

## Convocatoria de Ayudas Beatriz Galindo

### Documento C: Proyecto de necesidad de investigación y transferencia del conocimiento de la Universidad y que deberá realizar el/la Profesor/a distinguido/a (hasta 25 puntos)

1.º Investigación planificada por la Universidad, hasta 12,5 puntos.

2.º Transferencia del conocimiento planificada por la Universidad, hasta 12,5 puntos.

#### A. Proyecto de investigación

##### Título del proyecto (acrónimo)

Efectos de la alta entropía en materiales 2D de tricalcogenuros de fósforo metálicos bajo condiciones extremas (HEMPCEX)

##### Contexto científico

Los materiales 2D de tricalcogenuros de fósforo metálicos  $MPX_3$ , donde  $M$  es un metal de transición como Fe, Mn, Ni, Cd, ó Zn y  $X$  es un calcógeno, S ó Se, constituyen una clase de materiales versátiles con propiedades que pueden modificarse con facilidad. En estos 2D-MPCs el ancho de banda electrónico puede variarse desde 1.3 a 3.5 eV, como ocurre en composiciones tipo  $MPS_3$  con  $M = Fe, Mn, Ni, Cd$  y Zn, y  $MPSe_3$  con  $M = Fe$  y Mn.<sup>1</sup> Estas propiedades electrónicas se complementan con una rica variedad de propiedades magnéticas. Por ejemplo,  $FePS_3$  exhibe ordenamiento antiferromagnético (AFM) tipo Ising por debajo de 110 K.<sup>2</sup> Por el contrario,  $NiPS_3$  muestra una transición de un estado AFM a una paramagnética (PM) a 10 y 295 K, respectivamente.<sup>3</sup> En el caso del  $CrPSe_3$  se observa una transición a una fase AFM incommensurable por debajo de 120 K.<sup>4</sup> Además, un fuerte acoplamiento entre excitones y magnetismo ha sido observada en  $NiPS_3$ , lo que resalta la compleja interacción entre los grados de libertad electrónicos y magnéticos en estos materiales.<sup>5</sup> Tales diversos fenómenos magnéticos, junto con estructuras de banda electrónica variables, hacen que los 2D-MPCs sean candidatos prometedores para una amplia gama de aplicaciones.<sup>6,7</sup> La gran capacidad de modificar las propiedades de estos 2D-MPCs impulsa su exploración en numerosas aplicaciones tecnológicas, incluyendo magnetismo y magneto-óptica para almacenamiento magnético avanzado y dispositivos espintrónicos; optoelectrónica, fotodetectores, diodos emisores de luz y celdas solares; ferroelectricidad para dispositivos de memoria no volátil; aplicaciones de almacenamiento de energía en baterías de iones de Li y sistemas de almacenamiento de hidrógeno debido a sus favorables características de difusión iónica; catálisis electroquímica para mejorar las reacciones catalíticas con soportadas en capas en procesos de conversión de energía; y dispositivos espintrónicos que aprovechan propiedades dependientes del espín para futuras aplicaciones.

Las técnicas de alta presión (AP) una excelente plataforma para modificar propiedades intrínsecas de estos 2D-MPCs a través de alterar las distancias de enlace y densidad electrónica. Esta situación permite promover transiciones aislante-metal, cambiar entre estados ferromagnéticos (FM) y AFM, transiciones entre estados ferroeléctricos (FE) y paraeléctricos (PE) y facilitar la formación de nuevos enlaces químicos a través de transiciones de fase (TF) de 1<sup>er</sup>, 2<sup>do</sup> o de mayor orden. Dada la naturaleza laminar de estos laminares, estas TF puede manifestarse como transformaciones de 2D a 3D, transiciones isoestructurales 2D o cambios en el apilamiento de las láminas.<sup>8</sup> Varios estudios han abordado el comportamiento a APs y baja temperatura (BT) de estos 2D-MPCs. Entre los hallazgos más notables, se encuentra la aparición de superconductividad en  $FePSe_3$  and  $SnPSe_3$ ,<sup>9,10</sup> transiciones de aislante de Mott a metal, junto a cambio de espín y colapso de volumen en composiciones  $MPS_3$ , con  $M$  alternando

desde Cr a Co,<sup>11</sup> y colapso de volumen además observado FePSe<sub>3</sub> a APs.<sup>9</sup> Estos estudios muestran la potencialidad de las técnicas a AP para alcanzar y manipular estados físicos exóticos en estos 2D-MPCs, ampliando su futura funcionalidad en diversas aplicaciones.

