

**RECEPȚIONAT**

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

\_\_\_\_\_ 2022

**AVIZAT**

Secția AȘM \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 2022

**RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL 2022**

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

Noi materiale uni-, bi- și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și  
dielectrice dirijate pe baza metalelor de tranziție

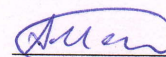
20.80009.5007.19.

Prioritatea Strategică Competitivitate economică și tehnologii inovative

Directorul organizației

Macovei Mihai

(numele, prenumele)

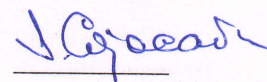


(semnătura)

Consiliul științific/Senatul

Ion Cișcan

(numele, prenumele)

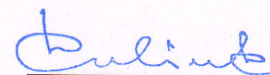


(semnătura)

Conducătorul proiectului

Culiuc Leonid

(numele, prenumele)



(semnătura)

L.Ș.



Chișinău 2022

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

- Elaborarea tehnologiilor de sintetizare și creștere a monocristalelor, caracterizarea structurală, magnetică și dielectrică a compușilor  $\text{GaTa}_4\text{S}_8$  cu structura spinel lacunară și compusului  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  cu structura hexagonală.
- Elaborarea procedeeleor de depunere a nano-straturilor  $\text{TX}_2$  și investigații spectroscopice ale stărilor impuritate și excitonice ale lor.
- Calculele teoretice ale crossoverului de spin în clusterii  $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{L})_{4-n}(\text{HL})_n](\text{BF}_4)_{8-n} \cdot x\text{MeCN}$  ( $n=0,2,4$ ).

2. Obiectivele etapei anuale

1. Elaborarea tehnologiei de creștere a monocristalelor  $\text{GaTa}_4\text{S}(\text{Se})_8$  și  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ .
2. Optimizarea procedeeleor de depunere a nano-straturilor  $\text{TX}_2$  și caracterizarea lor.
3. Studiul crossoverului de spin în clusterii  $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{L})_{4-n}(\text{HL})_n](\text{BF}_4)_{8-n} \cdot x\text{MeCN}$  ( $n=0,2,4$ )

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale (obligatoriu)

1. Sintetizarea probelor  $\text{GaTa}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , și  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  policristaline. Creșterea monocristalelor prin metodele reacțiilor chimice de transport. Studiul structural prin difracția cu raze X. Studiul magnetic folosind magnetometria SQUID. Spectroscopia dielectrică. Cercetarea efectelor galvanomagnetice. Determinarea parametrilor principali structurali, magnetici, dielectrice, rezistivi și magnetorezistivi.
2. Efectuarea de multiple încercări tehnologice de depunere a filmelor ultrasubțiri în vederea identificării regimurilor optime în funcție de compoziția nanostraturilor și a suportilor. Realizarea procedurii de transfer al monostraturilor  $\text{TX}_2$ , inițial crescute prin metoda CVD, de pe substrat dielectric (safir) pe substrat semiconductor ( $\text{A}^3\text{B}^5$ , target substrate).  
Efectuarea investigațiilor spectroscopice complexe ale stărilor impuritate și excitonice inerente nanostraturilor obținute prin exfolierea mecanică și prin depunerea CVD.  
Efectuarea investigațiilor spectroscopice complexe ale stărilor impuritate și excitonice inerente nanostraturilor obținute prin exfolierea mecanică și prin depunerea CVD.
3. Calculele DFT ale energiilor într-un singur punct asociate cu un sistem multielectronic sub acțiunea potențialului creat de o aranjare dată de atomi, în funcție de temperatură pentru clusterii  $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{L})_{4-n}(\text{HL})_n](\text{BF}_4)_{8-n} \cdot x\text{MeCN}$  ( $n=0,2,4$ ) de tip tris(chelate).

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale (obligatoriu)

1. A fost analizată interacțiunea fazelor în procesul de sintetizare în starea solidă a cristalelor  $\text{GaTa}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , și  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Au fost elaborate regimurile tehnologice de sintetizare și creștere a monocristalelor prin metoda reacțiilor chimice de transport. A fost efectuată analiza structurală prin difracția cu raze X. Au fost efectuate măsurătorile susceptibilității magnetice dielectrice, rezistive și galvanomagnetice.

