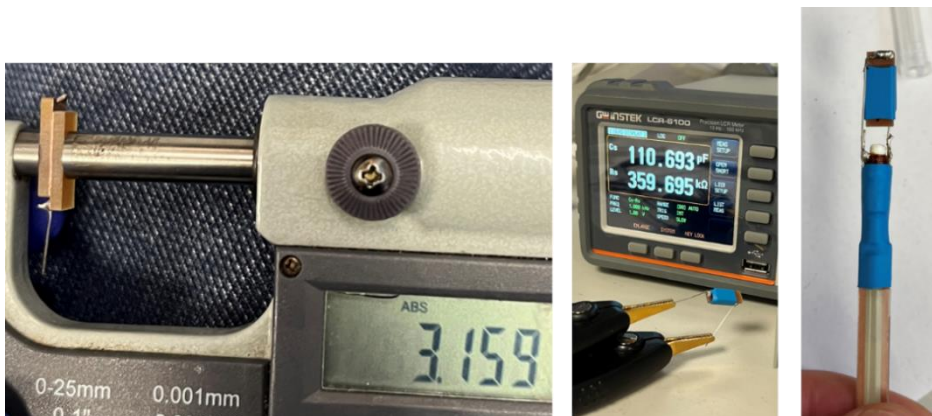
### Activitatea 3.1 Efectuarea de măsurători dielectrice în temperatură variabilă în criostat cu heliu lichid

În cadrul acestei activități a fost optimizat protocolul de măsurători dielectrice în temperatură variabilă, până la temperaturi foarte scăzute (1.8 K), pe compuși și nanostructuri SCO. Aceasta implică integrarea în magnetometrul MPMS3 a circuitului TDO construit cu condensatori pe bază de SCO, concepuți în cadrul etapelor precedente ca și în cadrul etapei curente pentru măsurători în temperatură variabilă, câmp magnetic variabil, frecvența câmp electric de excitație variabilă și iluminarea optică variabilă. Stabilitatea circuitului, pe întreaga plajă de temperaturi (1.8 K – 400 K) a fost optimizată prin calcularea și fabricarea componentelor inductive (bobine planare și solenoid), respectiv capacitive (condensatori pe bază de SCO, SCO *single crystal* sau pudre nanoparticule SCO)

Au fost construite o serie de circuite TDO funcționale, stabile și precise, capabile să măsoare variații ale constantei dielectrice a unor filme subțiri SCO, integrate în criostatul cu He lichid. În figura de mai jos sunt prezentate o serie de condensatori pe bază de SCO (dielectric compozit PVP-SCO).



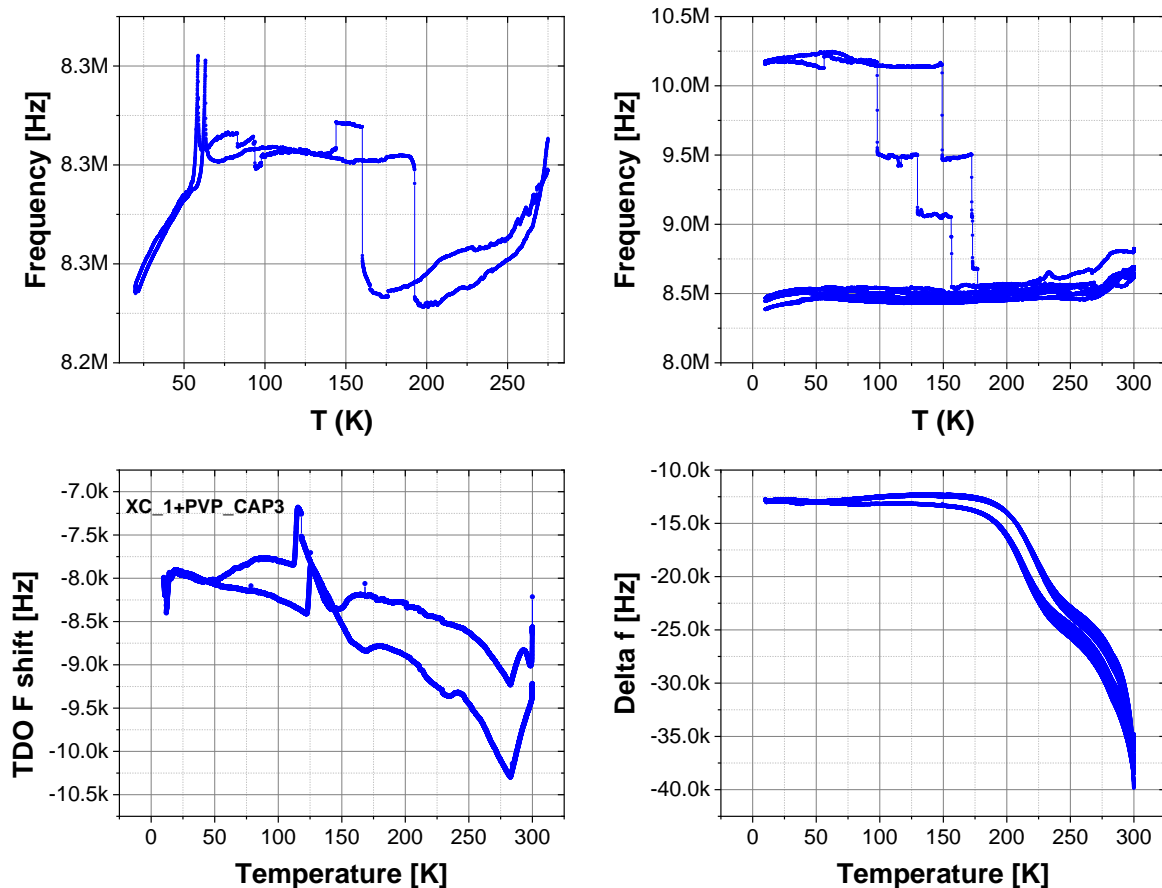
Circuite TDO integrabile în MPMS3 cu condensatori transparenți/semitransparenți cu dielectric pe baza de SCO