Una alternativa para modular estas propiedades en la familia de 2D-MPCs radica en el efecto de alta entropía (AE). Conceptualizado por primera vez para aleaciones de AE por Yeh et al.,<sup>12</sup> como una vía efectiva de estabilizar cinco o más elementos en proporción casi equimolar.<sup>13</sup> El efecto de AE ha sido extendido a otros tipos de materiales como óxidos, boruros, carburos, donde la subred de cationes está compuesta por cinco o mas metales.<sup>14</sup> Este efecto tiene cuatro contribuciones principales: AE configuracional que estabiliza la estructura del material al maximizar la entropía mediante configuraciones elementales diversas, distorsión de la red debido a los tamaños atómicos desiguales entre los elementos constituyentes, cinética de difusión lenta como consecuencia de las distorsiones de la red, y el efecto cóctel, donde las interacciones sinérgicas entre múltiples elementos generan propiedades emergentes que no están presentes en los componentes individuales. Estos mecanismos confieren a los materiales de alta entropía (MAE) propiedades superiores, incluyendo mayor resistencia, ductilidad, dureza, control de expansión térmica, resistencia a la irradiación y resistencia al desgaste y la corrosión en comparación con los materiales tradicionales.

Recientes trabajos han explorado la AE en estos 2D-MPCs, dando lugar a efectos acoplados de la AE y la alta capacidad de estos materiales de ser modificados. En particular, la síntesis de nano láminas de Co<sub>0.6</sub>(VMnNiZn)<sub>0.4</sub>PS<sub>3</sub> con altas tasas de producción de hidrógeno,<sup>15</sup> síntesis de FeMnNiVZnPS<sub>3</sub> con rápida difusión de iones Na, ideal para baterías sostenibles,<sup>16</sup> y la producción de (Mn,Fe,Co,Ni)PS<sub>3</sub> con propiedades AFM tipo Heisenberg y desorden de espín and 70 y 35 K, respectivamente, mostrando su potencial en versátiles aplicaciones magnéticas a BT.<sup>17</sup> A pesar de estos resultados, no existen estudios sistemáticos que exploren los efectos de la AE en estos 2D-MPCs en condiciones extremas de presión y temperatura. El entendimiento obtenido de esta posible sinergia permitirá desbloquear nuevas funcionalidades, además de un grado de libertad extra para modificar propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales, abriendo su uso para futuras aplicaciones aun no contempladas. Es por tanto que estudios que evalúen la sinergia entre la AE y las APs en estos 2D-MPCs son fundamentales para la generación de la nueva generación de materiales 2D.

## Hitos y metodología

El Proyecto de investigación propuesto está estructurado en cuatro hitos principales (H), cada uno enfatizando tareas específicas en la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de los 2D-MPCs de AE bajo condiciones extremas. A continuación, se muestran detalladamente dichos hitos junto a la metodología correspondiente:

### H1. Síntesis de nuevos 2D-MPCs en monocristal con diferentes niveles de entropía

- H1a. Sistemas de baja entropía FePSe<sub>3</sub> y FeCdPSe<sub>3</sub>. Síntesis de monocristales sin efectos de entropía como compuestos base para su comparación con otros niveles.
- H1b. Sistemas de media entropía (ME) FeCrCdPSe<sub>3</sub>, FeMnCdPSe<sub>3</sub>, FeCoCdPSe<sub>3</sub> y FeNiPSe<sub>3</sub>. Permite introducir niveles intermedios de entropía incluyendo adicionales metales de transición.
- H1c. Sistemas de AE FeCrNiZnCdPSe<sub>3</sub>, FeMnNiZnCdPSe<sub>3</sub>, and FeCoNiZnCdPSe<sub>3</sub>. AE mediante cinco metales de transición a modo de explotar al máximo el efecto de la entropía.

Diferentes métodos de síntesis serán usados, como el transporte de vapor químico, el crecimiento por flujo u otras técnicas adecuadas de crecimiento de cristales, métodos que serán empleados por los colaboradores el Dr. Sheng-Ping (Universidad de Yangzhou) y Dr. Ernesto Chicardi Augusto (Universidad de Sevilla).

