

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 995 408**

21 Número de solicitud: 202330676

51 Int. Cl.:

G01K 11/12 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

03.08.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.02.2025

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.00%)
Avenida Blasco Ibáñez, 13
46010 Valencia (Valencia) ES

72 Inventor/es:

MARQUÉS MOROS, Francisco;
CANET FERRER, José;
CORONADO MIRALLES, Eugenio y
GAVARA EDO, Miguel José

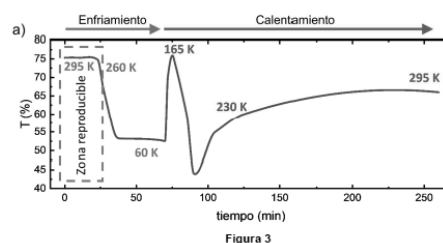
74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **USO DEL COMPUESTO [HIERRO (II) (HIDROTRIS(3,5-DIMETIL-1-PIRAZOLIL)BORATO)₂] COMO SENSOR DE TEMPERATURA**

57 Resumen:

Uso del compuesto [hierro (II) (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] como sensor de temperatura. La presente invención se refiere al uso del compuesto molecular de transición de spin [hierro (II) (hidrotris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato)₂], como detector de temperatura mediante la medida de un cambio de color del compuesto molecular, así como a un sensor de temperatura que comprende dicho compuesto dispuesto en forma de película, y a un sistema de detección de temperatura que comprende el sensor y un detector óptico.



DESCRIPCIÓN

USO DEL COMPUESTO [HIERRO (II) (HIDROTRIS(3,5-DIMETIL-1-PIRAZOLIL)BORATO)₂] COMO SENSOR DE TEMPERATURA

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se enmarca en el campo de la preparación de nuevos materiales para aplicaciones como sensores ópticos de temperatura.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los compuestos de transición de spin (*spin crossover* – SCO) son complejos de coordinación que tienen la capacidad de cambiar entre dos estados de diferente configuración electrónica, llamados de alto y bajo spin (HS y LS de las siglas en inglés para *high-spin* y *low-spin* respectivamente), en función de las condiciones externas (i.e. temperatura, presión, luz, etc.).

- 15 El mayor interés de los compuestos de transición de spin recae en estas dos características:

i) la transición de spin suele venir acompañada por importantes cambios en otras propiedades del material (conductividad, transmitancia, capacidad calorífica, etc);

ii) el diagrama de fases de la transición depende de la presencia de estímulos externos (luz, presión, temperatura, etc).

- 20 La característica i) tiene interés para el diseño de dispositivos reconfigurables, es decir, dispositivos cuya respuesta pueda ser sintonizada (controlada) a través de la transición.

El control sobre la característica ii) permitiría, entre otras, la aplicación de estos compuestos como sensores de los estímulos externos anteriormente mencionados.

- 25 El estímulo más explotado a la hora de inducir el fenómeno de SCO es la temperatura. Particularmente, su efecto se caracteriza por el parámetro $T_{1/2}$ (temperatura del centro de la transición). Existe gran variabilidad para este parámetro dentro de la familia de complejos de SCO, encontrando casos que presentan su valor a menos de 100 K mientras que otros a más de 400 K. En el caso concreto de compuestos SCO basados en Fe(II), la configuración del estado HS es paramagnética dado que tiene un momento de spin total (S) de 2 al contener 4 electrones desapareados, mientras que la de LS es
- 30

diamagnética al no contener ningún electrón desapareado ($S = 0$). Por tanto, generalmente, el valor de $T_{1/2}$ se ha determinado por medidas de susceptibilidad magnética debido al cambio dado en dicha propiedad en estos complejos entre los estados paramagnético (HS) y diamagnético (LS). En este sentido y por convenio, $T_{1/2}$ se define como la temperatura a la cual la susceptibilidad magnética llega al valor medio entre los dos estados cuando la temperatura cambia a una velocidad de 1 K/min.

Para poder hacer un uso real de las propiedades de los compuestos de transición de spin deben cumplirse dos requisitos: deben ser procesables y tener una reversibilidad en la transición de spin robusta y reproducible. Estos factores limitan en gran medida los materiales disponibles.

La mayoría de los compuestos de transición de spin no son apropiados para su utilización en dispositivos al presentar problemas de durabilidad y estabilidad, por ello, los dispositivos descritos en *thermo-optical switching* utilizan materiales de distinta naturaleza. Por otra parte, la ventaja que presentan las películas delgadas de materiales de SCO es su aplicabilidad en nano-dispositivos, requiriendo muy poco material al presentar suficiente contraste óptico incluso para grosores en torno a 10 nm.

Hasta ahora, este tipo de películas se han integrado en dispositivos electrónicos de distintas configuraciones para incorporar la biestabilidad del SCO inducida por temperatura o luz a las propiedades electrónicas del dispositivo, dándole, por tanto, una capacidad de cambiar (*switching*) estas propiedades térmica o lumínicamente [1–4]. Por el contrario, su utilización como termómetro ha sido mucho menos explotada dado el menor número de materiales sublimables que presentan la transición en torno a temperatura ambiente (T_{amb}), como sería de mayor interés para aplicaciones reales. En este sentido, el principal trabajo publicado en este ámbito aprovechó un material con una transición térmica de SCO abrupta y centrada aproximadamente a 65°C, para desarrollar un termómetro funcional en un intervalo de temperaturas entre 20 y 100°C y especialmente operativo en el intervalo de temperaturas donde el cambio de estado de spin es más abrupto (entre 60 y 70°C con una resolución de tan solo 1°C) [5]. Por este motivo, el desarrollo de un sistema con mucha más resolución y que pueda trabajar a temperaturas algo más bajas, a la vez que manteniendo totalmente la reversibilidad del cambio en sus propiedades, es todavía necesario y de mucho interés.

