

# RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

<b>Tip proiect</b>	Proiecte de cercetare pentru stimularea tinerelor echipe independente
<b>Cod proiect</b>	PN-III-P1-1.1-TE-2021-1654
<b>Nr. contract</b>	TE 77 / 2022
<b>Titlu</b>	<b>Explorarea proprietăților dielectro-magnetice ale nanostructurilor comutabile multifuncționale prin metode ultra-sensibile</b>
<b>Acronim</b>	HighSensSpin
<b>Director proiect</b>	Andrei DIACONU
<b>Contractor</b>	Universitatea Ștefan cel Mare din Suceava
<b>Site web</b>	<a href="http://nanomat.usv.ro/TE77.php">http://nanomat.usv.ro/TE77.php</a>
<b>Data începere proiect</b>	15/05/2022
<b>Data finalizare proiect</b>	14/07/2024
<b>Durata</b>	26 luni
<b>Buget total</b>	450.000,00 lei
<b>Membrii echipei</b>	Membru-Doctorand: Ion SOROCEANU Membru-Cercetător postdoctoral: Aurelian ROTARU

## 1. Obiectivele prevăzute si realizate ale proiectului

Proiectul depus își propune să studieze proprietățile dielectrice și magnetice ale materialelor cu tranziție de spin (SCO – Spin Crossover). Aceasta clasă de materiale multifuncționale prezintă proprietăți comutabile între două stări stabile (High Spin (HS) și Low Spin (LS)) ale proprietăților magnetice, electrice, optice și structurale, sub acțiunea unei multitudini de factori externi cum ar fi temperatura, câmp magnetic, câmp electric, presiune și iradiere luminoasă. Obiectivul fundamental al proiectului constă în dezvoltarea și utilizarea, pentru prima dată, a unei tehnici rezonante bazată pe un oscilator cu dioda tunel (TDO) pentru a investiga nanostructuri SCO, cu precădere comutarea susceptibilității magnetice sau a permitivității dielectrice, în urma tranziției de spin, sub influența diferitor factori externi.

Propunerea de proiect conține următoarele obiective principale:

- Construcția de inductori (bobine) și condensatori cu nanostructuri SCO încorporate
- Proiectarea, construirea și optimizarea circuitelor TDO
- Testarea proprietăților magnetice ale nanoparticulelor SCO
- Testarea proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri SCO

**Planul de realizare al proiectului** conține în detaliu obiectivele specifice și activitățile propuse. Obiectivele propuse au fost pe deplin atinse iar **Indicatorii de rezultat** îndepliniți.

Toate activitățile estimate au fost realizate. Rezultatele obținute în urma activităților realizate sunt prezentate concis în **Prezentarea rezultatelor obținute față de rezultatele estimate ale activităților angajate** și detaliate în rapoartele aferente fiecărei etape, pe site-ul proiectului.

## 2. Planul de realizare al proiectului

Etapa – Obiectivul Denumirea Activității	Rezultate estimative verificabile ale activității
<b>Etapa 1 - Fabricarea de bobine planare și condensatori cu nanostructuri SCO încorporate și implementarea lor în construcția de circuite TDO oscilante</b>	<b>Raport științific</b> <b>Raport financiar</b>
Act 1.1 - Fabricarea de inductori planari de diferite dimensiuni	Fabricarea de bobine planare folosind imprimanta PCB, nanolitografie și sputter coating
Act 1.2 - Incorporarea de nanoparticule SCO în sistemele de detecție inductive obținute	Disponerea de nanoparticule SCO folosind spin coating, drop casting și dielectroforeza. Testarea (SEM, EDX, microscopie optică) și caracterizarea inductanțelor (analizor de impedanță, LCR meter) în temperatura variabilă
Act 1.3 - Fabricarea de condensatori SCO	Construcția de condensatori folosind SCO ca mediu dielectric în film subțire obținut prin spin coating/drop casting.
<b>Etapa 2 - Analiza proprietăților magnetice ale nanostructurilor SCO prin metoda TDO</b>	<b>Raport științific</b> <b>Raport financiar</b> <b>2 articole ISI în reviste cu factor de impact ridicat</b> <b>1 participare la conferințe internaționale</b>
Act 2.1 - Testare și validare circuite TDO	Testarea stabilității și performanței circuitelor TDO și ajustarea componentelor acestora în consecință în vederea validării performanței
Act 2.2 - Efectuarea de măsurători magneto-optice în temperatura variabilă în criostat cu azot lichid	Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu azot lichid și caracterizarea proprietăților magneto-optice în temperatura variabilă 100K-300K, pentru o serie de materiale SCO de diferite dimensiuni
Act 2.3 - Efectuarea de măsurători magnetice în temperatura variabilă în criostat cu heliu lichid	Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu heliu lichid și caracterizarea proprietăților magnetice în temperatura variabilă 1.8K-400K, pentru o serie de materiale SCO de diferite dimensiuni
<b>Etapa 3 - Analiza proprietăților dielectrice ale filmelor subțiri SCO prin metoda TDO, în temperatura variabilă</b>	<b>Raport științific</b> <b>Raport financiar</b> <b>1 articol ISI în reviste cu factor de impact ridicat</b> <b>1 participare la conferințe internaționale</b>
Act 3.1 - Efectuarea de măsurători dielectrice/optice în temperatura variabilă în criostat cu azot lichid	Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu azot lichid și caracterizarea proprietăților dielectrice/optice în temperatura variabilă 100K-300K, pentru o serie de filme subțiri SCO
Act 3.2 - Efectuarea de măsurători dielectrice în temperatura variabilă în criostat cu heliu lichid	Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu heliu lichid și caracterizarea proprietăților dielectrice în temperatura variabilă 1.8K-400K, pentru o serie de filme subțiri SCO

### 3. Indicatorii de rezultat

Indicatorii propuși	Indicatori realizați
3 raporturi științifice	<a href="http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa1-2022.pdf">http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa1-2022.pdf</a> <a href="http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa2-2023.pdf">http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa2-2023.pdf</a> <a href="http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa3-2024.pdf">http://nanomat.usv.ro/proiecte/TE77/Raport_TE77_2022_HighSensSpin_Etapa3-2024.pdf</a>
2 participări conferințe internaționale	1. „Advancements in polymer-SCO composites and their integration into flexible electronic devices” <b>prezentare orală</b> la <a href="#">Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM-2023)</a> TOKIO 2. „Bistable Magnetic, Electrical and Optical Behaviour in Polymer-SCO Electrospun Nanocomposites” <b>prezentare orală Invited</b> la <a href="#">The 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15) 2023</a> EGIPT
3 articole ISI in reviste cu factor de impact ridicat	1. <b>articol publicat</b> in <a href="#">RSC Advances</a> (factor impact 3.9) 2. <b>articol acceptat</b> in <a href="#">Nature Communications</a> (factor impact 14.7) 3. <b>articol acceptat</b> in <a href="#">Materials Advances</a> (factor impact 5.2) 4. articol in evaluare la <a href="#">Angewandte Chemie International Edition</a> (factor impact 16.6) 5. articol in evaluare la <a href="#">International Journal of Molecular Sciences</a> (factor impact 4.9) 6. articol in evaluare la <a href="#">Magnetochemistry</a> (factor impact 2.6)

### 4. Prezentarea rezultatelor obținute față de rezultatele estimate ale activităților angajate

Prezentăm în cele ce urmează o sinteză a rezultatelor verificabile și livrabilele corespunzătoare fiecărei activități angajate în planul de realizare. O analiză mai detaliată a activităților și rezultatele aferente este descrisă în rapoartele științifice individuale fiecărei etape precum și în articolele publicate/atașate în platformă.

#### A1.1 Fabricarea de inductori planari de diferite dimensiuni

Activitatea presupune fabricarea de inductori (bobine) pentru studierea ulterioară a variațiilor susceptibilității magnetice a SCO. S-au obținut o serie (>20) de inductori planari, de diferite dimensiuni și valori ale inductanței, prin diferite metode. Câteva exemple sunt ilustrate mai jos.

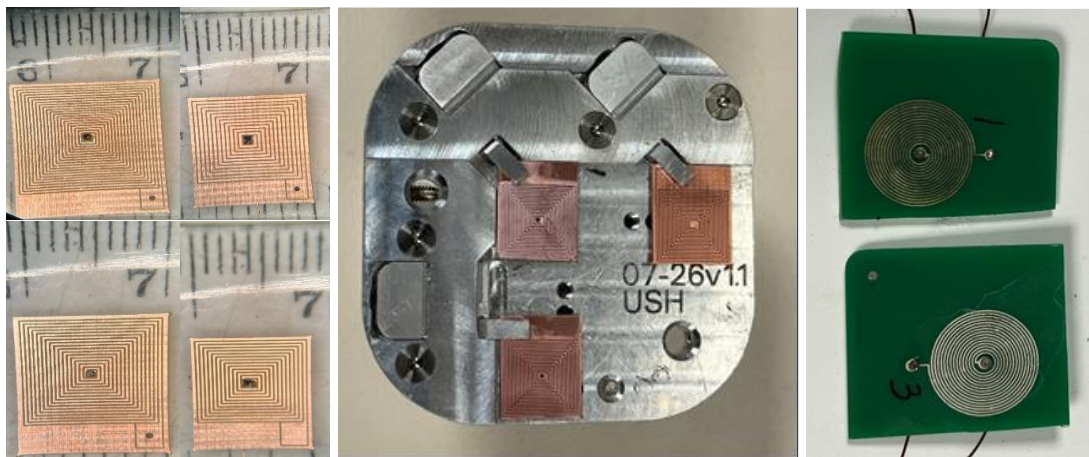


Fig.1 Serii de bobine planare obținute cu mașina de frezat (stânga și centru) și prin imprimare 3D, cu pasta conductoare (dreapta).