## M2. Caracterización en condiciones ambientes (CA) de todas las composiciones sintetizadas

Realizar una caracterización exhaustiva de los monocristales sintetizados de 2D-MPCs en CA. Se hará uso de la Difracción de Rayos X de monocristal (DRXMC) para determinar la calidad de las estructuras cristalinas. Por otro lado, la Espectroscopía Raman (ER) permitirá evaluar la calidad de los monocristales a través del análisis vibracional de los modos Raman. Para confirmar la distribución homogénea y la estequiometría de los metales constituyentes, se empleará la Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). El candidato, en colaboración con el Dr. Sheng-Ping y el Dr. Ernesto Chicardi Augusto, llevará a cabo las técnicas mencionadas anteriormente.

## M3. Evaluación de las TF inducidas a AP a través de los diferentes niveles de entropía

Investigar como variando el nivel de entropía afecta a las TF inducidas por presión en los 2D-MPCs, incluyendo transiciones aislante-metal, alteración de estados magnéticos y reordenamientos estructurales.

- M3a. ER-AP haciendo uso del equipo Raman del grupo EXTREMAT, localizado en la UPV, a modo de identificar TF a través de desplazamiento y separación de modos Raman.
- M3b. DRXMC-AP en sincrotrones como el Laboratorio Europeo de Radiación Sincrotrón (ESRF), en las líneas ID15B/ID27, para estudiar las TF y reordenamientos inducidos.

## M4. Evaluación de los cambios inducidos a AP en el entorno local de M

Examinar el estructura electrónica y magnética local de los diferentes metales en los 2D-MPCs y los cambios inducidos a APs para entender el mecanismo detrás de las TF.

- M4a. Espectroscopía de rayos-X bajo presión (ERX-AP) en sincrotrones como el ESRF, en líneas como ID24, donde evaluar los cambios en la valencia y la coordinación de los cationes metálicos, permitiendo conocer la reestructuración electrónica sufrida a APs.
- M4b. Espectroscopía Mössbauer en sincrotrón bajo presión (EMS-AP) en líneas como ID14 del ESRF, con el fin de detectar transiciones de estados FM a AFM proveniente del Fe.

## Programa

La ejecución de los diferentes hitos descritos anteriormente debe realizarse durante los 4 años que comprende la beca Beatriz Galindo. El programa de detalle a lo largo de dichos años se muestra a continuación.

		Tiempo de finalización															
		1 <sup>er</sup> año				2 <sup>do</sup> año				3 <sup>er</sup> año				4 <sup>to</sup> año			
Hitos		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
H1	H1a																
	H1b																
	H1c																
H2																	
H3	H3a																
	H3b																
H4	H4a																
	H4b																
Seguimiento del proyecto																	
Publicaciones																	
Estrategias de divulgación																	
Conferencias y workshops																	

## Resultados esperados e impacto

El objetivo principal de este proyecto de investigación es entender la influencia del aumento de la entropía sobre las propiedades estructurales y vibratorias de los 2D-MPCs en CA y comprender cómo estos cambios afectan posteriormente sus propiedades electrónicas y magnéticas. Al combinar diferentes niveles de entropía con condiciones extremas, específicamente AP, nuestro objetivo es explorar y trazar un diagrama de fases más completo y enriquecido que integre las complejidades de los MAE y los 2D-MPCs tradicionales. Se espera que este enfoque integrado revele fases de AP que no han sido reportadas previamente ni en MAE ni en 2D-MPCs. En este contexto, no solo se contemplan transiciones de 1<sup>er</sup> orden, con cambios discontinuos como transiciones de aislante de Mott a metal y reordenamientos estructurales abruptos, sino también TF de 2<sup>do</sup> y de orden superior. Se espera que estas transiciones de orden superior surjan debido al complejo acoplamiento entre las propiedades magnéticas del Fe y otros metales de transición como Cr, Mn, Co y Ni en sistemas ME y HE. Al descubrir cómo la HE y la AP inducen sinérgicamente fenómenos novedosos, esta investigación permitirá entender y ampliar los diagramas de fases actuales. El descubrimiento de propiedades emergentes, como la superconductividad, los estados magnéticos no convencionales y las actividades catalíticas mejoradas, no solo avanzará la comprensión científica fundamental, sino que también darán lugar a aplicaciones tecnológicas innovadoras. Por ejemplo, los conocimientos obtenidos podrían informar el desarrollo de dispositivos espintrónicos avanzados, sistemas de almacenamiento de energía más eficientes y nuevos componentes optoelectrónicos. En resumen, esta investigación proporcionará una comprensión integral de la interacción entre la AE y la AP en los 2D-MPCs, revelando nuevos fenómenos estructurales, electrónicos y magnéticos. Los resultados anticipados tendrán un impacto significativo tanto en el conocimiento científico como en las aplicaciones prácticas, posicionando a los 2D-MPCs de AE como materiales fundamentales en el avance de la tecnología moderna.

