

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare  
și Dezvoltare \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2020

AVIZAT

Secția AȘM \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2020

RAPORT ANUAL

privind implementarea proiectului din cadrul Programului de Stat (2020-2023)

*"Nanocompozite hibride multifuncționale de diferită arhitectură din polimeri și semiconductori necristalini pentru aplicații în optoelectronică, fonică și biomedicină"*

Cifrul: 20.80009.5007.14

Prioritatea Strategică: V. Competitivitate economică și tehnologii inovative

Conducătorul proiectului: dr. hab. Mihail Iovu

*S. Iovu*

Directorul organizației: dr. hab. Mihai Macovei

*M. Macovei*

Consiliul științific: dr. Ion Cojocaru

*I. Cojocaru*

L.Ș.



Chișinău 2020

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

**Etapa 1.** Elaborarea tehnologiei de obținere a nanocompozitelor din polimeri și semiconductori necristalini, obținerea de probe și caracterizarea optică și structurală a lor. Studiul teoretic al nanofirelor dopate, tetramerelor și a complexelor Cyt-CL.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Elaborarea tehnologiilor de obținere a materialelor optice multifuncționale din semiconductori necristalini și a nanocompozitelor din polimeri mono- și dinucleari dopați cu ioni de pământuri rare.
2. Caracterizarea materialelor obținute utilizând spectroscopia optică și studiul structural pentru determinarea condițiilor tehnologice optime de obținere a probelor de calitate înaltă și omogenitate sporită.
3. Formarea rețelelor de difracție, inclusiv suprapuse, prin înscriere cu fascicul de electroni și prin metode holografice, inclusiv și în câmpul descărcării corona.
4. Calcule teoretice și modelarea efectelor cuantice a diferitor stări ale complexului Cyt-CL și analiza cinetică a procesului de peroxidare.
5. Descrierea efectelor de polarizare în nanoclusteri cu 4 centre (tetramere) și a influenței câmpurilor electrice și magnetice transversale asupra absorbției lumini și luminescenței în nanofire dopate și nedopate.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Sinteza materialelor fotosensibile nanostructurate din polimeri cu ioni de pământuri rare, a semiconductoarelor necristalini, obținerea structurilor planare multistrat.
2. Măsurători ale spectrelor de absorbție și transmisie optică în domeniile UV-VIS și NIR, determinarea unităților structurale a materialelor necristaline cu ajutorul difracției razelor X.
3. Înscrierea rețelelor de difracție complexe în structurile planare din semiconductori necristalini prin metode holografice, cu fascicul de electroni, și în câmpul descărcării coronei.
4. Elaborarea modelului teoretic al cineticii procesului de peroxidare a lipidelor, care are loc în membranele lipidice datorită activității peroxidazice a complexelor citocromului *c* și cardiolipinei.
5. Calcule teoretice ale efectelor cuantice în sisteme cuantice în prezența câmpurilor externe, elucidarea dependențelor de conductivitate electrică de forțele câmpurilor externe electrice *E* și magnetice *H*.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Au fost sintetizați compuși coordinativi mono- și dinucleari cu  $\text{Eu}^{3+}$ , iar din soluții chimice prin metode spincoating au fost obținute și caracterizate prin metode de spectroscopie optică și fotoluminescență straturi subțiri.
2. Materialele optice din sticle calcogenice (Ge-As-Se, As-S-Se-Sn) au fost caracterizate din punct de vedere structural, morfologic și compozițional. Au fost efectuate calcule pentru sinteza de noi materiale semiconductoare din sistemul Sb-As-S-Sn.
3. Au fost înscrise rețele de difracție holografice simple și complexe, calculată eficiența lor de difracție și parametrii rețelelor.

4. Au fost efectuate calcule teoretice numerice în aproximarea cuazistaționară a diferitor stări ale complexului Cyt-CL și analizată cinetica a procesului de peroxidază.
5. Din punct de vedere teoretic au fost descrise efectele de polarizare în nanoclusteri cu 4 centre (tetramere), luând în considerație tunelarea numai între centrele cele mai apropiate. În nanofire dopate și nedopate au fost descrise teoretic efectele câmpurilor electric și magnetic transversale asupra absorbției luminii și luminescenței.