Lo que diferencia el material basado en Fe(II) de la presente invención ([hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂], SCO4 en adelante) de otros compuestos de

transición de spin es que las propiedades ópticas de este material cuando se encuentra en estado de alto spin varían en función de la temperatura, siendo posible su utilización en contacto atmosférico al tratarse, por un lado, de un material resistente a la oxidación y, por otro lado, al presentar una gran variación en el contraste óptico en el intervalo de temperaturas entre -70°C y 50°C. Particularmente, al encontrarse en este intervalo de temperaturas muy alejado del centro de la transición ($T_{1/2} \approx -110^\circ\text{C}$ o 160 K), el material cambia de forma muy ligera y progresiva su estado de spin (que es prácticamente puro HS), como en los límites de una distribución de poblaciones de estados conforme a la ecuación de distribución de Boltzmann. Por tanto, dicho cambio de contraste óptico sigue una tendencia lineal con la temperatura, permitiendo su uso como termómetro óptico en el intervalo previamente mencionado. Además, dado que el material se encuentra cambiando su estado de forma muy pequeña, es decir, la transición de spin es parcial, no se llegan a producir cambios estructurales irreversibles en el mismo, permitiendo así su uso de forma robusta y reproducible a lo largo de un gran número de ciclos térmicos.

La presente invención demuestra que se pueden crecer películas con grosores tan pequeños como 10 nm en las que es posible observar la transición de spin monitorizando la transmitancia o reflectividad de estas películas, gracias al respectivo cambio de color observable mediante ambos tipos de medidas durante esta transición. Dichas películas pueden crecerse en cualquier tipo de sustrato incluyendo sustratos flexibles (por ejemplo, mylar), transparentes (por ejemplo, cuarzo) o incluso sobre tejidos (por ejemplo, telas de ropa o nylon). De este modo se ofrece, por un lado, una nueva plataforma tecnológica para, aprovechando la propiedad de transición de spin, desarrollar moduladores ópticos donde el contraste óptico entre los estados de spin (y por ende el grosor de la película) determinará la amplitud de la modulación. Por otro lado, esta misma plataforma puede ser empleada para diseñar sensores de temperatura aprovechando el diagrama de fases de la transición que depende de la presencia de estímulos externos.

De esta manera, la presente invención resuelve el problema de la estabilidad estructural de los compuestos de SCO en forma de película al realizar cambios de temperatura dentro del intervalo donde tiene lugar el centro de la transición de spin. En dicho intervalo, la mayoría de las películas pierden la estructura inicial a los pocos ciclos de temperatura, presentando tiempos de vida muy cortos para su aplicabilidad en dispositivos. En segundo lugar, con el material de la presente invención se aprovecha

- la transición de una muy pequeña parte de la película en un intervalo de temperatura muy alejado al centro de la transición (entre 40 y 160 °C por encima) para tener, por un lado, suficiente contraste óptico definido por un cambio estable y lineal en transmitancia y, por otro lado, en un gran intervalo de temperaturas que sea de interés tanto para industria como para el uso cotidiano. En resumen, se consigue solucionar los problemas que presentan la mayoría de estos materiales en dispositivos, como su tiempo de vida, la robustez de los mismos, y también la complejidad del dispositivo, que en el caso de la presente invención solo requiere el propio material y una sencilla cámara que capte la luz a través de la película o la luz reflejada por la misma.
- Otra limitación típica de los compuestos de transición de spin es el tiempo requerido para inducir la transición y posteriormente revertirla, pues pueden presentar cierta inercia en el proceso. Esto suele relacionarse con la histéresis térmica que se observa al comparar las curvas de calentamiento y enfriamiento en las medidas de susceptibilidad magnética para caracterizar el fenómeno de la transición. Además, típicamente se puede observar cierta irreversibilidad en el proceso. Como se ha descrito previamente, el principal uso del material de la presente invención evita esta limitación manteniendo el régimen de temperaturas de uso alejado del centro de la transición y por encima del mismo, donde el pequeño cambio de estado de spin que se da es rápido y totalmente reversible, manteniéndose en estado de HS mayoritariamente. Es decir, este cambio es exclusivamente reversible cuando trabajamos por encima de la temperatura de la transición.

- Un uso particular del material aprovecha la cierta irreversibilidad que presenta al usar un intervalo de temperaturas que se aproxime o atraviese íntegramente la temperatura del centro de la transición (ocurriendo en torno a -110°C). Esto se evidencia por el hecho que, al calentar el material tras un enfriamiento por debajo de la temperatura del centro de la transición, el estado inicial no se recupera hasta pasadas unas horas (en el caso de las películas más gruesas, por encima de los 100 nm de grosor). Por lo tanto, también puede utilizarse este material según la invención como prueba de que un producto no ha alcanzado una determinada temperatura (muy baja, en torno a -100°C) o, al contrario, como prueba de que un producto que debía mantenerse a dicha temperatura ha sufrido un calentamiento en algún momento. En ambos casos, se aprovecha la limitación de irreversibilidad estructural y de estado de spin que sucede al material en el caso particular de atravesar la temperatura del centro de la transición. Así puede también ser utilizado el material como indicador para distintos productos como, por ejemplo, una vacuna que

se tiene que transportar a temperaturas criogénicas y así verificar que no se pierde la cadena de temperatura.

Según este posible uso como sensor de temperatura, en el intervalo de temperaturas en torno al centro de transición, no se lee la temperatura. Simplemente se puede observar si un producto se ha enfriado en exceso, o si, por el contrario, debía estar muy frío y se ha calentado. Es decir, el complejo de Fe (II) hace la función de alarma en 5 diferido, dado que se produce un cambio irreversible en la película que comprende el compuesto de Fe(II).

El uso principal según la presente invención es en el intervalo de trabajo que queda por encima de la transición y donde el pequeño cambio de estado de spin que se produce es totalmente reversible y unívocamente relacionable con la temperatura exacta en 10 dicho intervalo.