## B. Plan de transferencia del conocimiento

### Impacto social y económico

El candidato estará involucrado en la difusión de los resultados obtenidos tanto a expertos como al público en general. En el primer caso es una forma ideal de atraer nuevos miembros al proyecto, desde estudiantes de Grado y Máster hasta posibles candidatos para realizar sus trabajos de doctorado. En el segundo caso permite atraer postdoctorados talentosos y establecer nuevas colaboraciones con investigadores altamente cualificados en el campo de condiciones extremas. Las estrategias que seguir son múltiples:

- Creación de páginas web o blogs personales, actualizados por el candidato y colaboradores. A través de dichos medios se cubrirán los avances en el proyecto de investigación, seminarios y talleres próximos, y nuevos artículos publicados. Con el fin de conectar con el público en general, se publicarán entradas didácticas de manera. Además, el candidato subirá videos para mostrar aspectos diarios de la investigación realizada: experimentos realizados en los laboratorios de EXTREMAT, charlas distendidas con otros expertos y preparación y realización de experimentos en instalaciones de sincrotrón.
- El amplio conocimiento de técnicas de radiación sincrotrón, así como los colaboradores de dichos centros permitirán, tanto por parte del candidato como por parte de los miembros del grupo EXTREMAT, un contacto continuo con dichos centros que permita la opción de impartir seminarios en dichos centros, a modo de atraer talento internacional al grupo.
- Diseminación de resultados en conferencias en los campos de las APs (EHPRG, AIRAPT, HSPS), materia condensada (APS, MRS, EMRS) y cristalografía (ECM, GRC, DGK).

## Capacidad formativa

Las estrategias mencionadas anteriormente presentan oportunidades únicas para conectar y enriquecer con nuestra sociedad. Desde la perspectiva del candidato, la capacidad de formar e inspirar a futuros investigadores es la forma más efectiva y personal de demostrar la transferencia de conocimientos. Para atraer estudiantes a la carrera investigadora se establecen las siguientes vías:

- Ofrecer seminarios a estudiantes de Grado y Máster sobre temas de investigación tanto del candidato como por el grupo EXTREMAT, vinculando estos temas con posibles colaboraciones de otras universidades, centros de investigación o empresas.
- Animar a los estudiantes a proponer diferentes temas de investigación y asistirles con recursos proporcionados tanto por el grupo de investigación como de otras colaboraciones externas
- Establecer un plan de investigación personalizado para distintos niveles de estudiantes, desde Grado hasta potenciales investigadores de doctorado.

Una vez que los candidatos se comprometan a iniciar su carrera investigadora con el grupo, se tomarán los siguientes pasos para su formación predoctoral:

- El candidato establecerá experimentos para realizar con los investigadores predoctorales en sus primeras etapas. De este modo, se mostrarán los procedimientos a seguir en los experimentos, permitiendo que estos se acostumbren a la metodología. Estos primeros experimentos se llevarán a cabo en el grupo EXTREMAT, en particular haciendo uso de ER y absorción óptica (OA).
- Introducción a las técnicas de radiación sincrotrón por parte del candidato y los miembros de EXTREMAT. En este sentido, el primer interés del candidato para los investigadores predoctoral es adquirir conocimientos tanto de difracción de rayos X en polvo (DRXP) como de DRXMC.
- Para ahondar en el aprendizaje de técnicas de radiación sincrotrón y DRXMC, los investigadores predoctorales asistirán a talleres internacionales relevantes, como la Escuela Europea HERCULES y la Escuela Internacional de Cristalografía, celebradas en Grenoble y Erice (Italia). Se recomendará encarecidamente asistir a escuelas nacionales como la Escuela de Cristalografía de Rayos X aplicada a Cristales Únicos, que se celebra anualmente en Jaca (Zaragoza).
- Se espera que la combinación de estancias cortas y largas en instalaciones de sincrotrón mejore el desarrollo de la carrera científica del investigador predoctoral. Esto será fundamental para realizar experimentos in-situ de DRXMC-AP y aprender técnicas de XAS y SMS. Tales estancias serán cruciales para su desarrollo en la carrera investigadora y para eventuales posiciones postdoctorales.
- Dado que las técnicas más relevantes a AP a utilizar a lo largo del proyecto de investigación se basan en radiación sincrotrón, se ilustrarán las formas efectivas de escribir una propuesta tiempo de haz oficial en sincrotrones.