## 5. Rezultatele obținute

1. Compușii coordinativi ai europiului  $\text{Eu}^{3+}$  prezintă interes datorită unui număr mare de aplicații în optoelectronică, biochimie, medicină, etc. În acest context multe eforturi sunt concentrate pentru studiul de noi materiale, printre care și compușii binucleari ai  $\text{Eu}^{3+}$ . Scopul cercetării descrise în acest raport a fost sinteza și caracterizarea compusului coordinativ binuclear al europiului  $\text{Eu}^{3+}$  cu randament cuantic înalt bis[( $\mu_2$ -etoxi)(benzoiltrifluoroacetat)(nitrat)(1,10-fenantrolină)europium(III)] $\times$ 1,10-phentrolin, în continuare  $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO})_3(\text{phen})]_2\text{phen}$ . Compușii sintetizați au fost caracterizați prin metode de spectroscopie optică și fotoluminescență.
2. Materialele optice din sticle calcogenice (Ge-As-Se, As-S-Se-Sn) au fost caracterizate cu ajutorul difracției razelor  $X$ , a analizatorului de fluorescență AFRX "X-Calibur" și cu microscopul electronic la transmisie (TEM) cu rezoluției înaltă. Au fost efectuate calcule pentru sinteza de noi materiale semiconductoare din sistemul Sb-As-S-Sn. Au fost preparate heterostructuri Al-As<sub>0.40</sub>S<sub>0.30</sub>Se<sub>0.30</sub>/Ge<sub>0.09</sub>As<sub>0.09</sub>Se<sub>0.82</sub>/Ge<sub>0.30</sub>As<sub>0.04</sub>S<sub>0.66</sub>-Al pentru măsurători optice și fotoelectrice, rezultatele experimentale au fost analizate, interpretate și publicate în reviste științifice.
3. Prin metode holografice simple, în câmpul descărcării electrice corona și cu ajutorul fasciculului de electroni a microscopului electronic în straturile amorfe As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> și As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> au fost înscrise rețele de difracție simple și complexe, calculată eficiența lor de difracție și parametrii rețelelor.
4. A fost prezentat un model teoretic al cineticii procesului de peroxidare a lipidelor, care are loc în membranele lipidice datorită activității peroxidazice a complexelor citocromului  $c$  și cardiolipinei. Ca rezultat, s-a obținut un sistem de ecuații diferențiale, care permite modelarea cineticii procesului de peroxidare a lipidelor, atât luând în considerare, cât și inhibând acțiunea antioxidantă a antioxidantului, testată activitatea antiradicală a diferitelor tipuri de antioxidanți. Au fost determinați parametrii cinetici necunoscuți prin compararea curbilor cinetice teoretice și experimentale.
5. A fost propus un model teoretic cvasi-clasic pentru descrierea dinamicii de localizare a unui electron comun (se tunelează între centrele nanoclusterului) în nanoclusterele metal-organice în câmp electric extern de frecvență joasă, luând în considerare interacțiunea electron-vibrațională și efectele de polarizare asupra acestor centre. Teoretic a fost studiată absorbția luminii de impurități în firele cuantice în prezența câmpurilor electrice și magnetice externe direcționate paralel între ele și perpendiculare pe axa nanofirului cu un model de potențial parabolic. Impuritățile dopate în firul cuantic sunt modelate de un potențial cu rază zero.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de publicații în articole în reviste și culegeri științifice