2. Au fost identificate regimurile tehnologice optime de depunere chimică în fază de vapori (metoda CVD – chemical vapor deposition) a filmelor ultrasubțiri cristaline de MoS<sub>2</sub> pe suporti de safir și SiO<sub>2</sub>/Si. Au fost efectuate caracterizări ale esanționelor obținute, aplicând metodele spectroscopiei luminescente, Raman, precum și a microscopiei de forță atomică (AFM) și propuse modele pentru interpretarea rezultatelor experimentale obținute. A fost realizată procedura de transfer al straturilor ultrasubțiri de de MoS<sub>2</sub>, inițial obținute prin metoda CVD, de pe substrat dielectric (safir) pe substrat semiconductor SiO<sub>2</sub>/Si (target substrate)

3. Pentru complexii tetranucleari [Fe<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>4-n</sub>(HL)<sub>n</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>8-n</sub>·xMeCN (n=0,2,4) de tip tris(chelate) au fost efectuate calculele DFT ale energiilor într-un singur punct în funcție de temperatură și gradul de protonare al complexului tetranuclear. Prin această metodă de asemenea a fost examinat cursul transformării de spin în compusul [Fe<sub>3</sub>(bntz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>].

## 5. Rezultatele obținute

1. Prin metoda sintetizării în starea solidă au fost obținute policristalele compușilor GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> și Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Omogenitatea cristalelor a fost studiată prin difracția cu raze X care a confirmat compoziția unifazică și absența fazelor impuritate (Figura 1). Efectuarea studiului structural folosind *refinement*-ul Riedveld a permis de a determina simetria structurilor cristaline ale acestor materiale, parametrii rețelelor și pozițiile atomilor în celula cristalină. S-a găsit că compusul GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> la temperatura camerei se cristalizează în structura de tip spinel lacunară cubică cu simetria *F43m* și parametrii rețelei, respectiv 10.3955(1) Å. S-a stabilit că compusul Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> se cristalizează în structura hexagonală, grupul de simetrie *P63mc* cu parametrii rețelei cristalină  $a = b = 5.7893(1)$  și  $c = 10.2560(1)$  Å.

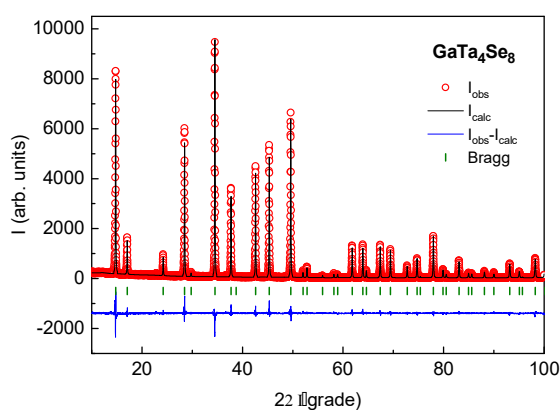


Figura 1. Refinement-ul Riedveld a difractogramei Roentgen pentru compusul GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

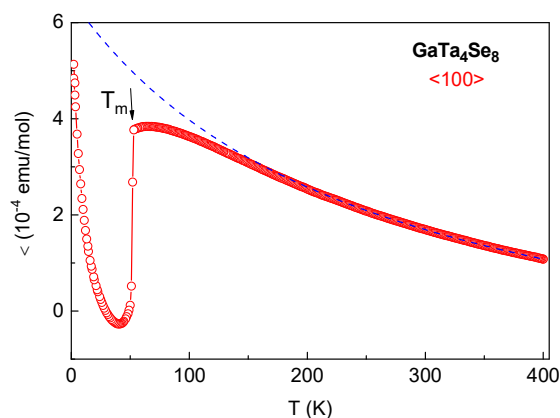


Figura 2. Susceptibilitatea magnetică în funcție de temperatură măsurată în direcția <100> pe monocristalul GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

Au fost elaborate regimurile tehnologice de obținere a monocristalelor compușilor susnumiți prin metoda reacțiilor chimice de transport. În calitate de agent transportor pentru compusul spinel a fost folosit I<sub>2</sub>, iar pentru compusul hexagonal a fost folosit compusul TeCl<sub>4</sub> care la temperatura reacțiilor elimină clor. Procesul de creștere a fost efectuat în cuptoare bizonale cu

precizia menținerii temperaturii  $\pm 0.2$  °C la temperaturile de lucru în intervalul 800-1000 °C. În urma experimentelor de creștere au fost obținute monocristale perfecte ale compușilor  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  și  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  cu dimensiunea până la 3-4 mm, ceea ce depășește semnificativ rezultatele precedente publicate în literatură, care era la nivelul de 0.5 mm. Creșterea monocristalelor voluminoase a permis de a obține informația fiabilă despre proprietățile magnetice și dielectrice ale acestor compuși, în deosebi, despre anizotropia proprietăților fizice.