## Financiación

Para atraer a estudiantes potenciales de Grado y Máster, así como investigadores predoctorales, invertir en su formación y en la realización del ambicioso proyecto de investigación presentado, así como las estrategias para su correcta divulgación, el candidato solicitará proyectos regionales, nacionales e internacionales, como ayudas ofrecidas por la "Agencia Estatal de Investigación" en colaboración con los miembros de EXTREMAT y otros grupos de AP pertenecientes a la red española MALTA. En paralelo, el candidato explorará pedir ayudas tipo ERC synergy en colaboración con grupos internacionales, entre otras fuentes de financiación de índole internacional. Todos estos fondos, además, abrirán la oportunidad de contratar investigadores postdoctorales experimentados que puedan contribuir al proyecto de investigación y al plan de formación de estudiantes e investigadores predoctorales.



## Convocatoria de Ayudas Beatriz Galindo

### Documento C: Proyecto de necesidad de investigación y transferencia del conocimiento de la Universidad y que deberá realizar el/la Profesor/a distinguido/a (hasta 25 puntos)

- 1.º Investigación planificada por la Universidad, hasta 12,5 puntos.  
2.º Transferencia del conocimiento planificada por la Universidad, hasta 12,5 puntos.

#### A. Research project

##### Title of the project (ACRONYM)

High-Entropy effects on 2D Metal Phosphorous triChalcogenides under EXtreme conditions (HEMPCEX)

##### Scientific background

Two-dimensional (2D) ternary transition metal phosphorous trichalcogenides, represented as  $MPX_3$  (where M is a transition metal such as Fe, Mn, Ni, Cd, or Zn, and X is a chalcogen, either S or Se), constitute a versatile class of materials exhibiting a broad spectrum of tunable properties. These 2D-MPCs display a wide range of band gaps, transitioning from semiconducting to insulating states with values spanning approximately 1.3 to 3.5 eV. For instance,  $MPS_3$  compounds (where M = Fe, Mn, Ni, Cd, Zn) and  $MPSe_3$  compounds (where M = Fe and Mn) showcase this variability, as exemplified by  $CdPS_3$ .<sup>1</sup> The electronic properties of 2D-MPCs are complemented by their rich magnetic behaviors.  $FePS_3$  exhibits Ising-type antiferromagnetic (AFM) ordering below 110 K.<sup>2</sup> In contrast,  $NiPS_3$  demonstrates a transition from AFM to paramagnetic (PM) states at 10 K and 295 K, respectively.<sup>3</sup>  $CrPSe_3$  undergoes an incommensurate AFM transition below 120 K.<sup>4</sup> Moreover, strong coupling between active excitons and magnetism has been observed in  $NiPS_3$ , underscoring the intricate interplay between electronic and magnetic degrees of freedom in these materials<sup>5</sup>. Such diverse magnetic phenomena, alongside variable electronic band structures, make 2D-MPCs promising candidates for a wide array of applications.<sup>6,7</sup> The high tunability of 2D-MPCs properties drives their exploration in numerous technological applications, including magnetism and magneto-optics for advanced magnetic storage and spintronic devices, optoelectronics utilizing variable band gaps for photodetectors, light-emitting diodes, and solar cells, ferroelectricity for non-volatile memory devices, energy storage applications in Li-ion batteries and hydrogen storage systems due to favourable ion diffusion characteristics, electrochemical catalysis for enhancing layer-supported catalytic reactions in energy conversion processes, and spintronic devices leveraging spin-dependent properties for next-generation electronics.