1. Nastas, A.; Iaseniuc, O.; Iovu, M. Influence of corona discharge on photoinduced modification of optical characteristic of Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film structures. *Chalcogenide Lett.* 2020, 17(1), 15—18 (IF: 0,779).
2. Sergeev, S.A.; Iovu, M.S.; Meshalkin, A.Yu. Superimposed equally oriented diffraction gratings formed in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films. *Chalcogenide Lett.* 2020, 17(1), 25—31 (IF: 0,779).
3. Nastas, A.M.; Iovu, M.S.; Tolstik, A.L. Effect of Corona Discharge on the Optical Properties of Thin-Film Cu–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Structures. *Opt Spectrosc.* 2020, 128(2), 231—235. Doi 10.1134/S0030400X20020174 (IF: 0,748).
4. Popescu, A.A.; Savastru, D.; Baschir, L.; Verlan, V.V.; Bordian, O.; Stafe, M.; Puscas, N. Surface plasmon resonance in As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> planar waveguides for the IR spectral region. *Chalcogenide Lett.* 2020, 17(3), 117—122 (IF: 0,779).
5. Iaseniuc, O.; Iovu, M. Photoconductivity of chalcogenide thin film heterostructures. *P Romanian Acad A.* 2020, 21(3), 231—235 (IF: 1,294).
6. Синявский, Э.П.; Соковнич, С.М. Оптические свойства легированных нанопроволок во внешних электрическом и магнитном полях. *Оптика и спектроскопия*, 2020, 128(11) 1752.
7. Zalamai, V.V.; Tiron, A.V.; Iovu, M.S.; Syrbu, N.N. Optical Activity in Mn Doped As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Glasses. În: *IFMBE Proceedings*, V. 77, Springer, 2020, p. 79—82. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6\_17.
8. Verlan, V.I.; Culeac, I.P.; Bordian, O.; Zubareva, V.E.; Bulhac, I.; Iovu, M.S.; Enachescu, M.; Siminel, N.A.; Nedelea, V.V. Luminescence Properties of a Novel Eu<sup>3+</sup> Dinuclear Coordination Compound. În: *IFMBE Proceedings*, V. 77, Springer, 2020, p. 161—165. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6\_33.
9. Kanarovskii, E.Yu.; Yaltychenko, O.V.; Gorinchoy, N.N. Theoretical Model of Lipid Peroxidation Kinetics for Complexes of Cytochrome c and Cardiolipin with Participation of Antioxidants. În: *IFMBE Proceedings*, V. 77, Springer, 2020, p. 561—563. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6\_100.
10. Kanarovskii, E.Yu.; Yaltychenko, O.V. Influence of Polarization on Electron Localization in the Coated Tetramer Nanoclusters Used as Elements of Biorecognition Systems. În: *IFMBE Proceedings*, V. 77, Springer, 2020, p. 573—577. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6\_102.

7. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de prezentări (comunicări, postere, teze/rezumat/abstracte) la foruri științifice

1. Синявский, Э.П.; Карапетян, С.А.; Костюкевич, Н.С. Особенности электропроводности в легированных размерно-квантовых системах в поперечном электрическом поле. În: *СБОРНИК ТРУДОВ. Выпуск IV «Автоматизация проектирования микро- и нанoeлектронных схем и систем».*

- «Разработка перспективных микро- и нанoeлектронных элементов, схем и устройств». Москва, 2020. IX Всероссийская научно-техническая конференция "Проблемы разработки перспективных микро-и нанoeлектронных систем – 2020", июнь-ноябрь 2020 г., Зеленоград, Российская Федерация, p. 244—247. ISSN: 2078-7707. Doi: 10.31114/2078-7707-2020-4-244-247.
2. Ялтыченко, О.В.; Канаровский, Е.Ю.; Горинчой, Н.Н. Изучение влияния липидного антиоксиданта на пероксидазный процесс с участием комплекса цитохрома с и кардиолипина. În: *Высшая школа: научные исследования. Материалы Межвузовского научного конгресса, Москва: Издательство Инфинити, 2020, p. 78—87. ISBN: 978-5-905695-86-5. Doi: 10.34660/INF.2020.22.84.011.*
  3. Настас, А.М.; Иову, М.С.; Толстик, А.Л.; Сташкевич, И.В. Влияние коронного разряда на формирование голографических решеток в структурах металл-халькогенидный стеклообразный полупроводник. În: *Сборник научных трудов, Москва: НИЯУ МИФИ, 2020. IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике, 29-31 января 2020 г., Москва, Российская Федерация, p. 643—644. ISBN: 978-5-7262-2648-4.*
  4. Iaseniuc, O.; Iovu, M. Photoelectrical effect in chalcogenide multilayer structures. În: *ATOM-N 2020. The 10<sup>th</sup> edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", 20-23 august 2020, Constanța, România, p. OMN100-38-1—OMN100-38-3.*
  5. Bordian, O.; Verlan, V.; Culeac, I.; Zubarev, V. Managing the luminescence efficiency of the organic compounds of Europium(III) through the obtaining technology. În: *ATOM-N 2020. The 10<sup>th</sup> edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", 20-23 august 2020, Constanța, România, p. OMN100-54-1—OMN100-54-2.*
  6. Zubareva, V.; Bulhac, I.; Bordian, O.; Verlan, V.; Culeac, I.; Enachescu, M.; Moise, C. Coordination binuclear compound of Europium(III) with mixed ligands which exhibits luminescent properties. În: *INVENTICA 2020. The 24<sup>th</sup> International Exhibition of Inventions, July 29 – 31, 2020, Iași, România, p. 476.*
8. Protecția rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală
1. Zubareva, V.; Bulhac, I.; Bordian, O.; Verlan, V.; Culeac, I.; Enachescu, M.; Moise, C.C. Compus coordinativ dinuclear al europiului(III) cu liganzi miești, care manifestă proprietăți luminescente. Brevet de Invenție nr. MD 4677 B1 2020.02.29 (AGEPI, Republica Moldova).
9. Materializarea rezultatelor obținute
1. "DIPLOMA OF EXCELLENCE" pentru invenția "Coordination binuclear compound of Europium(III) with mixed ligands which exhibits luminescent properties", The XXIV-th International Exhibition of Inventions INVENTICA 2020, Iași, România, 29-31 iulie, 2020 (autori din partea IFA Bordian Olga, Verlan Victor, Culeac Ion).