## A1.2 Incorporarea de nanoparticule SCO în sistemele de detecție inductive obținute

Activitatea are ca și rezultate verificabile:

-Depunerea de nanoparticule SCO prin diverse metode, precum: spin coating, drop casting și dielectroforeza

-Testarea (SEM, EDX, microscopie optica)

-Caracterizarea inductanțelor (analizor de impedanță, LCR meter) în temperatură variabilă

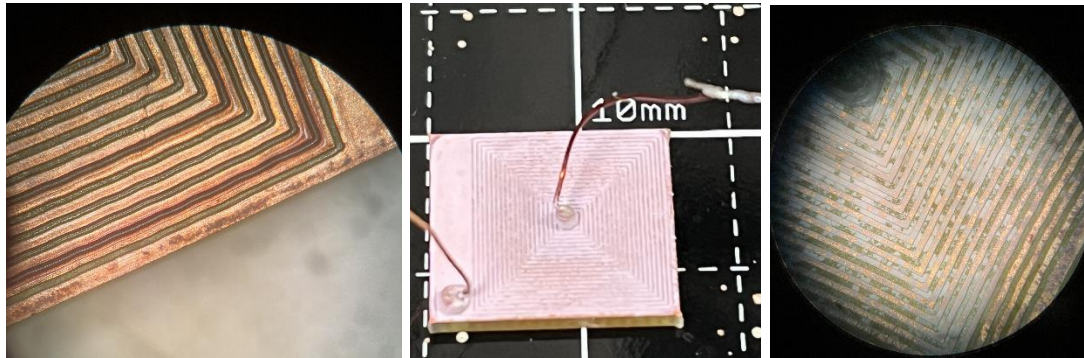


Fig.2 Imagini optice ale bobinelor planare cu nanoparticule SCO depuse, cu (stanga+dreapta) și fara (centru) PVP

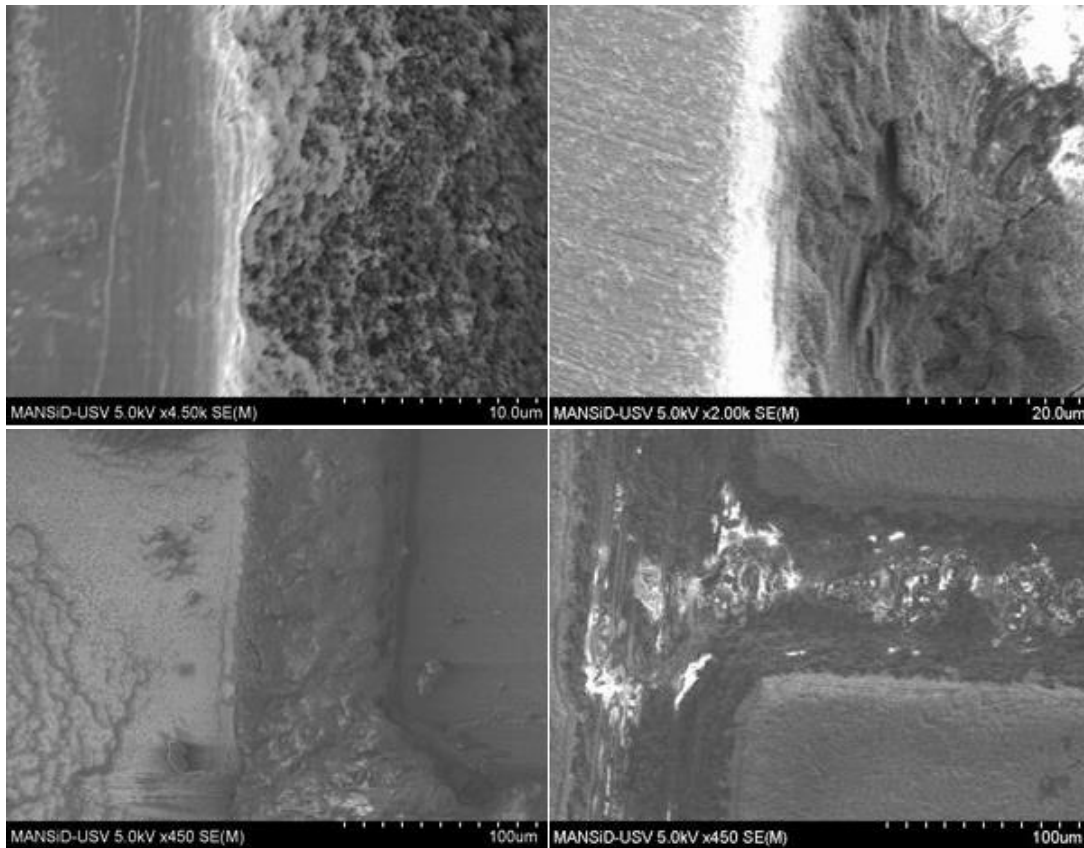


Fig.3 Imagini SEM înregistrate pe 4 bobine dreptunghiulare cu depuneri de SCO prin diferite metode: SCO în EtOH depus prin dielectroforeza (stanga sus); SCO+PVP în EtOH depus prin dropcasting (dreapta sus); SCO în EtOH depus prin dropcasting (stanga jos); SCO+PVP în EtOH depus prin spin-coating (dreapta jos)

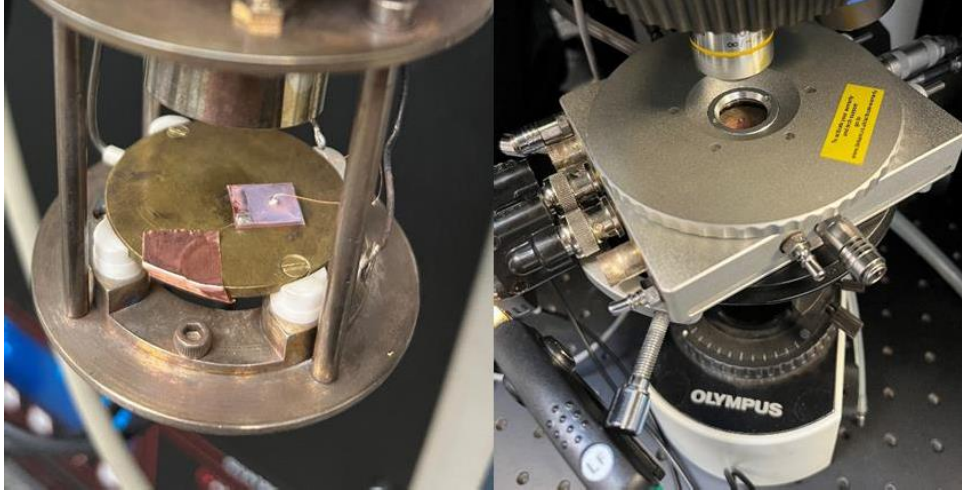


Fig.4 Setup-uri de testare a inductanței în temperatura variabilă a bobinelor dreptunghiulare cu SCO/ SCO+PVP folosind spectrometrul de impedanță (stanga) și sistemul LCR meter+reflectivitate cu celula Linkam (dreapta)

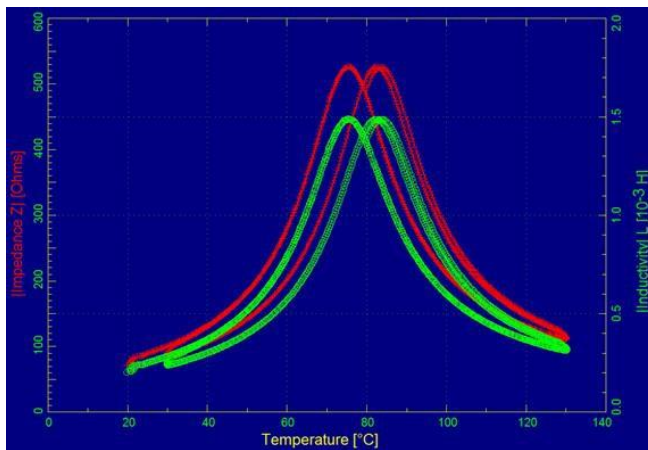


Fig.5 Dependența termică a Impedanței/Inductanței înregistrate pe o bobina circulară cu SCO prin spectrometrie de impedanță

În plus, am fabricat și testat o serie de bobine tip solenoid ( $>10$ ) cu valori ale inductanței cuprinse între 0.5 și 250  $\mu\text{H}$ . Cu ajutorul acestora putem selecta frecvența de rezonanță a circuitelor TDO în funcție de valoarea capacității folosite. Alegerea valorilor inductanței bobinelor folosite în dezvoltarea circuitelor TDO a fost făcută în urma unor serii de simulări efectuate în Comsol. În aceste simulări a fost luat în calcul inclusiv geometria bobinei.



Fig.6 Imagini bobine tip solenoid cu valori ale inductanței cuprinse între 5-150  $\mu\text{H}$ , construite cu GE Varnish.

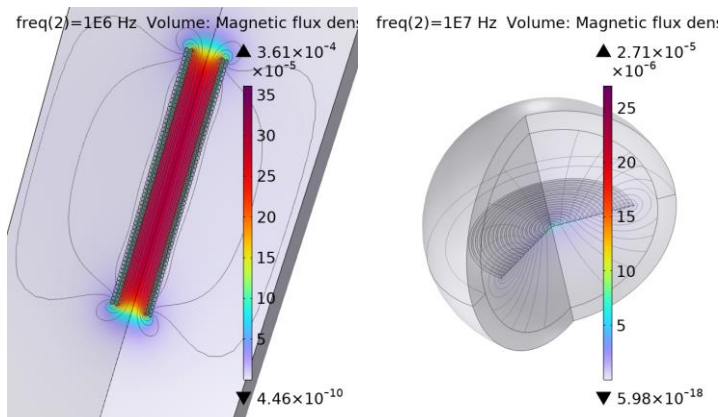


Fig.7 Simulări COMSOL pentru bobine planare si solenoid.

### A1.3 Fabricarea de condensatori SCO

Activitatea are ca si rezultat verificabil construcția de condensatori folosind SCO ca mediu dielectric in film subtire obținut prin spin coating/drop casting.

Am obținut un număr mare (>20) de ansambluri capacitive folosind diferiți electrozi/substrat metalizat precum sticla acorperită cu ITO, Placa PCB cu Cupru sau, mai mult, PET flexibil cu ITO. Ca dielectric au fost folosite diferite materiale cu proprietăți SCO, sub forma de nanoparticule înglobate în PVP. Înglobarea nanoparticulelor SCO în matricea polimerică și depunerea lor pe electrozi, s-a făcut prin două metode diferite, și anume: *drop casting* si *spin coating*.

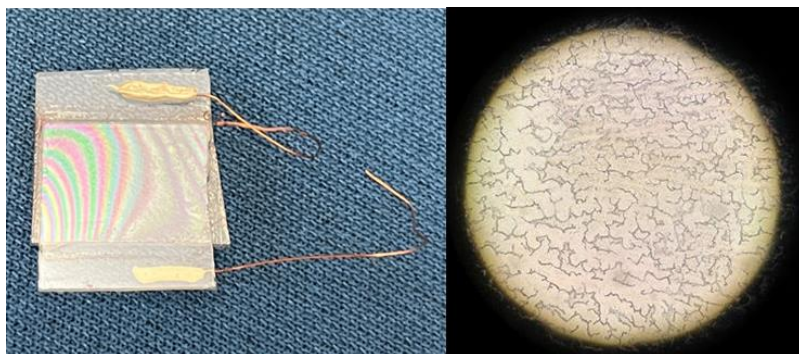


Fig.8 Imagini optice ale unui condensator cu electrozi de ITO înglobând un dielectric SCO+PVP (stânga) si respectiv a stratului subțire SCO+PVP (dreapta) obținut.