High-pressure (HP) techniques offer a robust platform to modify the intrinsic properties of 2D-MPCs by altering bond distances and electron densities, inducing insulator-metal transitions, switch between ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) states, transition between ferroelectric (FE) and paraelectric (PE) states, and facilitate the formation of new chemical bonds through 1<sup>st</sup>- or 2<sup>nd</sup>-order (or higher) phase transitions (PTs). Given the layered nature of 2D-MPCs, these PTs can manifest as transformations between 2D and 3D structures, isostructural 2D-2D transitions, or 2D-2D stacking rearrangements.<sup>8</sup> Several studies have investigated the behavior of 2D-MPCs under extreme conditions combining HP with low temperature (LT). Notable findings include the emergence of superconducting states in  $FePSe_3$  and  $SnPSe_3$  under specific HP and LT conditions.<sup>9,10</sup> Mott insulator-metal transitions (IMTs) observed alongside spin-crossover and volume collapse in  $MPS_3$  compounds (M = Cr to Co),<sup>11</sup> and volume collapse phenomena specifically noted in  $FePSe_3$  under HP<sup>9</sup>. These studies

highlight the potential of HP techniques to unveil and manipulate novel physical phenomena in 2D-MPCs, expanding their functional repertoire.

An alternative strategy to modulate the properties of 2D-MPCs is through the high-entropy (HE) effect. Originally conceptualized in high-entropy alloys (HEAs) by Yeh et al.<sup>12</sup>, as a way to stabilise five or more main elements in equal or near equal atomic proportion.<sup>13</sup> the HE effect involves stabilizing multiple principal elements in near-equiatomic proportions, leading to unique material properties. This concept has been extended to ceramics, resulting in high-entropy materials (HEMs) such as high-entropy oxides (HEOs), borides (HEBs), and carbides (HECs), where the cation sublattice incorporates five or more primary elements in nearly equal atomic ratios<sup>14</sup>. The HE effect arises from four core mechanisms: high configurational entropy stabilizing the material's structure by maximizing entropy through diverse elemental configurations, lattice distortion due to mismatched atomic sizes among constituent elements, sluggish diffusion kinetics as a consequence of lattice distortions, and the cocktail effect where synergistic interactions among multiple elements result in emergent properties not present in individual components. These mechanisms confer superior properties to HEMs, including enhanced strength, ductility, hardness, thermal expansion control, irradiation resistance, and wear and corrosion resistance compared to traditional materials.

Recent advancements have explored entropy engineering in 2D-MPCs, effectively merging the benefits of high-entropy effects with the inherent tunability of these materials. Noteworthy developments include  $\text{Co}_{0.6}(\text{VMnNiZn})_{0.4}\text{PS}_3$  nanosheets demonstrating enhanced hydrogen evolution reaction (HER) performance<sup>15</sup>,  $\text{FeMnNiVZnPS}_3$  exhibiting rapid sodium ion diffusion making it a promising candidate for sustainable battery technologies<sup>16</sup>, and  $(\text{Mn,Fe,Co,Ni})\text{PS}_3$  systems showcasing Heisenberg-AFM behavior and spin-glass transitions below 70 K and 35 K, respectively, highlighting their suitability for versatile electromagnetic applications at low temperatures.<sup>17</sup> Despite these promising results, systematic research on the combined effects of high pressure and high entropy in 2D-MPCs remains sparse. Understanding how entropy effects influence pressure-induced modifications could unlock new functionalities and optimize existing properties, paving the way for advanced applications in electronics, energy storage, and beyond. The integration of high-entropy engineering with 2D-MPCs represents a frontier in material science, offering unprecedented control over electronic, magnetic, and structural properties. Coupled with high-pressure techniques, this approach holds the promise of discovering novel phases and enhancing material performance for a wide range of cutting-edge applications. However, comprehensive studies are essential to elucidate the interplay between entropy and pressure effects, ensuring the rational design of next-generation 2D materials

### Milestones and Methodology

The proposed research project is structured around four primary milestones (M), each encompassing specific tasks aimed at synthesizing, characterizing, and evaluating the properties of high-entropy 2D-MPCs under varying conditions. Below is a detailed and revised outline of the milestones and associated methodologies:

#### *M1. Synthesis of Novel 2D-MPC Single Crystals with Varying Entropy Levels*

- M1a. Low Entropy Systems  $\text{FePSe}_3$  and  $\text{FeCdPSe}_3$ . Synthesis of single crystals without significant entropy effects as baseline materials for comparison with HE systems.
- M1b. Medium Entropy (ME) Systems  $\text{FeCrCdPSe}_3$ ,  $\text{FeMnCdPSe}_3$ ,  $\text{FeCoCdPSe}_3$ , and  $\text{FeNiPSe}_3$ . Introduce medium levels of entropy by incorporating additional transition metals, enabling the study of intermediate entropy effects
- M1c. High Entropy (HE) Systems  $\text{FeCrNiZnCdPSe}_3$ ,  $\text{FeMnNiZnCdPSe}_3$ , and  $\text{FeCoNiZnCdPSe}_3$ . Achieve high-entropy configurations by incorporating five or more transition metals in near-equiatomic proportions, aiming to exploit the HE effects associated

with high entropy.