Mientras que los dispositivos basados en materiales de transición de spin típicamente se diseñan para explotar la biestabilidad cuando se produce su transición de forma completa, en el uso principal del material de la presente invención se puede trabajar 15 hasta relativamente cerca de la temperatura de transición, pero sin llegar a un cambio cuantitativo de estado de spin del material. De este modo se gana velocidad, se asegura la reproducibilidad y se resuelve el problema de la irreversibilidad encontrado hasta ahora en la mayoría de dispositivos fabricados anteriormente con compuestos de transición de spin y que usan la transición completa. Así, se puede ensanchar el 20 intervalo de trabajo, mejorando la sensibilidad de las medidas de transmitancia y estableciendo una relación biunívoca entre la transmitancia y la temperatura (cosa que una histéresis térmica impide). El resultado es una mejor calibración de la temperatura que permite medir temperaturas con precisión de centésimas de grado kelvin.

En las propuestas anteriores a esta invención, el intervalo de temperaturas detectado por el sensor quedaba limitado por el abrupto contraste óptico entre los estados de spin del material de SCO. Al contrario, con la presente invención, el intervalo de detección se puede ajustar al contraste óptico en todo el intervalo de temperaturas de trabajo. De este modo, podemos mejorar la sensibilidad aprovechando que se trabaja lejos de la 25 temperatura de transición donde el cambio que se produce es progresivo, reversible y biunívoco. Esto ha permitido mejorar las medidas de transmitancia para medir en películas ultrafinas, incluso iluminando a longitudes de onda lejanas a los picos de absorbancia del material. 30

Notablemente, aunque las características de la transición térmica son totalmente contrarias a lo que aparentemente sería deseable para preparar un sensor de temperatura operativo alrededor de T_{amb} , de forma sorprendente, se consiguió con la presente invención, aprovechar el uso del fenómeno de SCO al revés de como se ha

5 utilizado hasta ahora. Para ello, se ha aprovechado que $T_{1/2}$ para el compuesto de Fe(II) se encuentra muy por debajo de T_{amb} . En primer lugar, siguiendo una distribución de Boltzmann, a T_{amb} el material con el compuesto de Fe(II) continúa cambiando de forma muy leve su estado de spin a pesar de encontrarse lejos del centro de la transición, hecho que se puede seguir ópticamente a través de medidas de reflectancia o

10 transmitancia. Además, como ocurre en los límites de una distribución de Boltzmann, este pequeño cambio de estado de spin lo realiza de una forma lineal y muy progresiva con total reversibilidad y reproducibilidad. En segundo lugar, al no haber cambios de contraste abruptos que saturan en unos pocos grados el intervalo de detección del aparato de medida, como sucede en el centro de la transición, existe una mayor

15 resolución en un intervalo de temperaturas muy extenso al producirse un cambio de estado de spin mucho más leve y progresivo. Por último, también de forma sorprendente y en sentido contrario a lo aplicado generalmente en el campo, con la película de la presente invención se utiliza una luz no resonante para el material, es decir, de una energía inferior a su banda de absorción. De este modo, por un lado, se evita una posible

20 degradación por luz de las películas y, por otro lado, permite el uso de una mayor potencia de haz, ganando mayor resolución en la señal de reflectancia medida en el detector.

Referencias

- 25 [1] K. S. Kumar, M. Ruben, Angew. Chemie – Int. Ed. 2021, 60, 7502.
- [2] C. Lefter, S. Rat, J. S. Costa, M. D. Manrique-Juárez, C. M. Quintero, L. Salmon, I. Séguy, T. Leichle, L. Nicu, P. Demont, A. Rotaru, G. Molnár, A. Bousseksou, Adv. Mater. 2016, 28, 7508.
- [3] N. Konstantinov, A. Tauzin, U. N. Noubé, D. Dragoe, B. Kundys, H. Majjad, A.
- 30 Brosseau, M. Lenertz, A. Singh, S. Berciaud, M.-L. Boillot, B. Doudin, T. Mallah, J.-F. Dayen, J. Mater. Chem. C 2021, 9, 2712.

[4] M. Gavara-Edo, R. Córdoba, F. J. Valverde-Muñoz, J. Herrero-Martín, J. A. Real, E. Coronado, Adv. Mater. 2022, 34, 2202551.

[5] K. Ridier, A.-C. Bas, Y. Zhang, L. Routaboul, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou, Nat. Commun. 2020, 11, 3611.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al uso del compuesto molecular de transición de spin [hierro (II) (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂], (SCO4), como un detector, o sensor, de temperatura, preferiblemente dispuesto en forma de película.

- 10 En esta memoria se hace referencia al compuesto [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] también con las expresiones SCO4, compuesto de Fe(II) de la invención, compuesto de transición de spin, compuesto molecular de transición de spin o compuesto de hierro de la invención.

- 15 El compuesto de Fe (II) de la invención permite detectar los cambios de temperatura con un cambio en su color, es decir, en su espectro de absorción, y relacionarse directamente con el valor concreto de dicha propiedad.

La temperatura en la cual se detectan cambios biunívocos en el compuesto de Fe(II) de la invención puede estar comprendida entre -70 y 50°C, estableciéndose este intervalo como el de trabajo.

- 20 El término biunívoco significa que los cambios se relacionan de forma directa con la temperatura, es decir, que no puede haber dos valores de transmitancia para una misma temperatura y viceversa.

El compuesto de Fe(II) de la invención permite detectar un cambio de temperatura inferior a una décima de grado, que puede ser de solo varias centésimas de grado.

- 25 Particularmente, iluminando con luz verde a 532 nm (muy lejos del máximo de absorción del material a 320 nm), se ha obtenido una sensibilidad de 0.01K en el intervalo entre 0 y 26°C.

De forma preferente, el compuesto molecular de transición de spin está dispuesto en forma de película y con un espesor comprendido entre 10 y 500 nm.