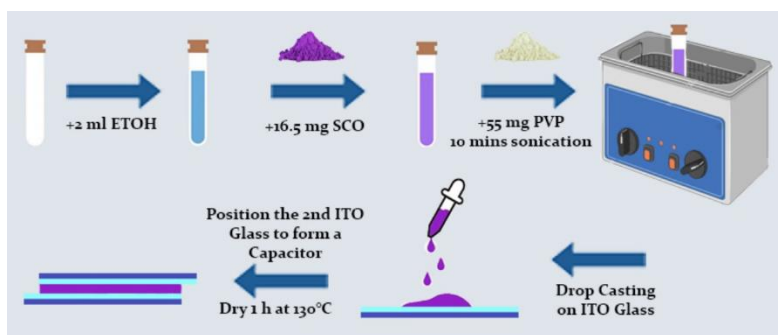


Fig.9 Metoda de obținere (*drop-casting*) a filmelor dielectrice SCO+PVP și de integrare în condensatori transparenți



Fig.10 Condensator cu SCO+PVP cu electrozi PCB/Cu (stânga) și PET flexibil cu ITO (dreapta)

### A2.1 Testare și validare circuite TDO

Activitatea presupune integrarea inductorilor (bobinelor) și condensatoarelor obținute în circuite oscilante TDO și are ca rezultat verificabil Testarea și optimizarea stabilității termice și în timp a circuitelor TDO prin ajustarea caracteristicilor componentelor acestora în vederea validării performanței circuitului oscilant.

Au fost construite și testate peste 30 de variații de circuite TDO cu diferite combinații de condensatori/bobine ce încorporează nanoparticule SCO construite, testate și optimizate pentru diferite setup-uri adaptate la geometria și modul de funcționare a diferitor tipuri de criostatate.

Circuitele obținute au frecvențe de rezonanță cuprinse între 100kHz și 50MHz, cu o **rezoluție de detecție de sub 2ppm** în unele cazuri și stabilitate mare în timp (<40 ppm pe o durată de 6h), la temperatură constantă a circuitului activ LC.

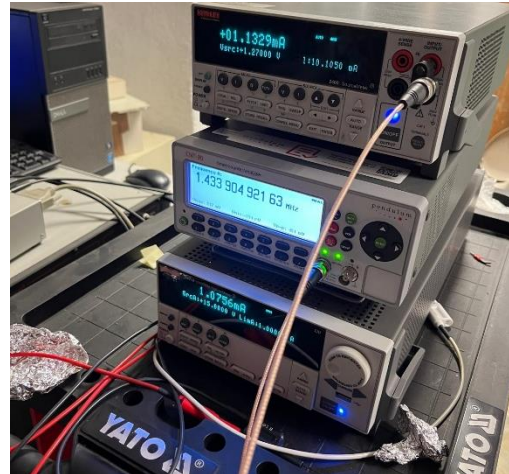
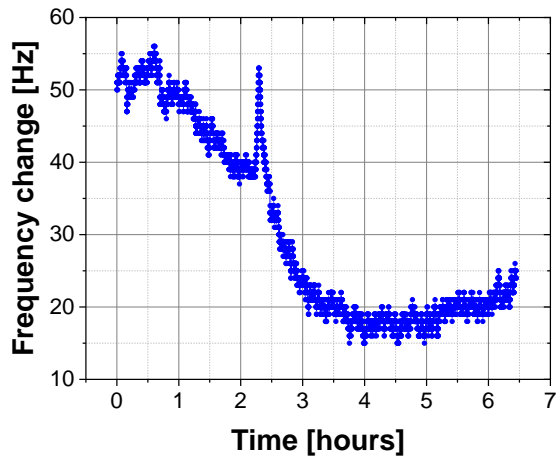


Fig.11 Variația frecvenței în timp pentru un circuit TDO (1.4MHz) folosit în criostatul cu heliu lichid, la 300K

Alegerea caracteristicilor optime ale componentelor electronice folosite a fost făcută în urma unor serii de simulări realizate în Multisim.

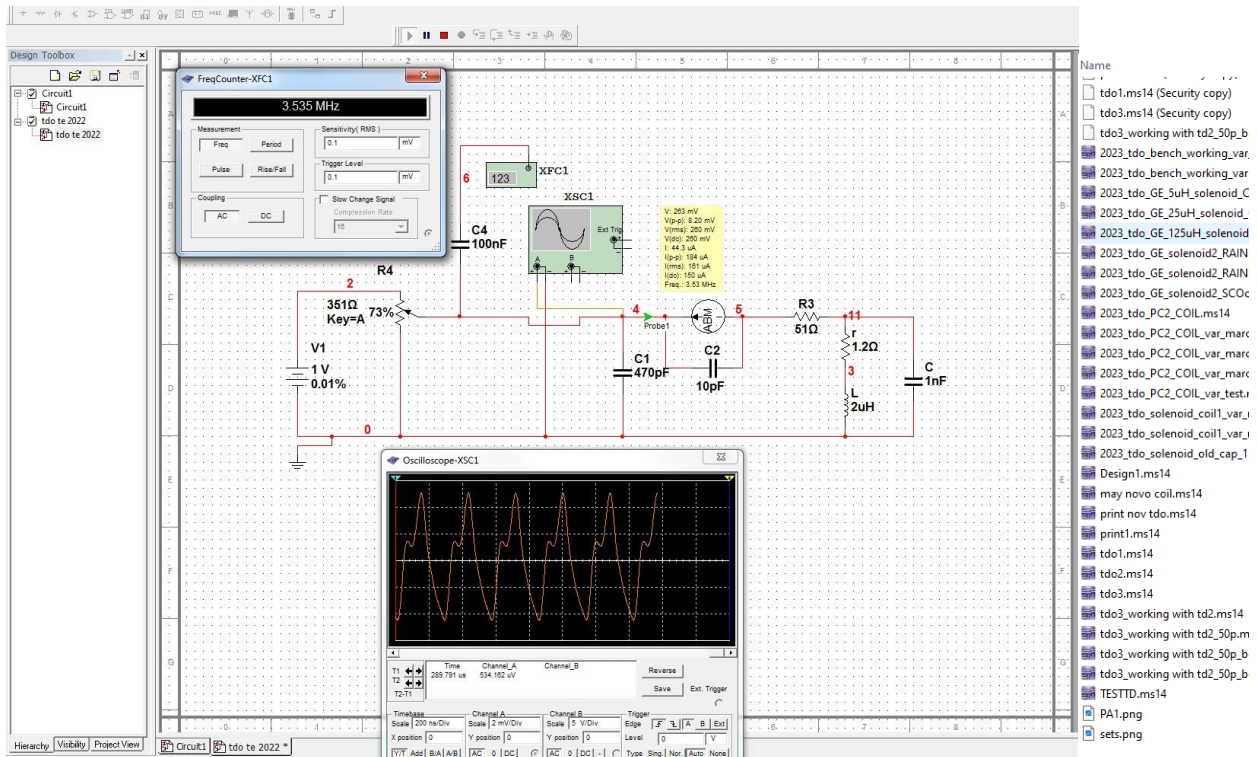


Fig.12 Simulare Multisim pentru un circuit TDO

Un alt rezultat obținut a constat în testarea unui circuit TDO în vederea verificării potențialului acestuia de a putea fi folosit și ca traductor de distanță. În acest sens, a fost construit un sistem de testare și validare a sensibilității ridicate a metodei TDO în detectarea poziției. Cu o construcție simplă, care nu necesită o ecranare specială sau stabilizare de temperatură am obținut o dependență liniară a frecvenței de rezonanță în funcție de distanță, cu o precizie de sub 200nm. Aceste rezultate fac obiectul unui **brevet** în curs de redactare având ca autori pe cei trei membri ai proiectului, în colaborare cu un cercetător din S.U.A.

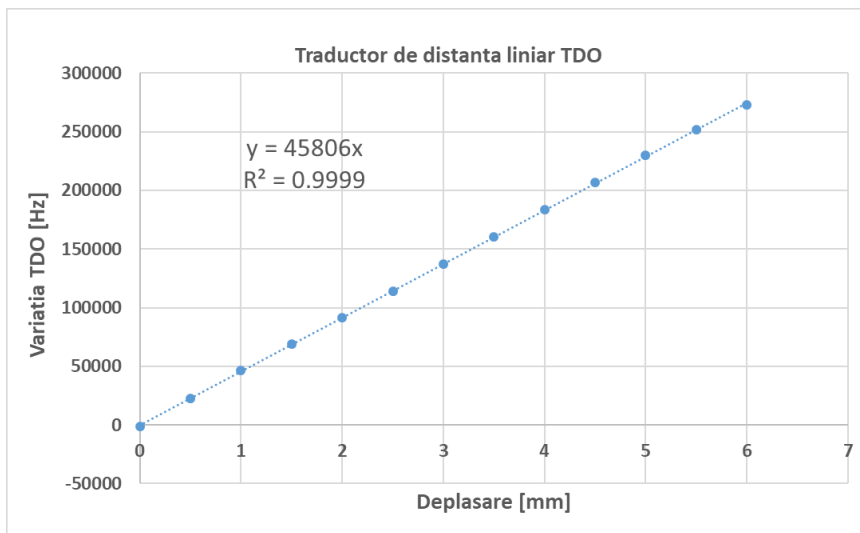


Fig.13 Teste de sensibilitate pentru un concept de traductor de distanță liniar pe baza de TDO



## A2.2 Efectuarea de măsurători magneto-optice in temperatura variabila in criostat cu azot lichid

Activitatea presupune optimizarea circuitului TDO pentru a fi folosit în măsurători magneto-optice într-o gamă de temperaturi cuprinsă între  $-100\text{ C}^{\circ}$  -  $+400\text{ C}^{\circ}$ . Ca rezultat verificabil am propus Integrarea circuitelor TDO in criostatul cu azot lichid si caracterizarea proprietăților magneto-optice in temperatura variabila 100K-300K, pentru o serie de materiale SCO de diferite dimensiuni

Am reușit sa construim o serie de circuite TDO cu diferite bobine integrate în două criostate diferite cu azot lichid. Unul permite si măsurători optice concomitent cu măsurătorile de frecvența in temperatură. Câteva exemple sunt ilustrare mai jos.