Folosind magnetometria SQUID au fost cercetate proprietățile magnetice ale cristalelor obținute în regiunea temperaturilor 2 - 400 K și câmpuri magnetice până la 7 T. Investigațiile compusului  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  au depistat pentru regiunea 400 - 200 K dependența de temperatură a susceptibilității magnetice de tip Curie-Wess (Figura 2). La temperatura de 52 K a fost observată o tranziție bruscă cu scaderea valorii susceptibilității reminiscentă tranziției în starea de tip spin-singlet. În compusul  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  a fost stabilită ordonarea magnetică la temperaturi mai joase de 40 K. La temperatura 2 K a fost observată tranziția spin-flop în câmpul magnetic de 4 T aplicat de-a lungul axei  $c$ . S-a găsit că anizotropia susceptibilității magnetice măsurate de-a lungul și perpendicular axei  $c$  este neesențială, ceea ce indică formarea stării ferimagnetice cât în planurile  $ab$  „honeycomb” atât și de-a lungul axei  $c$ . Au fost determinați parametrii magnetici, anume, momentul magnetic efectiv de  $5.9 \mu_B/\text{Mn}$  pentru câmpul magnetic paralel axei  $c$  și de  $5.7 \mu_B/\text{Mn}$  pentru câmpul magnetic perpendicular axei  $c$ . Temperatura Curie-Weiss respectivă are valoarea de -104 K pentru aceste două configurații diferite, ceea ce indică dominarea interacțiunilor antiferomagnetice. Au fost efectuate cercetările proprietăților dielectrice și rezistive ale compusului  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , care au evidențiat anomalia constantei dielectrice la temperatura  $T_m = 52$  K unde au loc tranzițiile simultane, structurală și magnetică. La aseata temperatură rezistivitatea monocristalelor  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  manifestă un salt de circa trei ordine de mărime cu schimbările semnificative a energiei de activare a purtătorilor de sarcină. S-a presupus formarea stării antipolare în compusul  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  la temperaturi mai joase de  $T_m$ . Așadar, măsurătorile dielectrice a monocristalelor  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  au permis de a clarifica originea binecunoscutului fenomen de comutare rezistivă care manifestă acest compus

## 2a. Obținerea straturilor ultrasubțiri de $\text{Mo(W)S}_2$

Straturile de  $\text{Mo(W)S}_2$  au fost obținute prin metoda CVD, folosită frecvent, fiind una dintre cele mai accesibile proceduri tehnologice cu o bună reproductibilitate. În Fig.3 schematic este reprezentată instalația experimentală inițial folosită de noi pentru depunerea nano-filmelor de  $\text{Mo(W)S}_2$  pe substraturi de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ( $\text{SiO}_2$  grosime, 300 nm) prin metoda CVD la presiunea atmosferică, folosind în calitate de precursori oxizii  $\text{Mo(W)O}_3$  de înaltă puritate și pulberea de sulf, iar în calitate de gaz purtător – argonul. Reactorul reprezintă un tub de cuarț cu diametrul interior de 25 mm amplasat într-un cuptor cu 2 zone: zona rece pentru evaporarea sulfului și cea fierbinte – zona de reacție. Nemijlocit înainte de depunere, substraturile au fost supuse spălării successive în acetonă și izopropanol, apoi amplasate în zona de creștere a reactorului CVD.