2. MEDALIE DE AUR pentru invenția "Procedeu de obținere a compozitului luminofor pe baza compusului coordinativ binuclear Eu(III) și polimer", Salonul Internațional de Invenții-Inovații "Traian Vuia", 15 octombrie 2020, Timișoara, România (autori din IFA Bordian Olga, Verlan Victor, Iovu Mihail, Culeac Ion).

#### 10. Dificultățile în realizarea proiectului

Existența restricțiilor de procurare a utilajului științific

#### 11. Concluzii

1. În rezultatul implementării proiectului a fost sintetizat și caracterizat prin spectroscopie optică și fotoluminescență un nou complex binuclear  $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{pen})]_2 \times \text{phen}$ . Numărul și intensitatea benzilor corespunzătoare a tranzițiilor electronice  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  sugerează faptul că proprietățile de luminiscenta ale compusului sunt asociate cu simetria joasă a centrului de coordinare. Randamentul cuantic absolut  $Q$  a FL, randamentul cuantic intrinsec  $Q_{Eu}$  și eficiența sensibilizării  $\eta_{sens}$  au fost determinate a fi 49,2%, 54,9% și respectiv 89,6%.

2. Materialele optice din sticle calcogenice (Ge-As-Se, As-S-Se-Sn) au fost caracterizate cu ajutorul difracției razelor  $X$ , a analizatorului de fluorescență AFRX "X-Calibur" și cu Microscopul Electronic la Transmisie (TEM) cu rezoluției înaltă. Prin metoda termică de evaporare în vid au fost obținute straturi subțiri și heterostructuri multistrat, efectuate măsurători optice și fotoelectrice, care au arătat că caracteristicile fotoelectrice depind de polaritate și valoarea câmpului electric aplicat. Totodată s-a stabilit, că sensibilitatea și eficiența rețelelor de difracție înscrise în structurile  $\text{Cr-As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr-As}_4\text{S}_3\text{Se}_3$  se majorează în prezența aplicării descărcări electrice tip corona, datorită efectelor fotostructurale și de difuzie a electrodului metalic.

3. A fost obținut un sistem de ecuații diferențiale care permite modelarea cineticii procesului de peroxidare a lipidelor, testarea activității antiradicale a diferitelor tipuri de antioxidanți, determinarea parametrilor cinetici.

4. A fost propus un model teoretic cvasi-clasic care descrie dinamica de localizare a unui electron comun (ce tunelează între centrele nanoclusterului) luând în considerare efectele de polarizare a acestor centre. Absorbția luminii de impurități în firele cuantice în prezența câmpurilor electrice și magnetice externe direcționate paralel între ele și perpendiculare pe axa nanofirului poate fi descrisă cu ajutorul unui model teoretic de potențial parabolic.