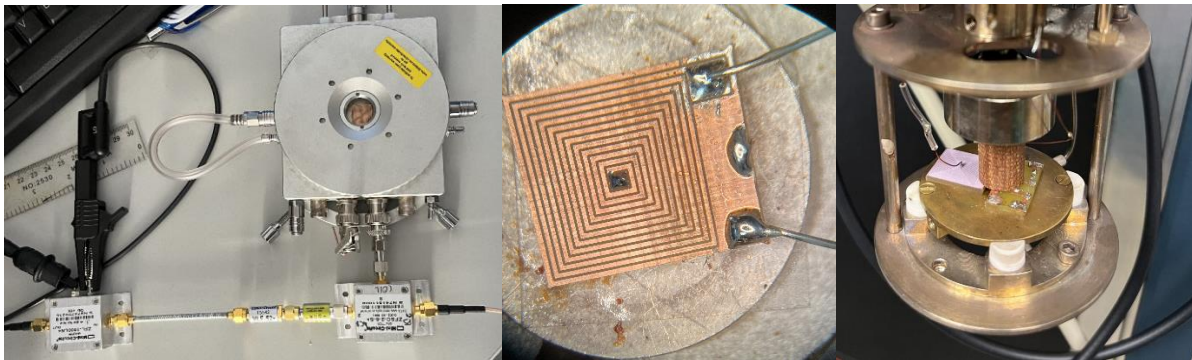


Fig.14 Setup TDO integrat pe celula optică Linkam cu temperatura variabila (150K - 600K) (stânga) pentru măsurători de susceptibilitate magnetica a unui sistem de nanoparticule SCO depuse pe bobina planară; pe criostat Novocontrol (dreapta)

Mai mult, am reușit sa integram un circuit TDO într-o celula de presiune pentru măsurători de susceptibilitate magnetică în temperatură variabilă (300-523K) si presiuni mari (0 – 3kbar).



Fig.15 Setup TDO pe celula cu presiune variabila (0-3000bar) si temperatura variabila (300-523K) pentru măsurători de susceptibilitate cu bobina solenoid

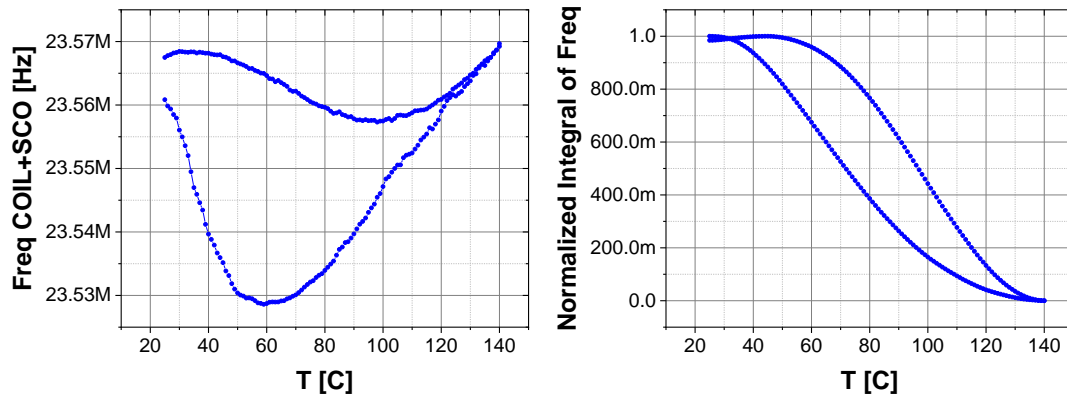


Fig.16 Variația frecvenței de rezonanță a TDO cu modificarea inductanței bobinei cu particule SCO incorporate

Pe lângă filmele subțiri compozite (PVP-SCO) folosite în fabricarea condensatoarelor au mai fost elaborate o serie de nanofibre compozite, folosind două matrice polimerice (PVP și PVDF-TrFE) și două sisteme cu tranziție spin având formulele chimice:  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  și respectiv  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$  (vezi fig. 17 și fig. 18). Astfel, au fost obținute o serie de sisteme compozite sub formă de nanofibre, cu diferite concentrații ale sistemului de umplere (vezi figura 18.), care combină proprietățile mecanice ale matricei polimerice cu proprietățile de tranziție de spin ale nanoparticulelor folosite.

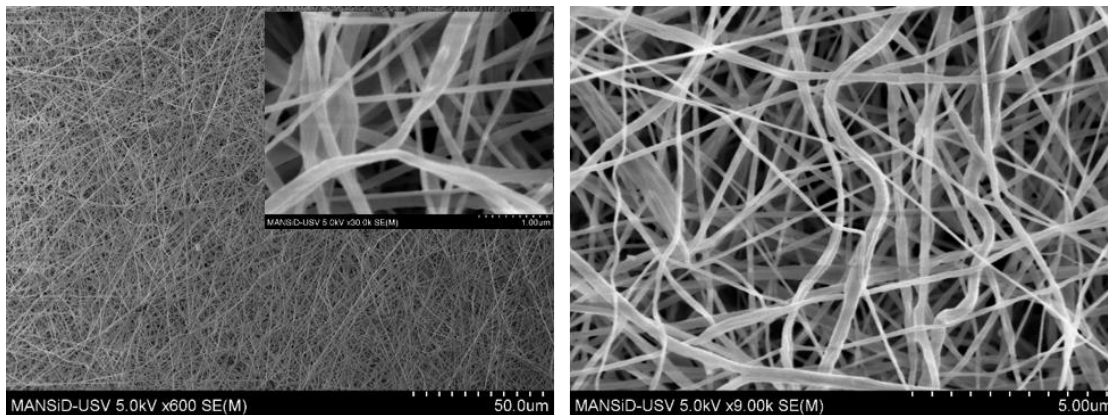


Fig.17 Imagini SEM înregistrate pe nanofibrele compozite PVDF-TrFE -  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$

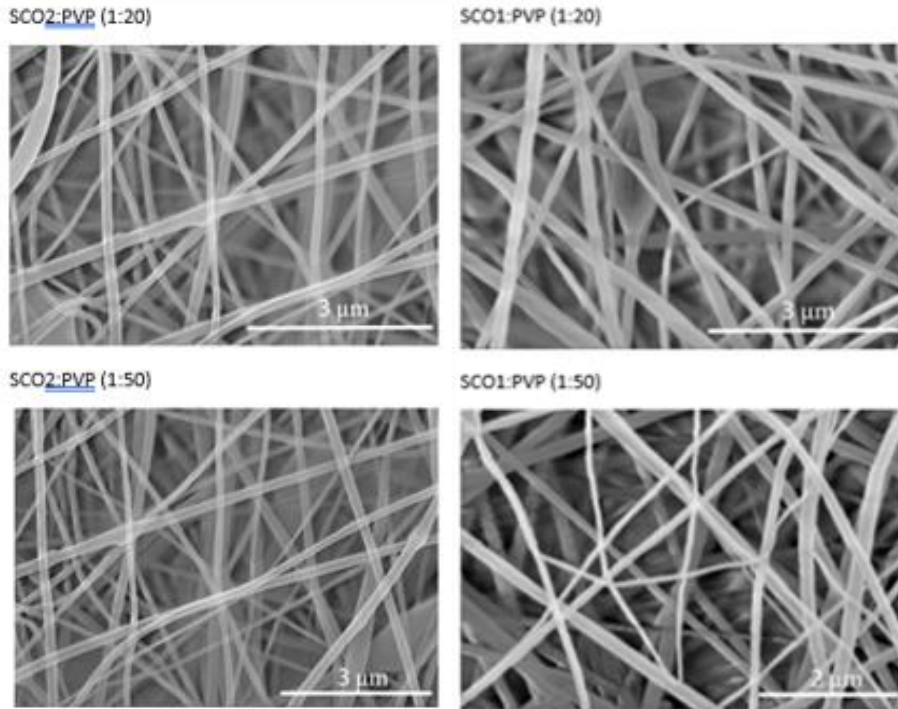


Fig.18 Imagini SEM pentru nanofibrele compozite PVP-  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  cu diferite concentrații de particule SCO (stânga) PVP-  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$  cu diferite concentrații de particule SCO (dreapta)

Proprietățile magneto-optice, sunt prezentate în figura 19. Se poate observa că sistemele obținute prezintă un histerzis termic atât în proprietățile magnetice cât și în cele optice.

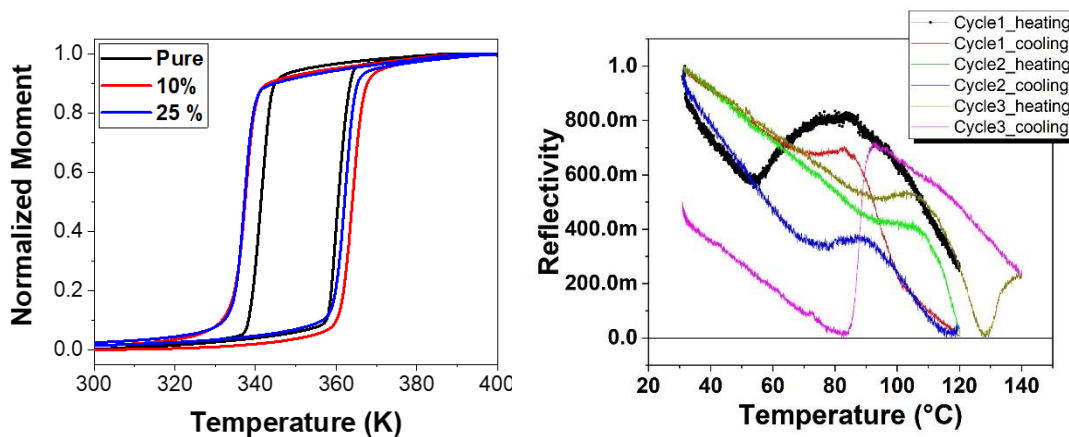


Fig.19 Dependența termică a momentului magnetic normal (stânga), și reflectivitatea optică (dreapta) înregistrate pe complexul cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  și pe fibrele compozite PVDF-TrFE- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  cu diferite concentrații ale materialului de umplere

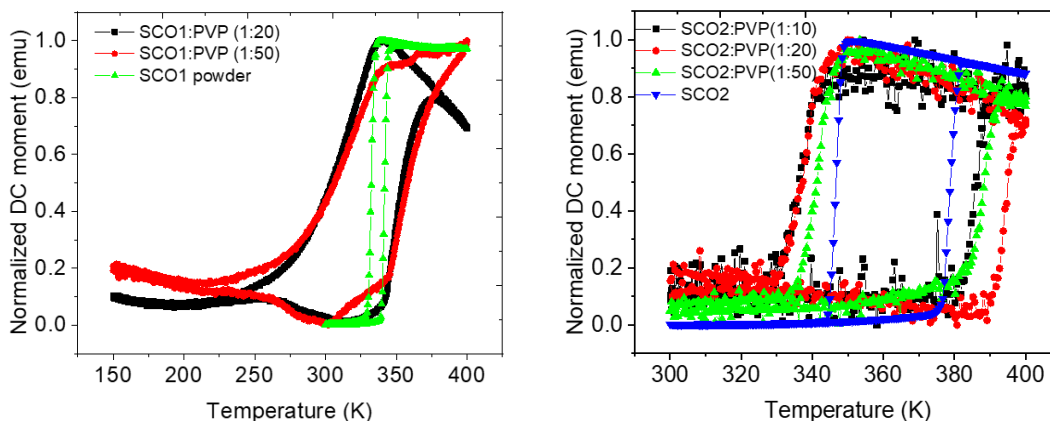


Fig.20 Dependența termică a momentului magnetic normal, înregistrate pe complexul cu tranziție de spin  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$ , și pe fibrele compozite PVP- $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$  (stânga) și PVP- $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (dreapta) cu proporții diferite ale materialului de umplere.