En conjunto, el compuesto de transición de spín [hierro (II) (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4), sensible a la temperatura con gran contraste óptico en forma de película, se puede usar en dispositivos como sensor óptico de temperatura en un intervalo de temperaturas entre -70 y 50 °C. El compuesto presenta suficiente
 5 absorbancia de 350 nm a 600 nm como para detectar con buena resolución un contraste óptico en películas de entre 10 y 500 nm de espesor en dicho intervalo de temperaturas.

Concretamente, se ha determinado que el contraste de color cambia de forma reversiblemente estable a lo largo de distintos ciclos de temperatura dentro del intervalo efectivo de -70 a 50°C, que queda por encima de la temperatura del centro de la
 10 transición, lo que permite su aplicabilidad en nano-dispositivos. Además, aún cuando el máximo de absorción del material se sitúa en torno a los 330 nm, es posible su utilización como sensor de temperatura tanto en transmisión como en reflexión utilizando fuentes de luz con otras longitudes de onda gracias a la respuesta ancha en el espectro del material. Particularmente, la respuesta a lo largo de todo el espectro está correlacionada
 15 con la temperatura, pudiéndose así calibrar para la utilización de la película de material como sensor de temperatura.

La presente invención se refiere, además, a un sensor de temperatura que comprende el compuesto molecular de transición de spín [hierro (II) (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4), dispuesto en forma de película.

20 A partir de aquí se hará referencia a la película como película de la invención, o película del compuesto de transición de spin.

La película del compuesto de transición de spin tiene un espesor comprendido entre 10 y 500 nm.

La película del compuesto de transición de spin [hierro (II) (hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] puede prepararse sobre un sustrato, que puede ser de diversos
 25 materiales, tales como grafeno, sílice, un tejido (tal como telas de ropa o nylon), vidrio, mylar, cuarzo, plásticos (como tereftalato de poliestireno (PET) o alcohol de polivinilo (PVA)) o combinaciones de los mismos, formando así una etiqueta.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de medida indirecta de la
 30 temperatura, que comprende detectar un cambio de color, es decir, en el espectro de absorción, producido por una transición parcial de estado de spin del compuesto

molecular de transición de spin [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4) dispuesto en forma de película.

La transición de spin parcial del material se induce térmicamente dentro del intervalo de temperatura de trabajo antes mencionado, de ahí su uso como sensor de temperatura, y se detecta mediante irradiación con una fuente de luz preferiblemente de una energía inferior a la energía de la banda de absorción de [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4), de la película.

Para el sensado, se puede utilizar cualquier fuente de luz comprendida entre 350 y 600 nm aproximadamente.

El procedimiento definido puede comprender medir la respuesta de la película del complejo de Fe(II) en transmisión o en reflexión.

Para el caso en reflexión, se puede preparar el compuesto en forma de película sobre una etiqueta utilizando un sustrato difusor, que podría ser por ejemplo una tela acrílica convencional o films de PET, como las/los que se usan en fotografía, o incluso sustratos más rígidos como sílice o sílice recubierto con grafeno. Así, con estos tipos de sustrato se dirige el haz de luz al detector.

Alternativamente, para la configuración en transmisión, se puede utilizar un sustrato transparente, el cuál hace posible que la luz sea transmitida a través de la película de complejo de Fe(II) y su consiguiente recogida por el detector posicionado detrás del sustrato sobre el cual ésta se encuentra dispuesta. Un ejemplo de sustrato transparente podría ser por ejemplo un polímero (plástico) como PVA o mylar, o incluso sustratos más rígidos como vidrio o cuarzo.

El procedimiento puede comprender la medida de temperaturas entre -70 y 50°C.

La película de la presente invención se puede utilizar como:

- sensor nanométrico de temperatura (ej.: detección de pérdida de la cadena de frío, *sensing* en sistemas al vacío, aplicaciones de *sensing* en nanotecnología.) para:
 - Aeronáutica.
 - Automoción
 - Domótica.
 - Instrumental científico
- Sensores de temperatura en general: resistencias y termistores.

- Termómetros para medidas a distancia, donde la etiqueta que contiene la película de SCO4 está en contacto con el objeto a medir, mientras que el detector se utiliza a distancia: Cámaras térmicas, para medidas de temperatura en superficies o para medidas en el interior de una cámara de vacío.

5 - Fotónica en general.

La película según la presente invención puede emplearse como etiqueta (indicadores) pues su color varía según estén por encima, cerca o por debajo de la temperatura de transición. Por tanto, la presente invención hace referencia a los productos u objetos portadores de dicha etiqueta.

10 La invención se refiere también a un sistema de medición de temperatura que comprende un sensor como el definido anteriormente y un detector óptico.

La presente invención se refiere también a un sistema de detección de la absorción/reflectividad de la película, la cual que se relaciona de forma biunívoca con el valor de temperatura de la película. Es decir, que comprende un detector óptico, tal como se ha definido anteriormente, capaz de captar la luz que se refleja o se transmite a través de la película del compuesto de transición de spin de Fe(II).

Por tanto el sistema completo de la invención (sensor de temperatura) comprende la etiqueta con el material de SCO4 y un dispositivo de reflectancia o transmitancia que incluye una fuente de luz (lámpara, diodo o láser) preferiblemente modulada, un espejo o “beamsplitter” en el caso de medir reflectancia, y un detector para detectar la luz transmitida o reflejada en la muestra. El detector puede ser desde un fotodiodo de silicio convencional o un detector multicanal hasta una cámara fotográfica, tal como la de un smartphone.

25 Para el último caso, un sistema de detección de temperaturas en el que una aplicación analiza las fotos tomadas con una cámara (tal como un teléfono móvil) puede simplificar las medidas convencionales en las que hace falta una fuente de luz y un detector convencional/multicanal, es decir, en conjunto, un espectrómetro.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de medida óptica de temperatura que comprende detectar un cambio de color producido por una transición parcial de estado de spin del compuesto molecular de transición de spin [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4) dispuesto en forma de película.