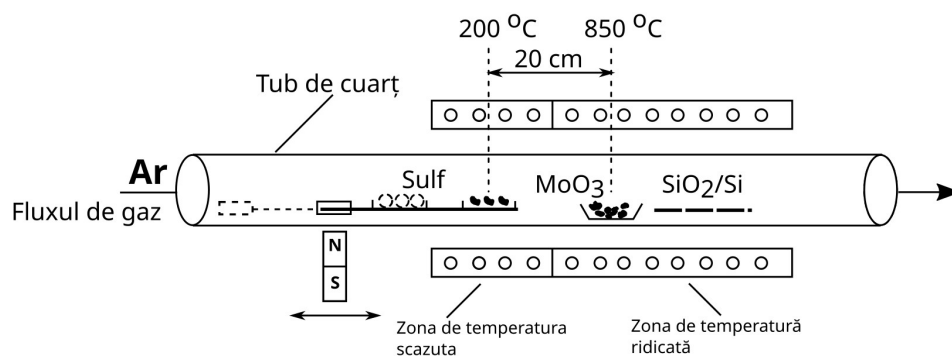


Figura 3. Schema instalației tehnologice CVD.

O anumită cantitate de sulf era pusă într-o luntre din cuarț, care putea fi deplasată de-a lungul reactorului prin intermediul unui propulsor magnetic exterior. O altă luntre cu  $\text{MoO}_3$  și câteva substraturi amplasate în aval față de luntrea cu  $\text{MoO}_3$  au fost amplasate în zona fierbinte a reactorului.

Înainte de a începe procesul de încălzire, luntrea cu sulf era scoasă în afara zonei reci, iar reactorul a fost purjat de un flux de argon cu viteza de 60 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute, cm<sup>3</sup>/min*), flux care apoi era menținut pe parcursul întregului proces de depunere.

După stabilirea temperaturii de 850°C în zona fierbinte a reactorului, luntrea cu sulf era introdusă cu ajutorul unui magnet în zona rece a reactorului cu temperatura de 200°C. Din acest moment începea procesul de sulfurizare al  $\text{Mo(W)O}_3$  și, ca rezultat, de creștere a nano-straturilor de  $\text{Mo(W)S}_2$ . Procesul de creștere dura 30 – 60 min după ce mai întâi luntrea cu sulf era scoasă în afara zonei de 200°C, apoi ambele zone erau supuse răcirii până la temperatura ambiantă.

Straturile obținute aveau formă de triunghiuri cu latura de 10 – 40  $\mu\text{m}$ . Mărimea acestora depindea de mai mulți factori tehnologici cum ar fi distanța substratului de la luntrea cu  $\text{Mo(W)O}_3$ , cantitatea de  $\text{Mo(W)O}_3$  în luntre, timpul de creștere și viteza fluxului de argon. Pentru determinarea gradului de stoichiometrie a straturilor obținute a fost folosită metoda EDX (difracția cu raze X). În urma investigațiilor, a fost stabilit că raportul S/Mo devine egal aproape cu 2.

Pe lângă EDX, caracterizarea filmelor ultrasubțiri obținute prin tehnologia descrise mai sus era realizată prin două metode optice – micro-fotoluminescența ( $\mu\text{-PL}$ ) și spectroscopia Raman. În ambele cazuri, detectarea unui semnal optic cu o intensitate mai înaltă decât un anumit prag de sensibilitate a sistemului de înregistrare atestă prezența monostraturilor atomice de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție, deoarece dacă grosimea filmului depășește 3-4 straturi monoatomice, atunci banda interzisă a semiconductorului devine indirectă, tranzițiile optice radiative fiind interzise. În Fig. 4 sunt prezentate rezultatele cartografierii filmelor de  $\text{WS}_2$  prin metoda  $\mu\text{-PL}$ .