Caracterizarea acestor materiale compozite scoate în evidență un rezultat neașteptat și anume un pronunțat efect de matrice. Astfel, prin introducerea nanoparticulelor cu tranziție de spin în cele două matrice polimerice se poate observa o lărgire semnificativă a ciclului de histererezis termic. De menționat că nu este vorba de un efect mecanic, adică o presiune resimțită de particulele SCO în timpul tranziției de spin, proces în care particulele își modifică volumul, ci este un efect chimic favorizat de câmpul electric aplicat în procesul de producere a fibrelor compozite prin *electrospinning*.

Rezultatele pe nanofibre cu SCO expuse mai sus sunt subiectul unui **articol** în faza de **redactare**, având ca autori membrii de proiect, 2 cercetători din Universitatea Ștefan cel Mare și cercetători colaboratori din LCC, CNRS & Université de Toulouse France

De asemenea, am trimis la **evaluare** în Magnetochemistry un **articol** tip Review despre sisteme hibride ce combina efectul SCO și materiale electroactive, cu membrii de proiect I. Soroceanu și A. Rotaru ca și autori principali în colaborare cu LCC, CNRS & Université de Toulouse France

### A2.3 Efectuarea de măsurători magnetice în temperatura variabilă în criostat cu heliu lichid

Activitatea presupune valorificarea unui magnetometru SQUID, producție Quantum Design, cu criostat cu Helium cu circuit închis, pentru măsurători magnetice în temperatură variabilă în gama de temperaturi cuprinsă între 1.8K și 400K, a diferite structuri/materiale SCO.

Ca și rezultat verificabil am specificat Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu heliu lichid și caracterizarea proprietăților magnetice în temperatura variabilă 1.8K-400K, pentru o serie de materiale SCO de diferite dimensiuni.

În această activitate au fost testate și optimizate o serie de circuite TDO încorporabile în criostatul cu He a unui MPMS din dotarea laboratorului NANOMAT, al USV, pentru a putea efectua măsurători într-o gamă mai largă de temperaturi, ajungând până la 1.8 K.

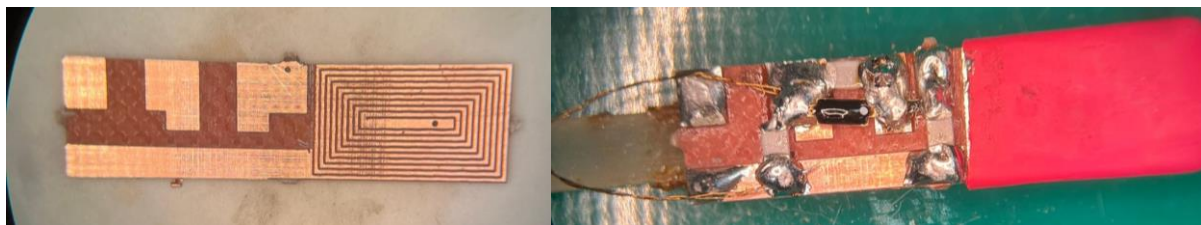


Fig.21 Circuit TDO cu bobina planară pentru măsurători magnetice in criostatul cu He ( $T < 10K$ )

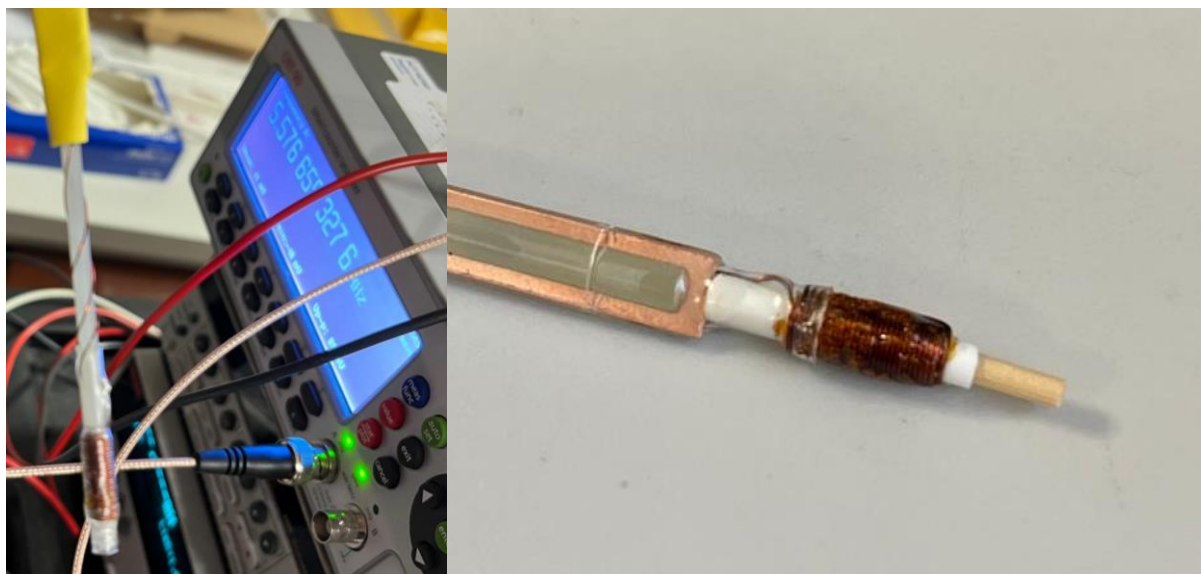


Fig.22 Circuite TDO cu bobina solenoid (cu pudre SCO) pentru măsurători magnetice in criostatul cu He ( $T < 10K$ )



Fig.23 Setup TDO in criostatul cu He ( $T < 10K$ ) MPMS3 pentru măsurători magnetice in T si H variabile

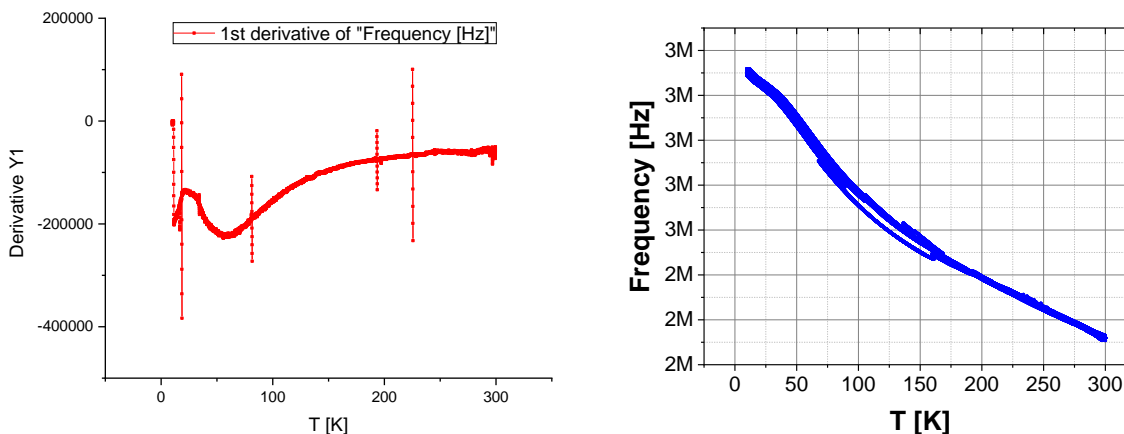


Fig.24 Măsurători TDO in criostatul cu He ( $T < 10\text{K}$ ) MPMS3 pentru nanoparticule SCO incorporate in bobina planara (stânga) si solenoid (dreapta)

Am testat o serie de materiale SCO (cu tranziții la diferite temperaturi), in principal sub forma de pudre conținând nanoparticule SCO de varii dimensiuni. Rezultatele obținute arata însă ca, cel puțin pentru materialele studiate, susceptibilitatea magnetică in frecvență a acestora este prea puțin sensibilă la variația temperaturii sau excitare optică. Drept urmare activitățile desfășurate s-au concentrat in special in studierea răspunsului dielectric, detaliate in activitățile posterioare.

Mai mult, in cadrul aceste activități 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 dint-un articol publicat in **RSC Advances** (RSC Adv., **13** (2023) 36158-36167.) la care a contribuit A. Rotaru ca membru in proiect si 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; si Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Bucharest, Romania.

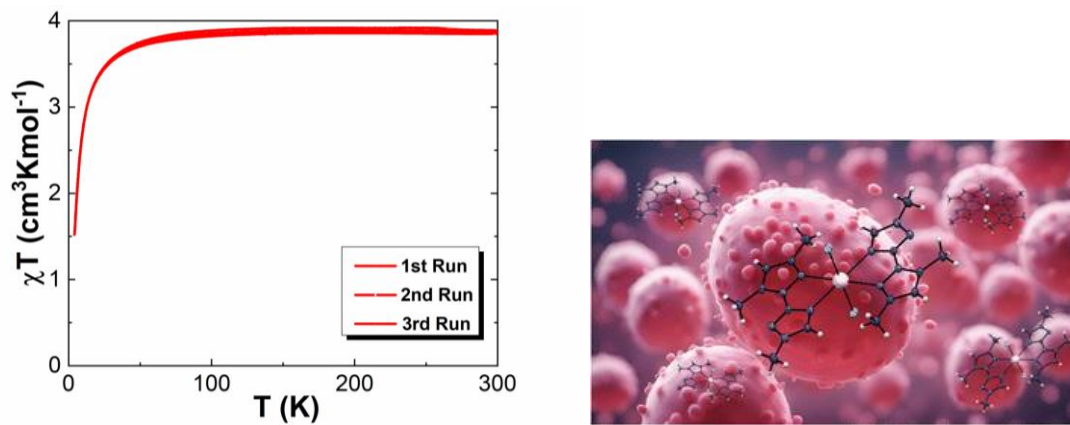


Fig.25 Măsurători de susceptibilitate magnetică in temperatura variabila in MPMS3 pentru SCO  $[\text{Fe}(\text{LM})_3](\text{BF}_4)_2$