1. As a result of implementation of the project was synthesized and characterized with optical and PL spectroscopies the new binuclear complex  $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO})_3(\text{pen})]_2 \times \text{phen}$ . The number and intensity of the respective bands of the electronic transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  suggest that the luminescent properties of the compound are associated with the low symmetry of the coordinate center. The absolute  $Q$  PL quantum efficiency, the intrinsic quantum efficiency  $Q_{Eu}$  and the sensitization efficiency  $\eta_{sens}$  was found to have the values 49,2%, 54,9%, and 89,6%, respectively.
2. The optical materials from chalcogenide glasses (Ge-As-Se, As-S-Se-Sn) were characterized by X-ray diffraction method, with the fluorescence analyser AFRX "X-Calibur", and the Transmission Electron Microscope (TEM) with high resolution (HR). The thin films and multilayer heterstructure were prepared by the thermal evaporation method in vacuum, the optical and photoelectrical measurements were carried out, and which show that the photoelectrical characteristics depend on the polarity and value of the applied electrical field. It was established that the sensitivity and the efficiency of the diffractive gratings registered in the Cr-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr-As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> structures are more higher when a discharge corona is applied due to the photostructural transformation and the diffusion of the metallic electrode.
3. The system of the obtained differential equations allow to modulate the kinetic process of peroxidation of the lipids, to test the antiradical activity of the different kinds of the antioxidants, to determine the kinetics parameters.
4. The proposed quasi-classic theoretical models describe the dynamic of localization of the common electron (which tunneling between the centres of nanocluster) taking into account the polarization effects on these centres. The light absorption by the impurities in the quantum fibers in the presence of external electric and magnetic fields directed parallel and perpendicular to the axis of the nanofiber can be described by the theoretical model with the parabolic potential.

Conducătorul de proiect

S. Iovu

dr. hab. Mihail IOVU

Data: 26.11.2020



**Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare**  
**Cifrul proiectului: 20.80009.5007.14**

Cheltuieli, mii lei						
Denumirea	Cod		Anul de gestiune			
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat	Executat	Sold
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180					
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100					
Prime de asigurare obligatorie de asistenta medicală achitate de angajator și angajați pe teritoriul țării	212210					
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720					
Servicii de cercetări științifice	222930					
Servicii neatribuite altor aliniate	222990					
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizite de birou	316110					
Procurarea activelor nemateriale	317110					
Procurarea pieselor de schimb	332110					
Procurarea medicamentelor și materialelor sanitare	334110					
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizitelor de birou	336110					
Total						

Conducătorul organizației \_\_\_\_\_ dr. hab. Mihai MACOVEI

Economist șef \_\_\_\_\_ Larisa MITROȘENCO

Conducătorul de proiect \_\_\_\_\_ dr. hab. Mihail IOVU

Data: \_\_\_\_\_

LȘ



### Componenta echipei proiectului

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.14

Echipea proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Iovu Mihail	1946	dr. hab.	1.0	02.01.2020	
2.	Sineavschi Elerlanj	1938	dr. hab	0.5	02.01.2020	
3.	Culeac Ion	1951	dr.	1.0	02.01.2020	
4.	Iaseniuc Oxana	1980	dr.	1.0	02.01.2020	
5.	Nastas Andrian	1972	dr.	1.0	02.01.2020	
6.	Sergheev Serghei	1949	dr.	1.0	02.01.2020	
7.	Verlan Victor	1942	dr.	1.0	02.01.2020	
8.	Cojocaru Ion	1958	dr.	0.5	02.01.2020	
9.	Harea Diana	1977	dr.	1.0	02.01.2020	
10.	Ialticenco Olga	1968	dr.	1.0	02.01.2020	
11.	Bordian Olga	1987	fără titlu	1.0	02.01.2020	
12.	Canarovschii Evghenii	1967	fără titlu	1.0	02.01.2020	

Pondere tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	9,1
---	-----

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2020					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					
2.					
3.					

Pondere tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	9,1
--	-----

Conducătorul organizației M. Macovei dr. hab. Mihai MACOVEI

Economist șef Larisa Mitroșenco Larisa MITROȘENCO

Conducătorul de proiect S. Iovu dr. hab. Mihail IOVU

Data: 26. 11. 2020

LS