Condensatori cu electrozi PCB/Cu și dielectric pe baza de SCO și Circuit TDO integrabil în MPMS3

Filmele subțiri compozite obținute conțin un amestec nanocristale SCO integrate într-o matrice polimerică de PVP prin drop casting. Depunerea a fost făcută pe electrozi PCB/Cu sau Sticla ITO, pentru obținerea de condensatori. Aceștia au fost folosiți ca elemente active în circuite TDO construite și incorporate în criostatul MPMS3. Măsurătorile implică măsurători ale frecvenței de rezonanță a circuitului TDO în funcție de temperatură. Valorile capacității și a constantei dielectrice se pot extrage ulterior din valorile frecvenței măsurate. *Setup*-ul dezvoltat ne permite măsurători de capacitate la temperaturi  $<10\text{K}$  și, dat fiind că componenta LC rezonantă se află la aceeași temperatură, prin eliminarea dependenței de *background* putem extrage valori absolute precise ale constantei dielectrice, indiferent de lungimea firelor folosite în culegerea semnalului electric

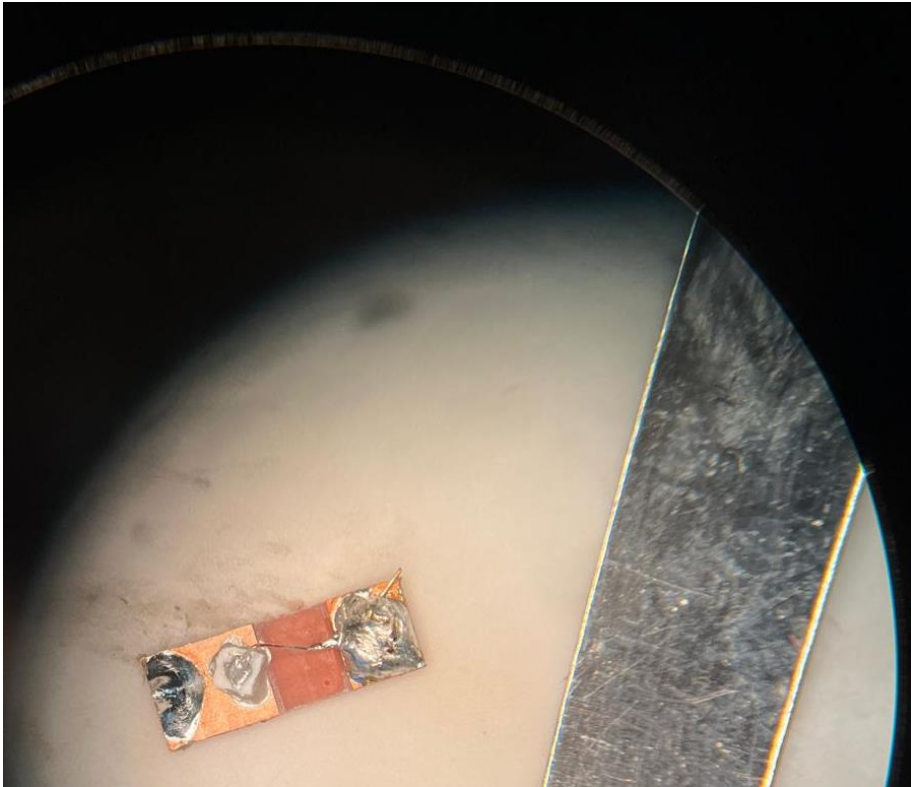
Expunem mai jos exemple de măsurători brute ale frecvenței TDO în temperatură variabilă, obținute pentru diferite materiale SCO în filme subțiri cu PVP. Acestea ilustrează tranziții SCO la temperaturi joase și demonstrează sensibilitatea metodei. Tipul acesta de măsurători pe SCO nu au mai fost raportate în literatură.