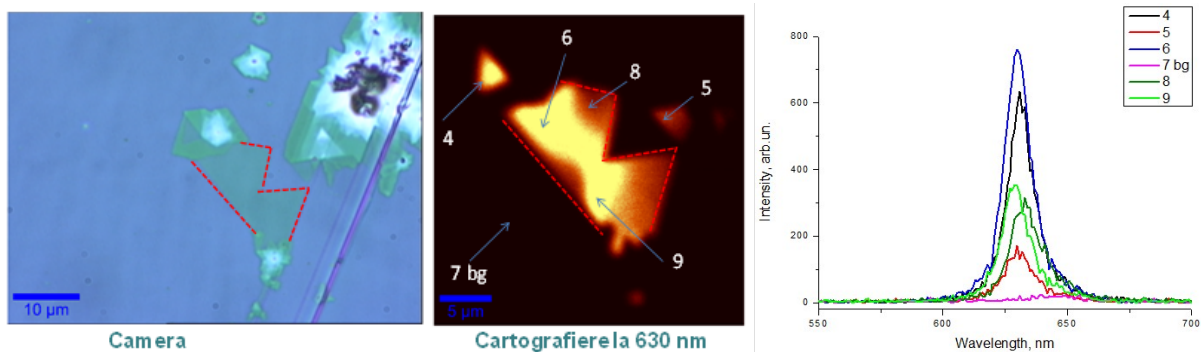


Figura 4. Imaginile filmelor ultrasubțiri de WS<sub>2</sub> depuse pe substrat de SiO<sub>2</sub>/Si: în stânga – fotografie luată cu camera la microscop optic; mijloc – imagine de μ-PL la lungimea de undă 630 nm (emisia excitonică în WS<sub>2</sub>) obținută prin scanarea suprafeței cu raza excitatoare laser ( $\lambda_L = 532\text{nm}$ , puterea  $P_L \approx 0,001 \mu\text{W}$ ), rezoluția spațială  $\sim 1\mu\text{m}$ ; dreapta – spectrul PL înregistrat în 6 puncte diferite indicate pe imaginea μ-PL (intensitatea maximă atestă prezența unui singur strat atomic S-W-S).

## 2b. Sinteza monostraturilor de MoS<sub>2</sub> prin depunerea chimică din fază de vapori (CVD) pe substraturi de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (safir) cu transfer ulterior pe plachete de SiO<sub>2</sub>/Si.

Inițial filmele de MoS<sub>2</sub> erau depuse pe substraturi de safir, suprafața căroră corespundea planului cristalografic *c*. Suprafața netedă a safirului a fost obținută prin tratarea termică (annealing) a plachetelor comerciale de safir amplasate în tub de cuarț timp de o oră la temperatura de circa 1000°C, fără a asigura vid, sau flux de argon. Imaginile substraturilor tratate termic, obținute la microscopul de forță atomică (AFM), au arătat că suprafețele lor constau din terase atomice netede distanțate cam la 70 nm una de alta, având o înălțime de aproximativ 0,2 nm. În plus, acestea erau considerabil mai netede decât suprafețele plachetelor comerciale. Spre deosebire de plachetele de safir neprocesate, pe suprafața căroră triunghiurile de MoS<sub>2</sub> erau orientate în mod aleatoriu pe parcursul creșterii, procesul de tratare termică asigură orientarea preferențială a triunghiurilor ultrasubțiri de MoS<sub>2</sub>.

Pentru sinteza prin metoda CVD, substraturile de safir procesate termic erau amplasate pe o ramă din sârmă de wolfram (W) și inserate în tub de cuarț. Un creuzet cu MoO<sub>3</sub> era la fel inserat în tub și poziționat exact sub placheta de safir fixată pe rama din sârmă. Tubul era montat într-un cuptor tubular, astfel ca creuzetul și substratul să se afle de asupra capătului termocoplului cu care se măsoară temperatura. Un creuzet de aluminiu cu sulf a fost introdus în tub și plasat în amonte, în apropierea marginii zonei de încălzire (Fig. 5a). Temperatura acestui creuzet era monitorizată cu ajutorul unui termocoplul adițional, simultan cu temperatura zonei interioare, unde erau localizate creuzetul cu MoO<sub>3</sub> și substratul de safir. Procesul chimic brut decurge, aparent, conform următoarei reacții :  $2\text{MoO}_3 + 7\text{S} \rightarrow 2\text{MoS}_2 + 3\text{SO}_2$ .