De asemenea, raportam 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

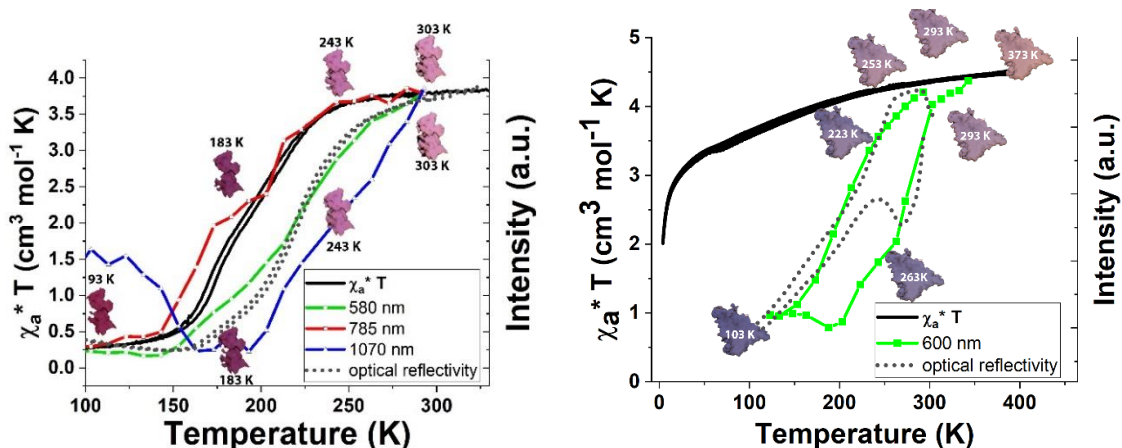


Fig.26 Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și absorbția optică pentru diferite lungimi de undă (puncte) în temperatura variabilă, pentru  $\{Fe(py)_2[Pt(CN)_4] \cdot 2H_2O\}$  și  $\{Fe(NO_2-pbpy^+)_2[\mu_2-Ni(CN)_4]_2\}$

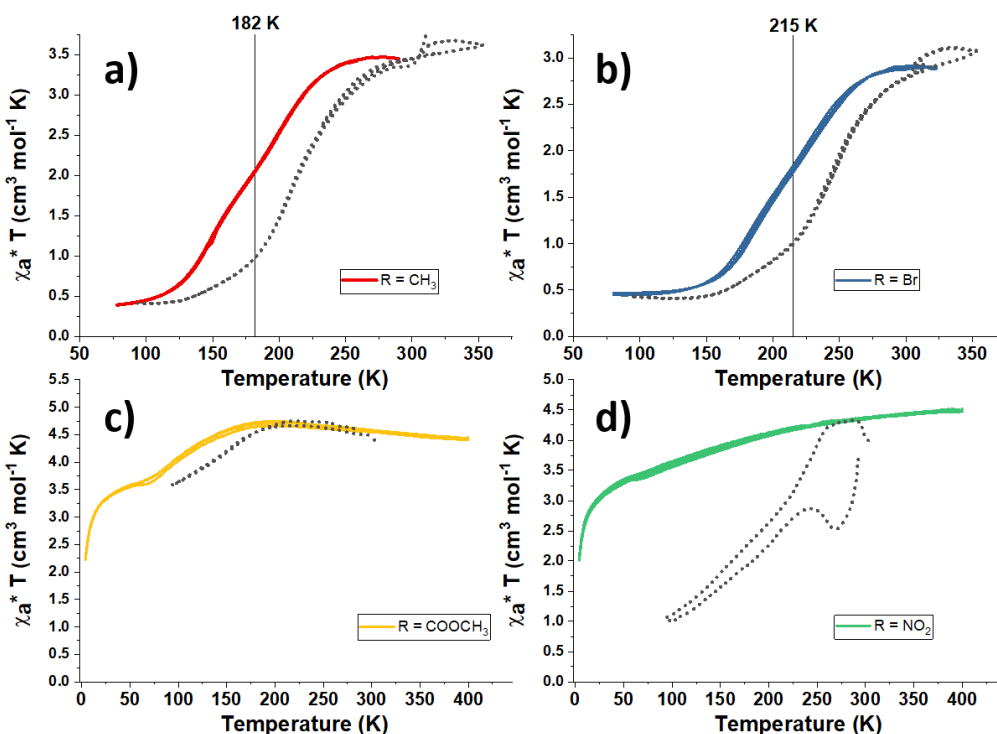


Fig.27 Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și reflectivitatea optică (puncte) în temperatura variabilă a  $\{Fe(R-pbpy^+)_2[Ni(CN)_4]_2 \cdot 2H_2O\}$  (R = CH<sub>3</sub>, (a), Br (b), COOCH<sub>3</sub> (c) și NO<sub>2</sub> (d))

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.

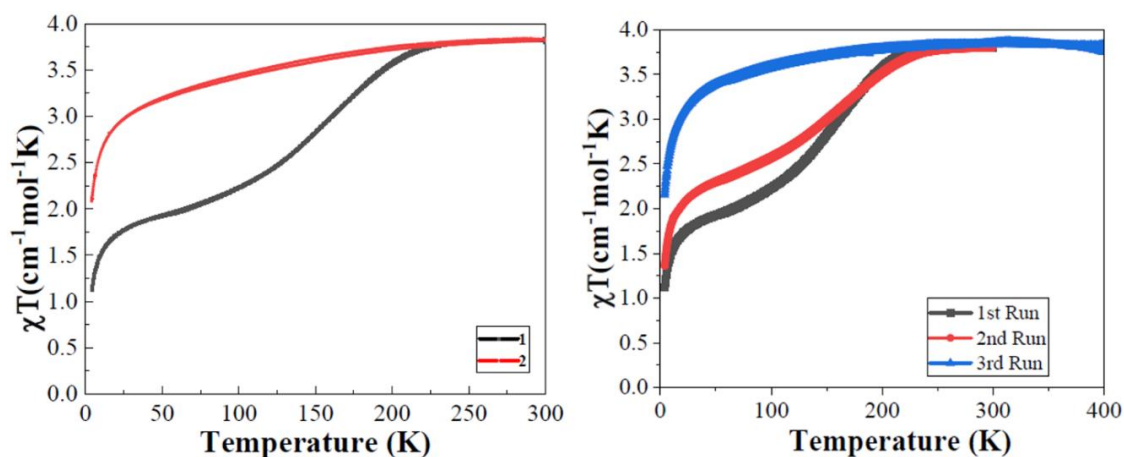


Fig.28 Susceptibilitatea magnetică molară măsurată pentru  $[\text{Fe}(\text{tpe})_2\text{dca}]\text{ClO}_4 \cdot 5\text{CHCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{tpe} = \text{trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethene}$ ) și  $[\text{Fe}(\text{tpe})_2\text{dca}]\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tot în cadrul aceste activități, am investigat proprietățile magneto-optice ale unor noi compuși ce fac parte din clasa de polimeri de coordonare 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  $\pi$  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.

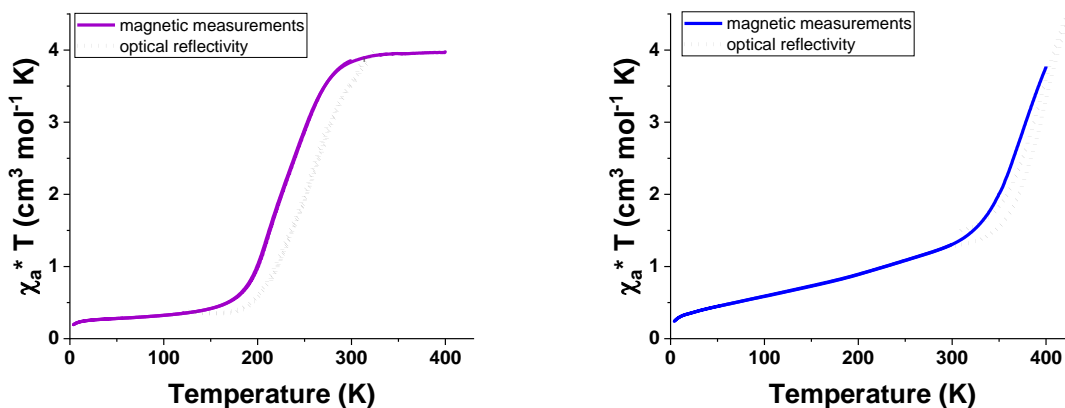


Fig.29 Susceptibilitatea magnetică molară (curbe colorate) și reflectivitatea optică (puncte) în temperatura variabilă pentru  $[\text{Fe}(\text{Br-pbpy}^+)_2][\text{Pd}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $[\text{Fe}(\text{Br-pbpy})_2][\mu_2\text{-Pd}(\text{CN})_4]_2 \cdot 2\text{HQ}$  sub forma de pudre microcristaline



O parte din rezultatele obținute până acum în cadrul proiectului au fost diseminate la două conferințe internaționale. Membrul în proiect A. Rotaru a participat cu o **prezentare orală** intitulată „Advancements in polymer-SCO composites and their integration into flexible electronic devices” la conferința Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials (PDSTM-2023) TOKIO și o **prezentare orală *Invited*** intitulată „Bistable Magnetic, Electrical and Optical Behaviour in Polymer-SCO Electrospun Nanocomposites” la conferința The 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15) 2023 EGIPT.

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

Activitatea presupune măsurători dielectrice în câmp electric alternativ de frecvență variabilă și temperaturi variabile cu valori mai mari decât temperatura azotului lichid.

Ca și rezultat verificabil avem Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu azot lichid și caracterizarea proprietăților dielectrice/optice în temperatura variabilă 100K-300K, pentru o serie de filme subțiri SCO.

În acest scop, o serie de circuite TDO au fost construite pe baza condensatorilor obținuți în cadrul activității A1.3 dar și o serie nouă obținută în cadrul acesteia. Circuitele au fost integrate în celula optică Linkam cu temperatura variabilă (150K - 600K) dar și pe criostatul Novocontrol, criostatate cu azot lichid din infrastructura deja existentă a laboratorului NANOMAT.