Different techniques will be used, such as chemical vapor transport, flux growth, or other suitable crystal growth techniques, methods employed by the following collaborators: Dr. Sheng-Ping (Yangzhou University) and Dr. Ernesto Chicardi Augusto (University of Seville).

### M2. Room-Condition (RC) Characterization of All Compositions

Perform comprehensive characterization of synthesized 2D-MPC single crystals under ambient conditions. Single-Crystal X-ray Diffraction (SCXRD) to determine the crystal structure and verify phase purity; meanwhile, Raman Spectroscopy (RS) will be used to evaluate the quality of the single crystals through vibrational mode analysis. To confirm the homogeneous distribution and stoichiometry of the constituent metals, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) will be employed. The candidate, in collaboration with Dr. Sheng-Ping and Dr. Ernesto Chicardi Augusto, will conduct the above-mentioned techniques.

### M3. Evaluation of Pressure-Induced Phase Transitions (PTs) Across Entropy Levels

Investigate how varying entropy levels influence the pressure-induced phase transitions in 2D-MPCs, including insulator-metal transitions, magnetic state alterations, and structural rearrangements.

- M3a. HP-RS via the Raman system available at EXTREMAT, UPV, to identify PTs, through shifts and splitting of Raman peaks.
- M3b. Single-Crystal X-ray Diffraction under High Pressure (HP-SCXRD) at synchrotron facilities such as the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) on ID15B/ID27 beamlines, to elucidate detailed structural transformations and bond rearrangements occurring under HP.

### M4. Assessment of Pressure-Induced Changes in the Local Environment of Metal Sites

Examine the local electronic and magnetic environment of metal cations within the 2D-MPCs under high pressure to understand the mechanisms driving observed phase transitions.

- M4a. X-ray Absorption Spectroscopy under High Pressure (HP-XAS) at synchrotron beamlines such as ID24 at ESRF, to analyze changes in the valence states and coordination environments of Fe, Cr, Mn, Co, and Ni cations, providing insights into electronic restructuring under pressure.
- M4b. Synchrotron Mössbauer Spectroscopy under High Pressure (HP-SMS) at synchrotron beamlines such as ID14 at ESRF to detect and characterize ferromagnetic (FM) to antiferromagnetic (AFM) transitions specifically in Fe atoms.

## Schedule

The different milestones described are planned throughout the 4-year period that comprised the Beatriz Galindo fellowship. A schedule chart is given below:

		Completion time															
		1 <sup>st</sup> year				2 <sup>nd</sup> year				3 <sup>rd</sup> year				3 <sup>rd</sup> year			
Milestone		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14
M1	M1a																
	M1b																
	M1c																
M2																	
M3	M3a																
	M3b																
M4	M4a																



	M4b																		
Project follow-up																			
Publications																			
Outreach strategies																			
Conferences/ Workshops																			

## Results expected and impact

The primary objective of this research project is to elucidate the influence of increasing entropy on the structural and vibrational properties of 2D-MPCs at RC and to understand how these changes subsequently affect their electronic and magnetic properties. By combining different entropy levels with extreme conditions, specifically HP, we aim to explore and map out a more comprehensive and enriched phase diagram that integrates the complexities of HEMs and traditional 2D-MPCs. This integrated approach is expected to reveal a variety of HP phases that have not been previously documented in either high-entropy alloys or 2D-MPCs alone. In this context, not only 1<sup>st</sup>-order PTs, which involve discontinuous changes such as IMTs and abrupt structural rearrangements, are anticipated, but also 2<sup>nd</sup>-order and higher-order PTs. These higher-order transitions are expected to emerge due to the intricate coupling between the magnetic properties of Fe and other transition metals like Cr, Mn, Co and Ni in ME and HE systems. By uncovering how HE and HP synergistically induce novel phenomena, this research will bridge existing knowledge gaps and expand the current phase diagrams within these fields. The discovery of emergent properties, such as enhanced superconductivity, unconventional magnetic states, and improved catalytic activities, will not only advance fundamental scientific understanding but also pave the way for innovative technological applications. For instance, the insights gained could inform the development of advanced spintronic devices, more efficient energy storage systems, and novel optoelectronic components. In summary, this research will provide a comprehensive understanding of the interplay between high entropy and high pressure in 2D-MPCs, revealing new structural, electronic, and magnetic phenomena. The anticipated results will significantly impact both scientific knowledge and practical applications, positioning high-entropy 2D-MPCs as pivotal materials in the advancement of modern technology and sustainable solutions.