Exemple de măsurători TDO în criostatul cu He MPMS3 pe condensatori cu dielectric PVP + nanoparticule SCO care demonstrează tranziția de spin în excitare electrică AC.

Rezultatele obținute în cadrul acestei ultime activități fac obiectul o cel puțin unui **articol în curs de redactare** a cărui autori sunt toți cei trei membri în proiect, avându-l ca prim autor pe membrul doctorand al proiectului, I. Soroceanu.

Am încercat de asemenea să utilizăm metoda TDO pentru a proba direct capacitatea, și drept urmare, constanta dielectrică, a unui singur cristal SCO (1x1x0.5 mm).



Cristal SCO cu electrozi de argint depuși pe două fețe paralele, pentru a fi utilizat ca element activ în circuitul TDO



Circuit TDO cu cristal SCO integrabil în criostatul MPMS3 cu He lichid.

Am folosit metoda TDO și pentru a proba proprietățile dielectrice la temperaturi joase ale pudrelor SCO uscate, fără PVP, utilizând electrozi de Cu.

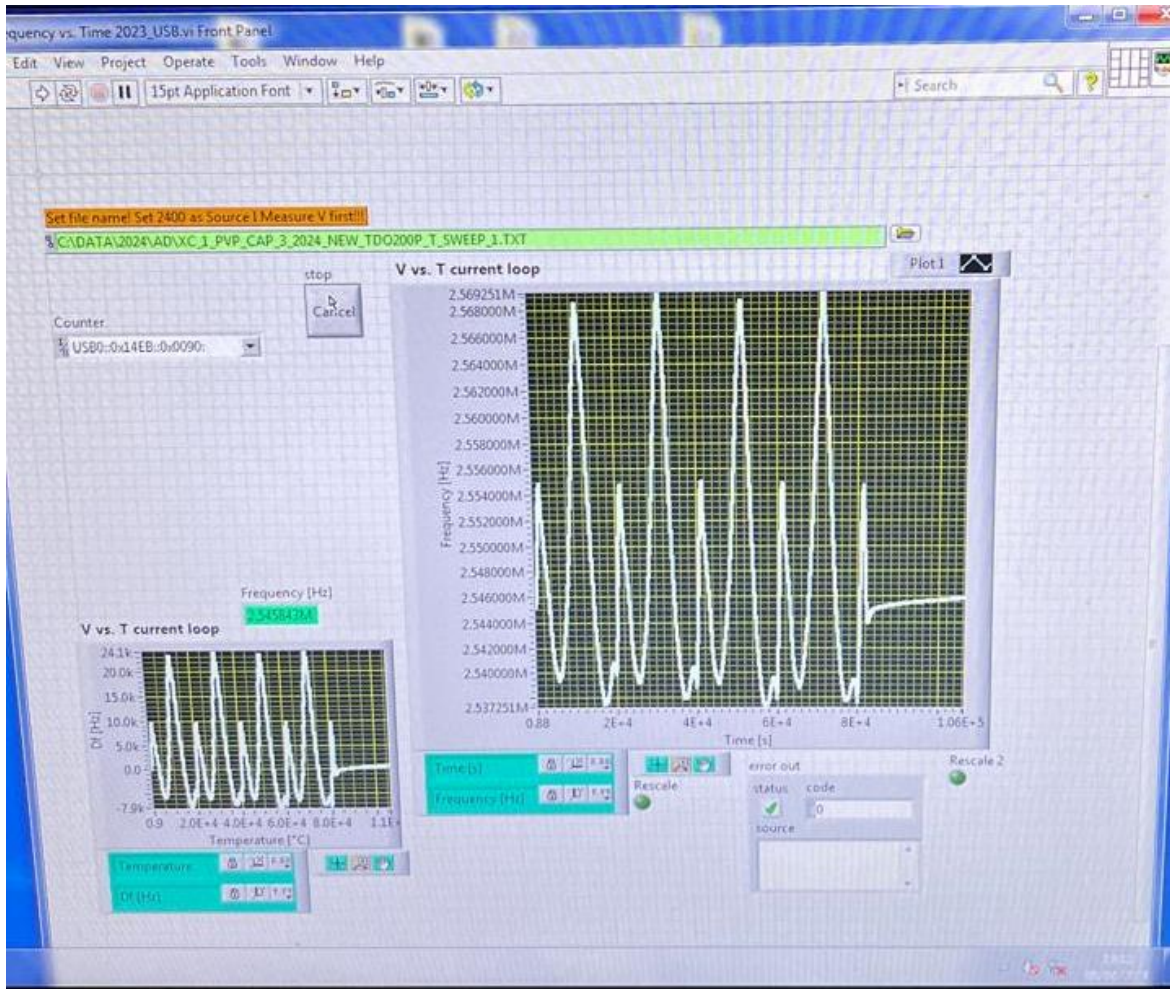


Pudra SCO între doi electrozi de Cu, utilizat ca element activ în circuitul TDO





Circuit TDO cu pudra uscata nanoparticule SCO integrabil in criostatul MPMS3 cu He lichid.



Un exemplu de măsurători tipice de frecvența pe setup TDO integrat in criostatul MPMS3 cu He lichid.

Măsurătorile au fost efectuate în timp, corespondența cu temperatura interpolându-se din măsurători de temperatura vs timp.

## Sumar al progresului

Activități programate	Livrabile	Grad de realizare
<b>Etapa 3 - Analiza proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri SCO prin metoda TDO, in temperatura variabilă</b>	3/1 articole publicate/acceptate +2 articole trimise spre evaluare +1 articol in fază de redactare finală	
<b>Act 3.1</b> - Efectuarea de măsurători dielectrice/optice in temperatura variabila in criostat cu azot lichid	- Peste 30 de variații de circuite TDO incorporate in criostat cu azot lichid cu diferite combinații de condensatori/bobine ce incorporează nanoparticule SCO construite, testate si optimizate pentru diferite setup-uri - S-au efectuat o serie de măsurători ale capacității unor condensatori cu nanoparticule SCO in temperatură si frecvență variabilă - S-au efectuat măsurători optice in temperatură variabilă pe condensatori transparenți cu dielectric filme subțiri SCO	100%