La principal ventaja de la presente invención, con respecto a otros dispositivos fabricados hasta ahora, es que el material no cambia de spin por completo lo cual da como resultado una total reproducibilidad al no pasar al estado de bajo spin
5 completamente, evitando por ejemplo cambios de volumen y estructurales irreversibles en la película.

Se trabajó en condiciones experimentales contrarias a las esperadas y sorprendentemente se encontró una mejora cualitativa en el método de medida de temperatura, en cuanto a resolución e intervalo de temperaturas, usando [hierro
10 (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4) como sensor de esta propiedad. Particularmente, se utilizó SCO4 porque presenta el centro de la transición de spin a una temperatura muy alejada (muy bajas temperaturas) del intervalo de temperaturas de interés (en torno a temperatura ambiente). De esta forma se vence la limitación de tener que buscar o diseñar un material cuyo centro de la transición este precisamente
15 contenido en dicho intervalo de temperaturas. Además, también se evita su deterioro, como ocurre habitualmente cuando se usa el centro de la transición en otros materiales, y se asegura la reproducibilidad de las medidas. Consecuentemente, se caracterizó el material mediante cambios en la transmitancia lejos del centro de la transición. Además, se monitorizaron estos cambios en la transmitancia usando la luz azul de un puntero
20 laser corriente, evitando tener que adaptar la excitación a las propiedades de absorción del material.

Con los sensores obtenidos con el complejo de hierro(II) de la presente invención se realizaron series de medidas de reflectancia en diversas películas en función de la temperatura para dar lugar a unas rectas de calibración. A posteriori se realizaron
25 medidas de valores puntuales de reflectancia y, usando dichas rectas, se relacionaron con un valor de temperatura de la película, corroborando exitosamente los valores conocidos de temperatura (medido por contacto).

Se consiguió calibrar la respuesta térmica de la transmitancia de una película del complejo de hierro(II) frente a pequeños cambios de temperatura controlados con un
30 criostato o Peltier. Finalmente, cabe destacar que, al contrario de lo que ocurre en torno al centro de la transición de spin, la respuesta frente a cambios de temperatura es cuasilineal cuando se trabaja en un intervalo de temperaturas alejado del mismo. Las consecuencias prácticas de este hecho fueron una mejora de la respuesta del detector,

ya que se aprovechó mejor el intervalo dinámico de detección ajustándolo al contraste óptico del material en el intervalo de temperaturas de interés. Concretamente, midiendo la respuesta en transmisividad o reflectividad de la película a distintas temperaturas, se consiguió calibrar la respuesta de la película en el intervalo de temperaturas efectivas.

- 5 En resumen, explotando este nuevo e inexplorado concepto en el campo de materiales de SCO trabajando en un intervalo de temperaturas alejado del centro de la transición, y aplicándolos en películas procesadas por sublimación de SCO4 con grosor de pocos nanómetros (entre 10 y 500 nm), se ha conseguido usar los mismos como sensores de temperatura ópticos operativos en un intervalo de temperaturas de alto interés para
10 aplicaciones realistas (-70 y 50 °C), con total reversibilidad y reproducibilidad, y, como factor más importante, con una resolución sin precedentes alrededor de la centésima de grado.

La película de la presente invención presenta ventajas como:

- Posibilidad de miniaturización de dispositivos y sensores ópticos al poder usarse
15 películas en torno a los 10 nm de espesor.
- Mínima inercia térmica.
- Diseño de dispositivos sencillo: el material depositado directamente sobre la ventana de un fotodetector, evitando el uso de varios componentes ópticos y electrónicos que aumentan el costo, complejidad, calibración, y robustez del dispositivo.
- 20 - Posibilidad de realizar medidas a distancia, en ambientes cerrados y sin cables en el sensor.
- Mayor tiempo de vida que gran parte de los dispositivos similares.

Breve descripción de las figuras

- 25 **Figura 1:** ejemplos de métodos de aplicación del material de Fe(II) como sensor de temperatura en distintas configuraciones. Concretamente, a) muestra la utilización de una fuente de luz blanca que se transmite a través de la película de SCO4 llegando a un fotodetector tal y como sería para una configuración de medida en modo de transmisión. En b) se indica que, en lugar de luz blanca como fuente lumínica, también
30 se puede usar un láser monocromático colimado de modo que la luz pasa directamente a través de la película hacia el detector. Finalmente, en c) se representa el modo de medida en reflexión donde el haz es reflejado por la base difusora (material reflectante), sobre la que se encuentra dispuesta la película de SCO4, y redirigido hacia el detector.

Estos ejemplos permiten visualizar esquemáticamente como se puede medir ópticamente mediante reflectancia o transmitancia el cambio de color de la película del compuesto de Fe(II) (SCO4) con alta sensibilidad y pudiendo ser usada de este modo como sensor de temperatura.

5

Figura 2: respuesta de una película delgada de SCO4 con un espesor de 10 nm en transmitancia, utilizando un fotodiodo como detector y un láser de 532 nm como iluminación. Se puede observar que la respuesta del material es estable dentro del intervalo de temperatura efectivo ejemplificándose en a) entre temperatura ambiente (22°C) y -16°C y en b) entre temperatura ambiente (22°C) y -43°C. Además, de estas medidas se entrevé que la velocidad de respuesta del material a cambios de temperatura es rápida, siendo más que suficiente para la velocidad de enfriamiento/calentamiento del criostato, que es baja (minutos) al tener que enfriar un volumen grande mediante el bombeo de helio. Por ejemplo, utilizando un *Peltier* se obtendría el mismo resultado, pero de manera mucho más rápida, ya que con dicho aparato, enfriar y calentar la muestra en ese intervalo de temperaturas se puede hacer en cuestión de segundos.