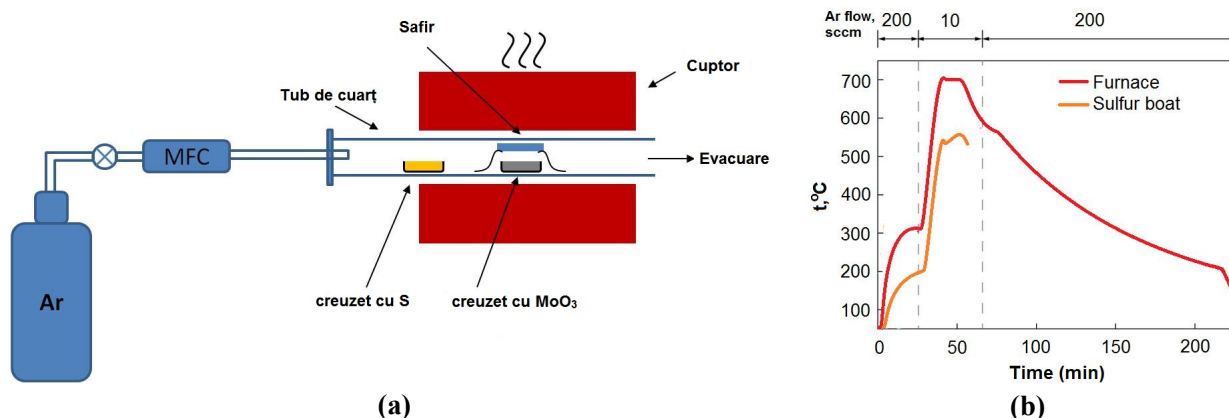


Figura 5. a) Prezentarea schematică a instalației de CVD pentru creșterea straturilor de MoS<sub>2</sub>.  
b) Graficul de temperatură și debitele de gaz Ar în timpul sintezei CVD a MoS<sub>2</sub>

Un capăt al tubului de cuarț a fost conectat la sistemul de alimentare cu gaz, în timp ce celălalt (de evacuare) a fost introdus în capota de ventilație. De menționat, că spre a evita apariția oricăror condiții nocive a fost necesară refacerea radicală a sistemului de ventilație din laborator, adaptându-l la acest procedeu tehnologic. Temperatura a fost ridicată treptat (timp de 30 min), până la 300 °C, în timp ce gazul de Ar a fost injectat/suflat la 200 sccm pentru a asigura eliminarea completă a aerului din sistem. Etapa de creștere pornea de la ridicarea temperaturii până la 700°C și reducerea debitului/fluxului de Ar la 10 sccm (Fig. 5b). După încă 30 de minute, debitul de Ar era ridicat din nou la 200 sccm și cuptorul a fost oprit, permițând sistemului să se răcească. Pentru sinteză, s-a folosit argon cu puritate înaltă, fluxul fiind monitorizat prin intermediul unui controler de debit de masă (Mass Flow Controller) digital.

Filmele ultrasubțiri de MoS<sub>2</sub> sintetizate aveau forma de triunghiuri orientate, dimensiunile laturilor cărora erau de câteva zeci de μm. Pentru a transfera filmele obținute de MoS<sub>2</sub> pe substratul final din SiO<sub>2</sub>/Si (*target substrate*) noi am folosit metoda asistării filmului cu polimer (*polimer film-assisted method*). Substratul de safir cu un strat de MoS<sub>2</sub> a fost acoperit prin centrifugare (*spin-coated*) cu o peliculă de polimetil metacrilat (PMMA), utilizând soluția de PMMA în clorbenzen. După evaporarea solventului, proba era tratată termic pe o placă la o temperatură de 200°C în aer. Proba acoperită a fost plasată fie în soluție concentrată de KOH, fie în apă. Ambele metode asigură detașarea peliculei de polimer de la substratul de safir, dar în cazul apei substratul poate fi utilizat repetat pentru alte procedee de creștere. Filmul detașat era bine spălat de KOH, apoi, în timpul plutirii peliculei PMMA pe suprafața apei, ea era aplicată cu grijă pe substratul țintă/final de Si/SiO<sub>2</sub> cu partea MoS<sub>2</sub> orientată spre substrat. După uscare, specimenul era plasat pe o placă încălzită la 200°C pentru a asigura atașarea fără interstiții a peliculei polimerice la substrat. Această stivă formată din substratul SiO<sub>2</sub> /Si, monostraturi de MoS<sub>2</sub> și pelicula din PMMA a fost plasată în acetonă spre a dizolva PMMA, lăsând astfel triunghiurile MoS<sub>2</sub> libere de polimer pe substratul țintă. Triunghiuri tipice de MoS<sub>2</sub> transferate pe substrat SiO<sub>2</sub>/Si sunt prezentate în Fig. 6.