## B. Knowledge transfer plan

### Social and economic impact

The candidate will be engaged in spreading the results obtained to both expert and non-expert audiences. For the former, it is an ideal way to attract new members to the project, from Degree and Master's students passing through potential candidates to conduct their PhD careers. For the latter, it is an ideal way to attract talented postdocs and stabilise new collaborations with researchers highly qualified in the field of extreme conditions. Several strategies are detailed:

- Composing web portals or personal blogs, updated by the candidate and collaborators. Advances in the research project, upcoming seminars and workshops, and new publications released will be covered. Didactic entries will be regularly posted to connect with the non-expert public. Additionally, the candidate will upload videos to show daily aspects of the conducted research: experiments conducted in the EXTREMAT labs, laid-back discussions with other experts and preparing and performing experiments in synchrotron facilities.
- The strong knowledge of synchrotron radiation techniques from both the candidate and other EXTREMAT members will booster potential seminars in synchrotron facilities, giving changes to attract international collaborators to the group.
- Participation in other possible dissemination activities, such as open days at the UPV and other national/international universities, seminars and workshops in the HP school organised by the Spanish network MALTA.

- Dissemination of results in conferences in the HP field (EHPRG, AIRAPT, HSPS), condensed matter field (APS, MRS, EMRS) and crystallographic field (ECM, GRC, DGK)

### Training capacity

The abovementioned strategies present exciting opportunities to connect with and enrich our community. From the candidate's perspective, the ability to train and inspire future researchers is the most personal way to demonstrate how effectively knowledge is shared. To attract students to the research career:

- Offer seminars to Degree and Master's students on topics studied by both the candidate and the EXTREMAT group, linking these subjects with collaborations from other universities, research centres, or companies.
- Encourage students to propose different topics and assist them with the resources provided by the research group and other external collaborations.
- Establishing a personalised research plan for various student levels: Degree, Master's, and potential PhD researchers.

Once potential candidates are committed to initiating their research career with the group, the following steps will be taken for PhD training:

- The candidate will establish sequential experiments to perform with PhD researchers in their earlier steps. In this way, procedures followed through the experiments will be shown, allowing PhD researchers to get used to the methodology. These first experiments will be carried out in the EXTREMAT group, in particular RS and optical absorption (OA) techniques.
- Introduction to synchrotron radiation techniques by the candidate and EXTREMAT's members. In this regard, the first interest of the candidate for PhD researchers is to gain knowledge of both powder x-ray diffraction (PXRD) and SCXRD.
- To engage in the learning of synchrotron radiation techniques and SCXRD, students/PhD researchers will assist in relevant international workshops, as the HERCULES European School and the International School of Crystallography, hosted at Grenoble and Erice (Italy). National schools such as X-Ray Crystallography School applied to Single Crystal annually celebrated in Jaca (Zaragoza) will be highly recommended to assist.
- The combination of short and long-term stays at synchrotron facilities is expected to enhance the scientific career development of the PhD researcher. This will be detrimental to performing in-situ HP-SCXRD experiments and learning XAS and SMS techniques. Such stays will be pivotal for their research career development, for potential postdoctoral positions.
- Because the most relevant techniques under HP to use through the research project are based on synchrotron radiation, illustrate the effective ways to write a peer-reviewed proposal to obtain beamtime granted.

### Funding opportunities

To attract potential degree and master's students, as well as PhD researchers, and to invest in their development and conducting the ambitious research project above detailed and enhanced strategies for its dissemination, the candidate will commit to applying for regional, national and international projects. In this regard, the candidate will apply for national funds offered by "Agencia Estatal de Investigación" in collaboration with the EXTREMAT members and other HP groups belonging to the Spanish network MALTA. Alternative international funds will be applied as ERC synergy grants where other collaborators from international centres will be invited to join forces. All these fundings will open the opportunity to hire experienced postdocs who can contribute to the research project and in the forming plan of students and PhD researchers, making real the emergence of a new research group in HE materials at extreme conditions, hosted at the UPV.