Figura 3: Muestra los cambios en transmitancia de una película de 50 nm de grosor del compuesto de Fe(II), medido mediante una fuente de luz blanca en un criostato. La figura muestra en a) el seguimiento del valor de transmitancia del film en el máximo de absorción (320 nm) a lo largo de un ciclo térmico completo entre 300 y 60 K (enfriamiento y calentamiento). En este sentido se observa que hay irreversibilidad en este parámetro cuando se sobrepasa la temperatura del centro de la transición de spin, pero que cuando se mantiene por encima de ésta no es así (resaltado en un recuadro como zona reproducible). En b) se evidencia con imágenes los cambios irreversibles que se producen en el film a simple vista durante el ciclo térmico completo recogido en a) y en el que se sobrepasa la temperatura de la transición de spin del material. En estas imágenes, el film es colocado en un soporte de cobre circular que permite el paso de la luz. El film se vuelve azul a medida que se baja la temperatura, siendo el cambio de color más intenso en la región de la transición de spin. En c) se muestran los espectros de transmitancia correspondientes a las 3 primeras imágenes tomadas en la figura b), y en d) se muestran los espectros de transmitancia correspondientes a las 3 últimas imágenes tomadas en la figura b).

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Procesado del material

- 5 El [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] en polvo, precursor de las películas, se sintetizó siguiendo el método descrito en [4]. Usando este material, las películas se crecieron sobre sustratos de cuarzo (ideales para medidas ópticas en función de la temperatura) y siguiendo el método para el crecimiento de las películas descrito en dicha publicación: precursor calentado a 145 °C en un alto vacío de 5×10^{-8} mbar alcanzando una velocidad de deposición promedio de 0.4 Å/s, monitorizado en tiempo real con una micro-balanza de cuarzo, y enfriando el sustrato a una temperatura de -90 °C durante la deposición [4]. Con estas condiciones se prepararon películas de diferentes grosores en un intervalo de entre 10 y 500 nm (comprobados con perfilometría con resolución nanométrica).

15 Medidas ópticas

- Para medir ópticamente la transición de spin, normalmente se utilizarían métodos como medidas de absorción o transmitancia. En este caso se utilizó una lámpara de xenón, cuya luz se hace pasar a través de la muestra del compuesto de Fe(II) evaporada sobre un sustrato transparente. De este modo, la luz se transmite a través de la película del compuesto de Fe(II) y llega a un detector (típicamente un espectrómetro) donde se analiza la composición de la luz en distintas bandas de absorción y/o transmitancia. Utilizando este método se puede seguir la transición de spin mediante el espectro de transmitancia de distintas películas, como se observa en la Figura 3 para películas de 50 nm de grosor.

- 25 Como se observa en la Figura 1, utilizando una fuente de luz, como por ejemplo un láser o luz blanca, junto con un fotodetector (que genera una señal eléctrica dependiendo de la intensidad de luz que recibe) se puede trabajar en monocanal con una longitud de onda fija específica. De este modo podemos medir ópticamente el material tanto en reflexión como en transmisión con mayor sensibilidad y con un conjunto de equipos más sencillos y baratos.

Si siguiendo estos experimentos, se observó que este material presenta un cambio de contraste lejos del centro de la transición de spin (-110 °C), por lo que es posible detectar

- cambios ópticamente a mayores temperaturas, entre -70 y 50 °C. Además, si se acopla el fotodetector a un amplificador de señal se pueden detectar mínimos cambios de color en la película, como se observa en la Figura 2, siendo capaces de obtener una mayor sensibilidad del orden de 10 mK. De esta forma, calibrando esta respuesta en voltaje
- 5 del fotodetector, es posible utilizar dicho material como un termómetro robusto, preciso y sin necesidad de contacto en el intervalo de temperatura arriba indicado.

REIVINDICACIONES

1. Uso del compuesto molecular de transición de spin [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] como detector de temperatura mediante la medida de un cambio de color del compuesto molecular de transición de spin.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, en el que la temperatura está comprendida entre -70 y 50°C.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en el que el cambio de temperatura detectable es inferior a la décima de grado.
4. Uso según la reivindicación 1 a 3, en el que el compuesto molecular de transición de spin está dispuesto en forma de película.
- 10 5. Un sensor de temperatura que comprende el compuesto molecular de transición de spin [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂], (SCO4), dispuesto en forma de película.
6. Un sensor según la reivindicación 5, en el que la película del compuesto de transición de spin tiene un espesor comprendido entre 10 y 500 nm.
- 15 7. Un sensor según una de las reivindicaciones 5 a 6, en el que la película del compuesto de transición de spin está dispuesta sobre un sustrato, formando así una etiqueta.
8. Un sensor según la reivindicación 8, en el que el sustrato está seleccionado entre grafeno, sílice, tejidos, vidrio, cuarzo, mylar, plásticos o combinaciones de los mismos, formando así una etiqueta.
- 20 9. Un sistema de medición de temperatura que comprende un sensor como el definido en una de las reivindicaciones 5 a 8 y un detector óptico.
10. Un sistema según la reivindicación 9, en el que del detector óptico está seleccionado entre un fotodiodo de silicio convencional, un detector multicanal, y una cámara fotográfica.
- 25 11. Un procedimiento de medida óptica de temperatura que comprende detectar un cambio de color producido por una transición parcial de estado de spin del compuesto molecular de transición de spin [hierro (II)(hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato)₂] (SCO4) dispuesto en forma de película.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que la transición de spin parcial del material se induce térmicamente y se detecta ópticamente irradiando la película de SCO4 con una fuente de luz de una energía inferior a la energía del máximo de su banda de absorción.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación 12, que comprende el uso de una fuente de luz de longitud de onda entre 350 nm y 600 nm.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 11 a 13, que comprende medir la respuesta de la película de SCO4 en transmisión o en reflexión.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 11 a 14, en el que la transición de spin parcial de SCO4 se produce a una temperatura entre -70 y 50°C.
- 10 16. Uso del sensor definido en una de las reivindicaciones 5 a 10, en la fabricación de dispositivos.
17. Uso según la reivindicación 16, en dispositivos para la industria aeronáutica, automoción, domótica, instrumental científico, telecomunicaciones, fotónica, acústica y
- 15 óptica.