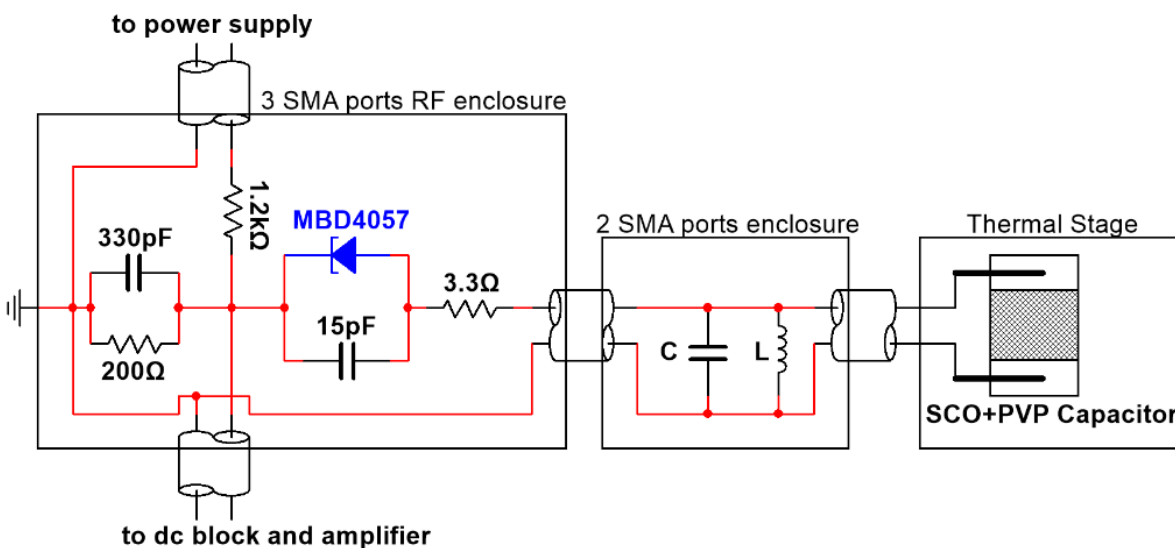


Fig.30 Un exemplu de circuit folosit pentru investigarea proprietăților condensatorului SCO integrat în modulul de temperatura cu azot lichid Linkam

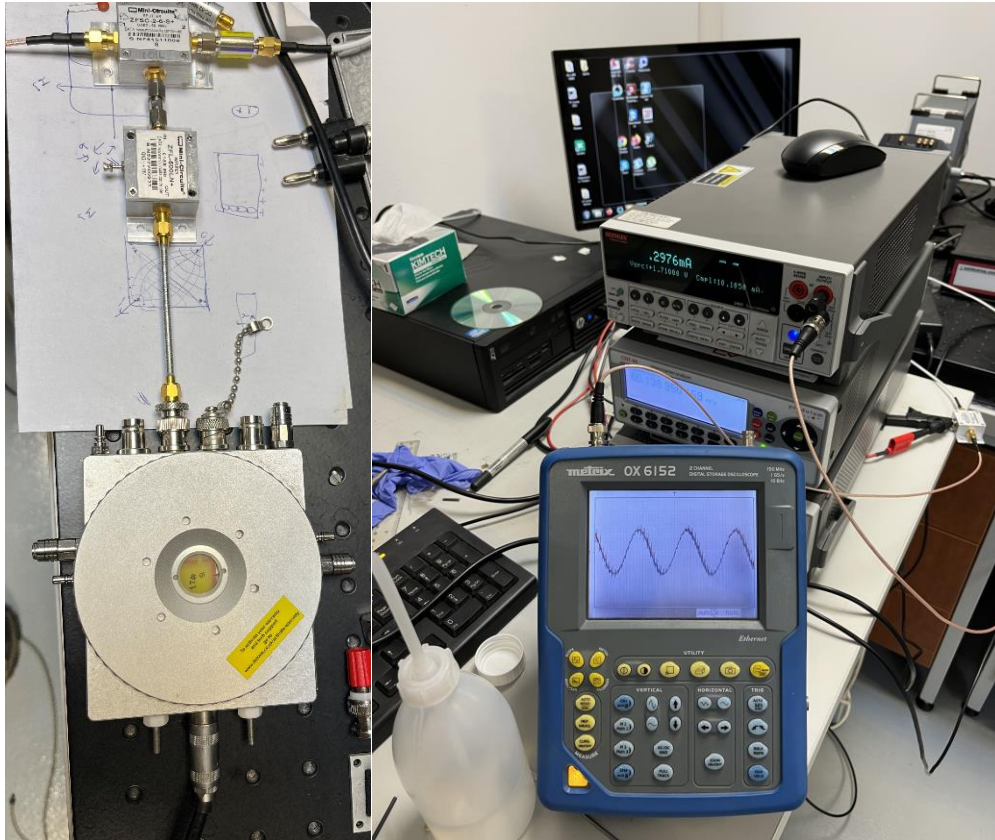


Fig.31 *Setup* TDO pe modul cu temperatura variabila (100-600K) Linkam pentru măsurători dielectrice, în care elementul activ pe bază de SCO a fost integrat ca dielectric în condensatori.

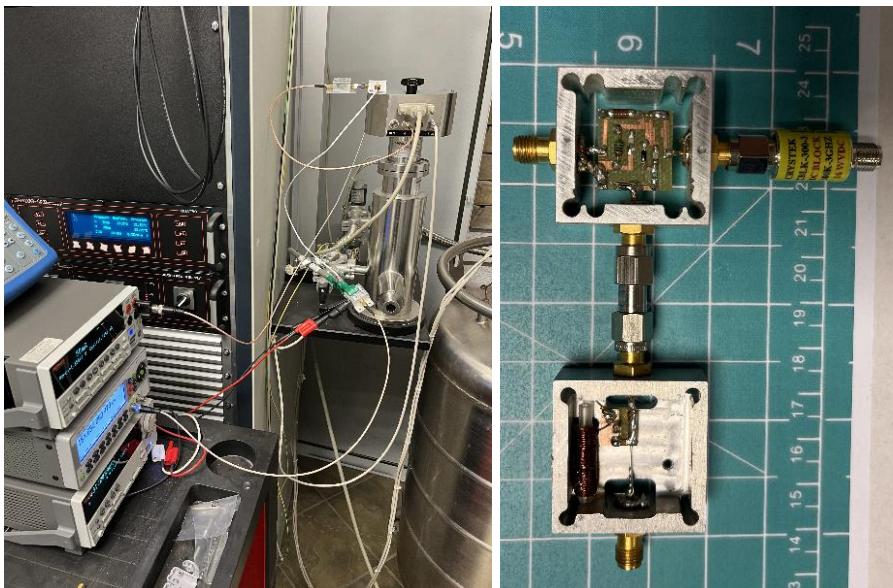


Fig.32 *Setup* TDO pe modul cu temperatura variabila (100-600K) Novocontrol pentru măsurători dielectrice, în care elementul activ pe bază de SCO a fost integrat ca dielectric în condensatori.

În cadrul acestei activități am studiat, cu precădere, compusul SCO  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ , sub forma de nanoparticule dispersate în filme subțiri PVP ca dielectric. Am efectuat măsurători în

temperatură variabilă, iradiere optică și frecvență variabilă de excitație (prin modificarea componentelor TDO). Rezultatele obținute în cadrul acestor activități fac obiectul unui **articol în evaluare** trimis la International Journal of Molecular Sciences și arată cum metoda TDO poate fi folosită pentru răspunsul dielectric SCO al materialelor. La rezultatele articolului au contribuit toți cei 3 membri ai proiectului în colaborare cu cercetători de la LCC, CNRS și Université de Toulouse, UPS, INP, France, cu autor principal membrul doctorand al proiectului I.Soroceanu. Un exemplu de rezultat este ilustrat mai jos.

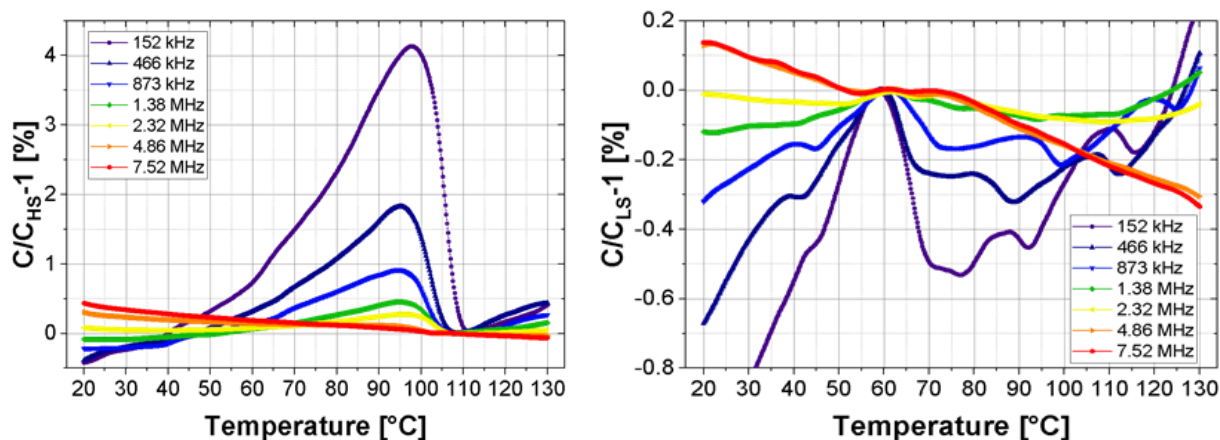


Fig.33 Curbele de încălzire (de la LS la HS) și răcire (HS la LS) ale capacității estimate în temperatură din măsurătorile TDO pentru cele 7 frecvențe rezonante diferite. Datele fiecărei curbe sunt împărțite la valoarea capacității la aproximativ 107 °C (Valoare minimă a HS).

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

Activitatea presupune măsurători dielectrice în temperatură variabilă (min 1.8K) pe compuși și nanostructuri SCO. Implică integrarea în magnetometrul MPMS3 a capacitorilor SCO construiți în cadrul etapelor precedente cât și în cadrul etapei curente pentru măsurători în temperatură variabilă, câmp magnetic variabil, frecvența câmp electric de excitație variabilă și iluminarea optică variabilă.

Ca și rezultat verificabil am stipulat Integrarea circuitelor TDO în criostatul cu heliu lichid și caracterizarea proprietăților dielectrice în temperatura variabilă 1.8K-400K, pentru o serie de filme subțiri SCO.

Am construit o serie de circuite TDO funcționale, stabile și precise, capabile să măsoare variații ale constantei dielectrice a unor filme subțiri SCO în funcție de varii factori externi, integrate în criostatul cu heliu lichid MPMS3 de la Quantum Design din infrastructura laboratorului NANOMAT.