Figure. 6. Microfotografiile de filme ultrasubțiri obținute prin metoda CVD transferate pe substrat de Si/SiO<sub>2</sub>: (b) – reprezintă imaginea marită a ariei evidențiate cu verde pe foto (a)

Concomitent cu elaborarea tehnologiilor de obținere a filmelor ultrasubțiri de dicalcogenuri ale metalelor de tranziție (TX<sub>2</sub>) a fost cercetată cinetica recombinării radiative a excitonilor legați în cristalele de seleniură de molibden intercalate cu iod. În premieră a fost depistat, că în intervalul de temperaturi 30-50K, dependența timpilor de scădere a luminescenței în funcție de temperatură  $\tau_R(T)$  manifestă un maximum, care nu se observă în cazul altor cristale de TX<sub>2</sub> intercalate cu molecule de halogen (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> sau I<sub>2</sub>). A fost stabilit, că acest maximum în dependența  $\tau_R(T)$  se atestă la temperatura de disociere a excitonilor, iar prezența lui denotă faptul, că populația stărilor energetice ale excitonilor legați în compușii TX<sub>2</sub> deviază de la condițiile echilibrului termodinamic. A fost arătat, că dependențele  $\tau_R(T)$  obținute pentru alți compuși TX<sub>2</sub> intercalați cu halogeni manifestă un comportament monotonic, fără maximum, ceea ce se datorează faptului, că valorile intervalelor energetice  $\Delta$  între nivelele excitonice caracteristice acestor compuși, sunt mult mai mici decât în cazul cristalelor MoSe<sub>2</sub>:I<sub>2</sub> ( $\Delta_{AB}=6$  meV).

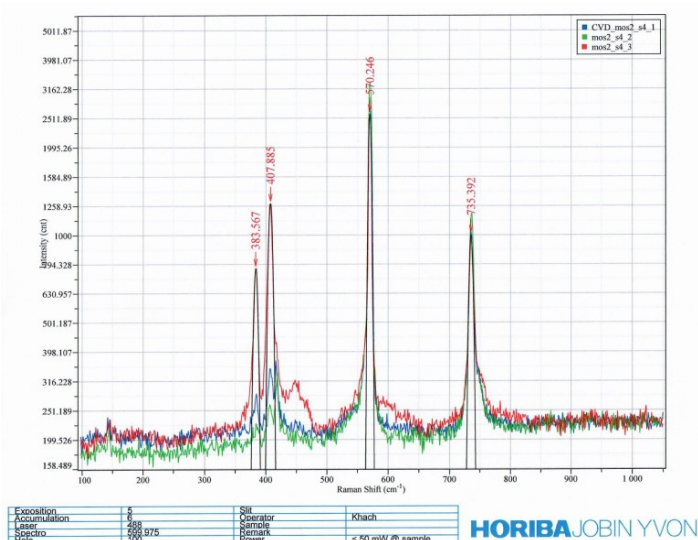


Figura 7. Spectrul împrăștierii Raman al unui eșantion ultrasubțire de MoS<sub>2</sub> depus (transferat) pe substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. Poziția liniilor spectrale denotă faptul că filmul corespunde unui singur strat atomic <S-Mo-S>.

3. a) Calculul energiilor într-un singur punct prin metoda DFT (pachetul ORCA 4.1.2, funcționala hibridă B3LYP, funcțiile de undă def2-TZVP) pentru complexul [Fe<sub>4</sub>(H<sub>8</sub>L<sub>4</sub>)]<sup>8+</sup>, care conține 196 de atomi și 8 protoni, arată că la temperatura T=120K starea fundamentală a acestui complex posedă spinul S=0, și complexul este diamagnetic. Starea fundamentală a complexului la T=120 K este



urmată de stări cu spinul total  $S=2, 4, 6$  și  $8$  (Fig. 8a). La temperaturi înalte ordinea nivelor se schimbă și starea fundamentală posedă spinul total  $S=4$ . Astfel, cu creșterea temperaturii doi ioni  $\text{Fe}^{\text{II}}$  suferă transformarea de spin. Rezultatul obținut este în acord cu datele experimentale asupra dependenței de temperatură a produsului  $\chi T$  a susceptibilității magnetice pentru compusul  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$  [Dhers S, et al. JACS, 2018, v.140, p.8218-8227]. La temperaturi înalte starea fundamentală a complexului  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$  devine starea cu spinul total  $S=4$ . Această stare este urmată de stări cu valorile spinului total  $S=6, 0, 2$  și  $8$ . Astfel, calculele DFT efectuate arată că numai doi ioni de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  participă în transformarea de spin în complexul  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$ .