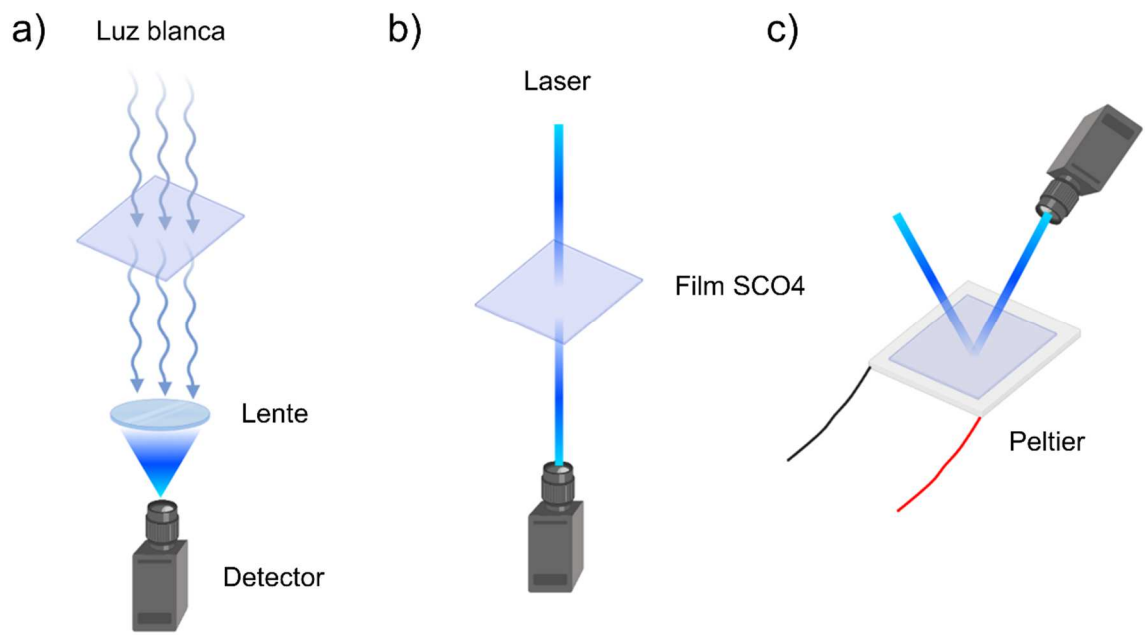


Figura 1

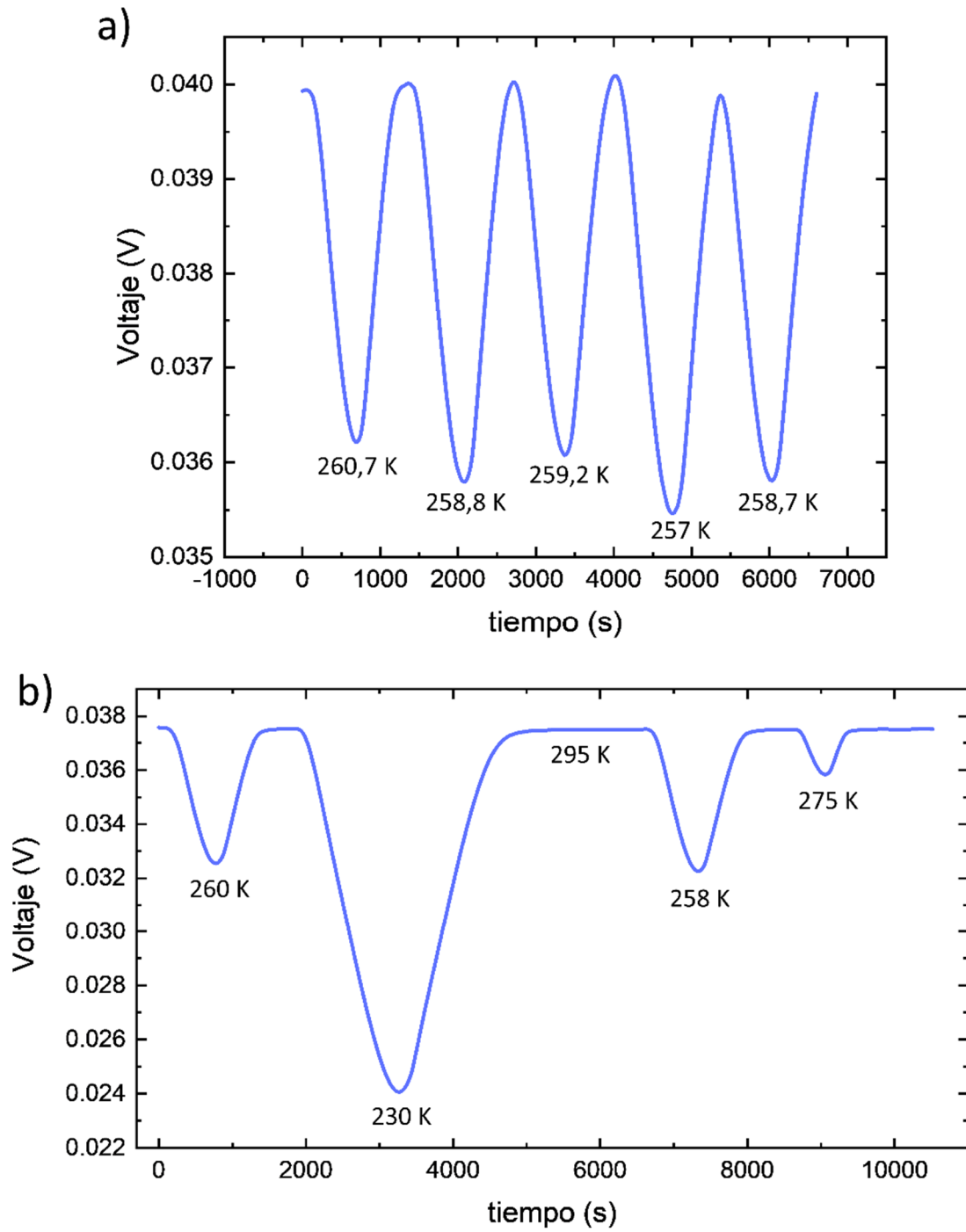


Figura 2

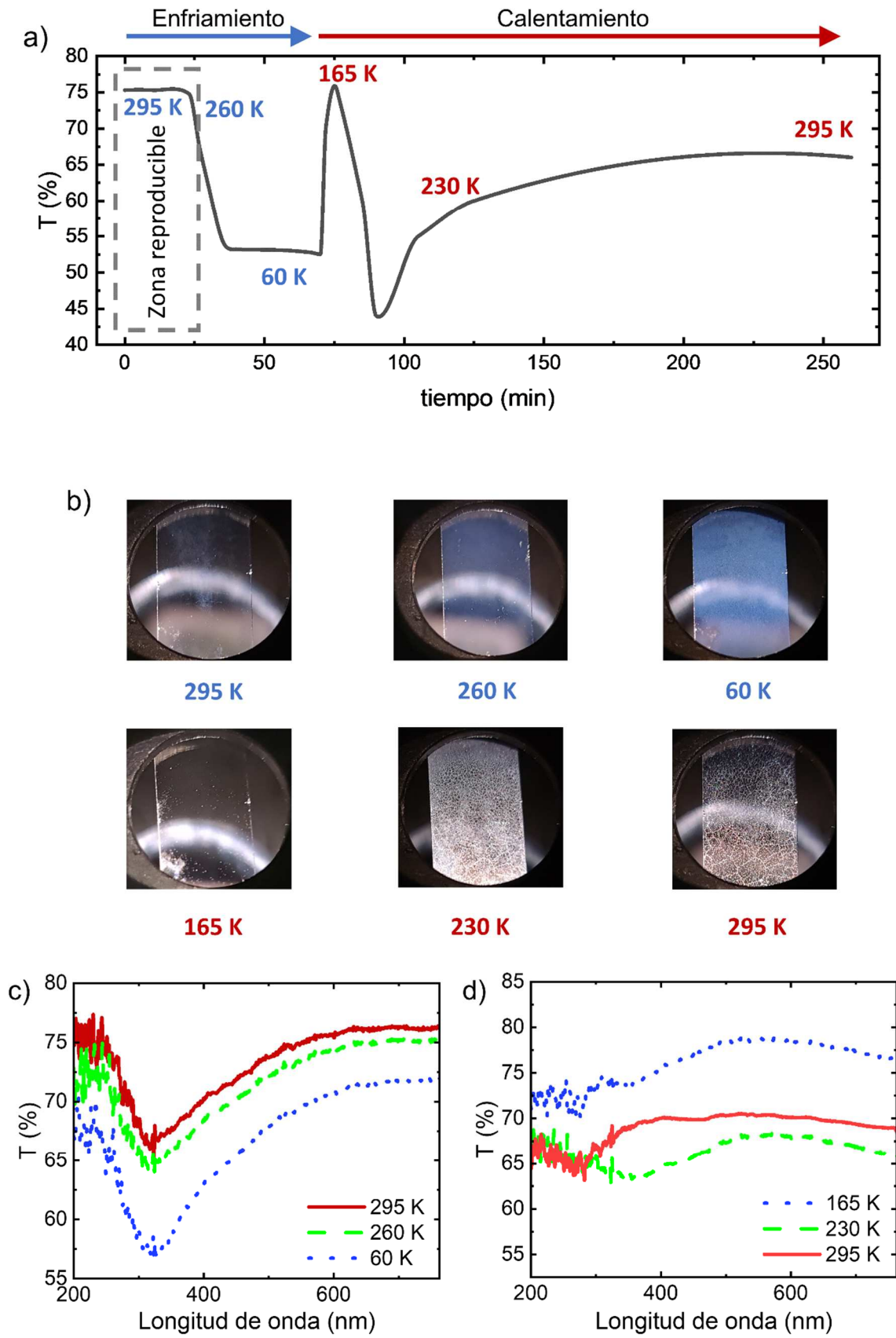


Figura 3



- ②① N.º solicitud: 202330676
②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.08.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl. : **G01K11/12** (2021.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GAVARA-EDO, M., et al., Electrical Sensing of the Thermal and Light-Induced Spin Transition in Robust Contactless Spin-Crossover/Graphene Hybrid Devices, Advanced Materials, 30/11/2021, páginas 2202551 (11 pp.), ISSN 1521-4095 (print), <DOI: doi:10.1002/adma.202202551>; resumen, apartado: "Experimental Section".	1-17
A	CN 110095200 A (WUHAN INST TECHNOLOGY) 06/08/2019, resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-17
A	GÜTLICH, P., et al., Spin state switching in iron coordination compounds, Beilstein journal of organic chemistry, 30/11/2012, Vol. 9, páginas 342 - 391, ISSN 1860-5397 (Print), <DOI: doi:10.3762/bjoc.9.39 pubmed:23504535>; resumen.	1-17
A	AMIN, N.A.A.M., et al., Review of Fe-based spin crossover metal complexes in multiscale device architectures, INORGANICA CHIMICA ACTA, 09/09/2022, Vol. 544, ISSN 0020-1693, <DOI: doi:10.1016/j.ica.2022.121168>; resumen.	1-17
A	MONDAL, D.J., et al., Competitive electronic and steric effects in the spin-state modulation of a 3D-Hofmann framework and its extension towards the nanoscale, Journal of Materials Chemistry C , 30/11/2022, páginas 6750 - 6759, ISSN 2050-7534 (print), <DOI: doi:10.1039/d3tc00064h>; resumen.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.05.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, MEDLINE, EMBASE