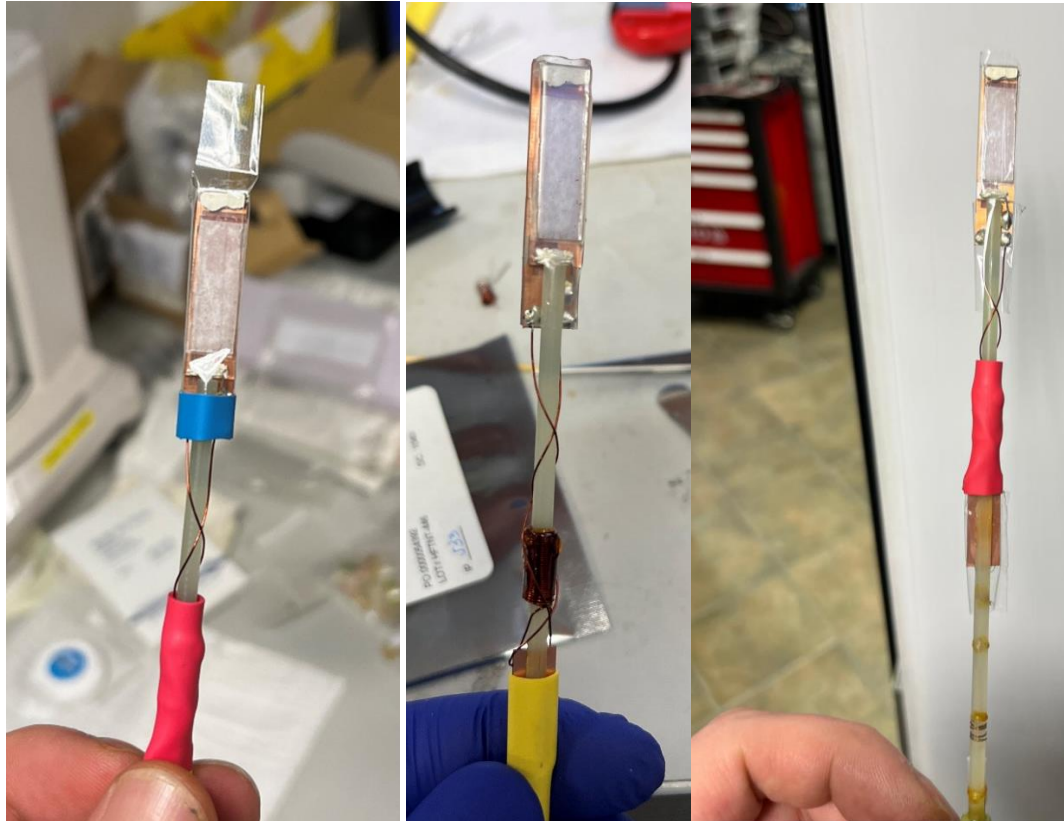


Fig.34 Circuite TDO integrabile in MPMS3 cu condensatori transparentii/semitransparentii cu dielectric pe baza de SCO



Fig.35 Circuit TDO integrabile in MPMS3 cu condensatori cu electrozi PCB/Cu si dielectric pe baza de SCO

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 in circuite TDO construite si incorporate in criostatul MPMS3. Măsurătorile implică măsurători ale frecvenței de rezonanță a circuitului TDO in funcție de temperatură. Valorile capacității si a constatei dielectrice se pot extrage ulterior din valorile frecvenței măsurate. *Setup*-ul dezvoltat ne permite măsurători de capacitate la temperaturi <10K 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 in filme subțiri cu PVP. Acestea ilustrează tranziții SCO la temperaturi joase si demonstrează sensibilitatea metodei. Tipul acesta de măsurători pe SCO nu au mai fost raportate in literatură.

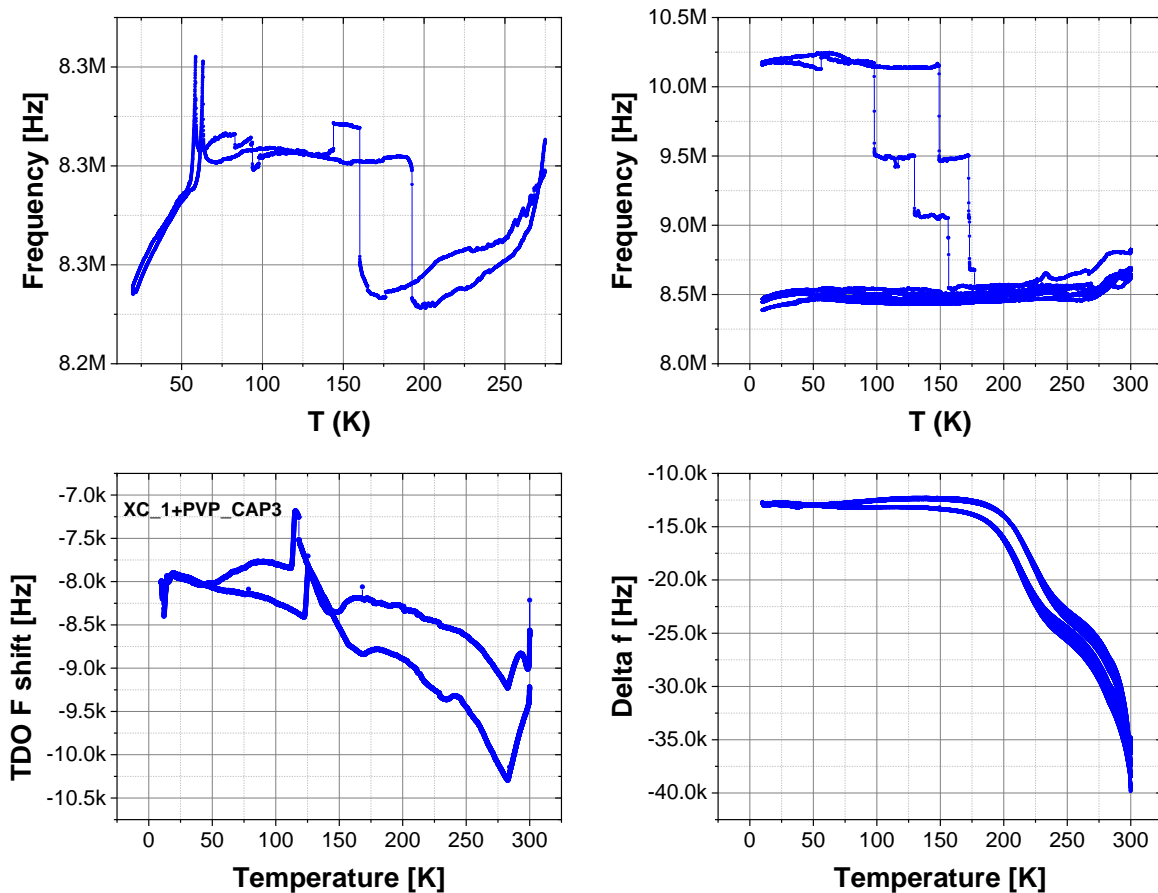


Fig.36 Exemple de Măsurători TDO in criostatul cu He MPMS3 pe condensatori cu dielectric PVP + nanoparticule SCO care demonstrează tranziția de spin in excitare electrică AC

Rezultatele obținute in cadrul acestei ultime activități fac obiectul o cel puțin unui **articol in curs de redactare** a cărui autori sunt toți cei trei membri in proiect, cu autor principal membrul doctorand al proiectului I.Soroceanu.

## 5. Impactul estimat al rezultatelor obținute, cu sublinierea celui mai semnificativ rezultat

Cel mai important impact al rezultatelor proiectului este asupra comunității științifice, prin intermediul activităților de diseminare la conferințe internaționale și articole cu factor de impact ridicat, având în vedere contribuțiile pe care le aduce privind înțelegerea proceselor și fenomenelor implicate în proprietatea de *Spin Crossover* (SCO) a materialelor multifuncționale noi.

Din punctul de vedere al scopului principal al proiectului, rezultatele obținute demonstrează, pentru prima oară, cum metoda de rezonanță TDO, o metoda tipic rezervată până acum pentru alte tipuri de măsurători, poate fi folosită cu succes pentru investigarea proprietăților tranzitorii dielectrice a materialelor SCO, materiale cu o gamă largă de aplicații, într-un domeniu în continuă dezvoltare în cercetarea curentă internațională.

## 6. Diseminarea rezultatelor

Rezultatele obținute în cadrul acestui proiect au făcut subiectul a 1 articol ISI publicat și 2 articole acceptate (cu *minor revisions*; sunt anexate articolele și comentariile recenzorilor, din care unul **acceptat în Nature Communications**), trei articole trimise spre evaluare în publicații ISI și trei în redactare.

### Articole ISI publicate/acceptate

- 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 în *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) în *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) în *Materials Advances*

### Articole ISI trimise spre evaluare

- 4) L. Getzner, L. Vendier, G. Molnár, A. Rotaru, S. Cobo, A. Bousseksou, ***Hofmann clathrates: A “blue box” approach to modulate spin crossover properties***, în evaluare la *Angewandte Chemie International Edition*
- 5) I. Soroceanu, S. Cobo, L. Salmon, G. Molnar, A. Rotaru, A. Bousseksou, ***Hybrid systems combining spin crossover and electroactive materials***, trimis spre evaluare la *Magnetochemistry* (Review). (Submitted)

6) A. Diaconu, I. Soroceanu, A. Aurelian, **RF dielectric permittivity investigations of  $Fe[(Htrz)_2(trz)]BF_4$  using a tunnel diode oscillator**, trimis spre evaluare la *International Journal of Molecular Sciences* (Submitted).

#### Articole in faza de redactare

7) V.-G. Ciobanu, G.-M. Rotaru, I. Soroceanu, A. Diaconu, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, A. Rotaru, **Matrix effect in PVP-SCO electrospun composites**, internal revision - to be submitted in *Dalton Transactions*

8) I. Soroceanu, V.-G. Ciobanu, G.-M. Rotaru, A. Diaconu, L. Salmon, G. Molnar, A. Bousseksou, A. Rotaru, **Bistable Magnetic, Electrical and Optical Behaviour in PVDF-TrFE - SCO Nanocomposites**, internal revision - to be submitted in *European Journal of Inorganic Chemistry*

9) I. Soroceanu, S. Cobo, L. Salmon, G. Molnar, A. Rotaru, A. Bousseksou, **Polarization effect of P(VDF 80 -TrFE 20 ) matrix on  $[Fe(Htrz)_2 (trz)]BF_4$  spin crossover complex**, în curs de redactare.

#### Participare conferințe internaționale

1) **A. Rotaru**, V.-G. Ciobanu, A. Diaconu, R. Cîmpan, G.-M. Rotaru, I. Soroceanu, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, **Advancements in polymer-SCO composites and their integration into flexible electronic devices**, Phase Transition and Dynamical Properties of Spin Transition Materials 2023 (PDSTM2023), 26-30 Noiembrie 2023, Tokyo, Japonia (**Oral**).

2) **A. Rotaru**, A. Diaconu, V.-G. Ciobanu, G.-M. Rotaru, I. Soroceanu, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou, **Bistable Magnetic, Electrical and Optical Behaviour in Polymer-SCO Electrospun Nanocomposites**, The 15th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-15), 19-26 Noiembrie 2023, Sharm El Sheikh, Egipt. (**Invited**)

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