<b>Act 3.2</b> - Efectuarea de măsurători dielectrice in temperatura variabila in criostat cu heliu lichid	- Peste 15 variații de circuite TDO incorporate in criostat cu heliu lichid cu diferite combinații de condensatori/bobine ce incorporează nanoparticule SCO, construite, testate si optimizate pentru diferite setup-uri - Măsurători de permitivitate dielectrică pe o serie de compuși moleculari SCO in gama de temperaturi 9K-350K	100%

## Diseminarea rezultatelor:

**Articole publicate/in curs de publicare:** 1 articol publicat, 2 articole acceptate, 1 articol trimise spre evaluare, 1 articol in fază de redactare finală și/sau de recenzie internă

- 1) Y. Draoui, S. Radi, Y. Bahjou, A. Idir, A. El Mahdaoui, A. Zyad, H. N. Miras, M. Ferbinteanu, A. Rotaru, and Y. Garcia, *New triazole-based coordination complexes as antitumor agents against triple negative breast cancer MDA-MB-468 cell line*, **publicat in RSC Advances**
- 2) L. Getzner, D. Paliwoda, L. Vendier, L. M. Lawson-Daku, A. Rotaru, G. Molnár, S. Cobo A. Bousseksou, *A Novel Family of Multifunctional MOFs Coupling Electron Transfer, Spin Crossover and Redox Activity*, **acceptat (cu minor revisions) in Nature Communications**
- 3) L. Sun, X. Li, C. Vandenbulcke, N. El Islam Belmouri, G. Bouchez, K. Robeyns, A. Rotaru, K. Boukheddaden, Y. Garcia, *Stimuli-Responsive Spin Crossover Behavior in 3D Fe(II) Porous Coordination Polymer for Guest Molecule*, **acceptat (with minor revisions) in Materials Advances**
- 4) L. Getzner, L. Vendier, G. Molnár, A. Rotaru, S. Cobo, A. Bousseksou, *Hofmann clathrates: A “blue box” approach to modulate spin crossover properties*, **in evaluare la Angewandte Chemie International Edition**
- 5) I. Soroceanu, A. Rotaru, A. Diaconu, et al, *Low temperature dielectric properties of Spin Crossover polymer matrices*, **în redactare**

**Director proiect**  
**lect. univ. dr. Andrei DIACONU**