Aceeași procedură computațională a fost aplicată pentru identificarea numărului de ioni de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  care participă la transformarea spin crossover în complexul  $[\text{Fe}_4(\text{H}_6\text{L}_4)]^{6+}$ . Schema energetică care reflectă ordinea energiilor într-un singur punct, calculate pentru diferite valori ale spinului total  $S$  al complexului  $[\text{Fe}_4(\text{H}_6\text{L}_4)]^{6+}$  este prezentată în Fig. 8b din care este clar că la  $T=120\text{K}$  numai un ion de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  este în starea cu spinul înalt  $S=2$ . Creșterea temperaturii duce la transformarea de spin și în unul altul ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  și la  $T=290\text{K}$  doi ioni de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sunt în starea cu spin mare. Diferența în transformarea de spin în compeșii  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$  și  $[\text{Fe}_4(\text{H}_6\text{L}_4)]^{6+}$  se explică în felul următor: în primul complex doi ioni de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  participă în această transformare, iar în complexul al doilea numai un singur ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  demonstrează crossoverul de spin. Astfel calculele DFT demonstrează că deprotonarea complexului  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$  rezultă în descreșterea numărului de ioni de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  care participă în tranziția de spin ce este în concordanță cu datele experimentale susmenționate.

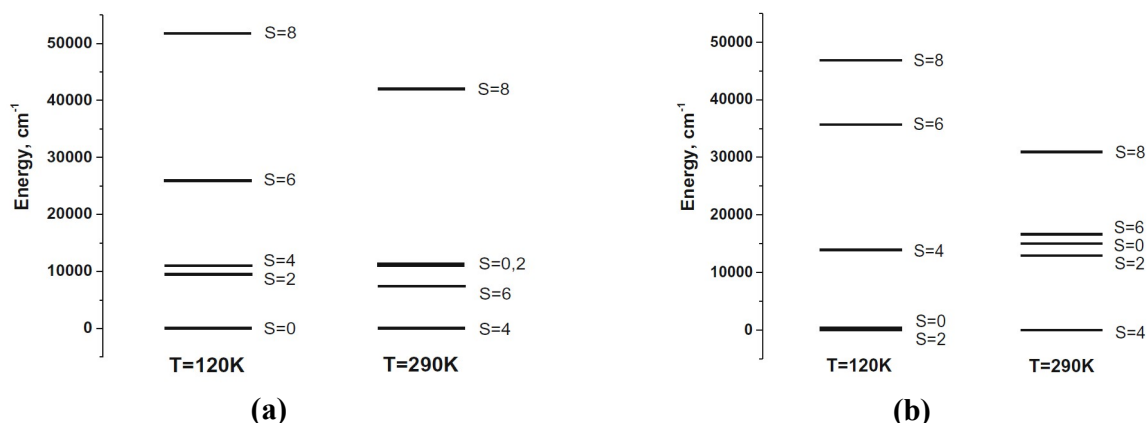


Figura 8. Dependența de temperatură a energiilor într-un singur punct, care corespund valorilor de spin  $S=0,2,4,6,8$  ale complexșilor  $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$  (a) și  $[\text{Fe}_4(\text{H}_6\text{L}_4)]^{6+}$  (b)

b) Prin calculele DFT (pachetul ORCA 4.1.2, B3LYP/def2-TZVP) ale energiilor într-un singur punct a fost investigat detaliat cursul transformării spin crossover observat experimental [Pittala N, et. al., Chem. Commun., 2017, v.53, p.8356-8359] în compusul  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$  în regiunea de temperaturi  $250\text{K}-360\text{K}$  (Fig.9). A fost obținut (Fig.9) că până la  $T=315\text{K}$  starea fundamentală a clusterului este diamagnetică cu spinul total  $S=0$ . Transformarea de spin abruptă are loc într-o regiune restrânsă de temperaturi aproape de  $T=320\text{K}$ . În această regiune fiecare ion de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  al trimerului trece din starea diamagnetică cu  $s=0$  în starea cu spin înalt  $s=2$  și spinul total al complexului  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$  capătă valoarea maximală  $S=6$ , astfel confirmând transformarea completă de spin în cluster trinuclear. De asemenea calculele efectuate relevă că transformarea spin

crossover observată experimental în trimerul al  $\text{Fe}^{\text{II}}$  la  $T=318\text{K}$  are loc mai rapid în doi ioni externi ai trimerului.

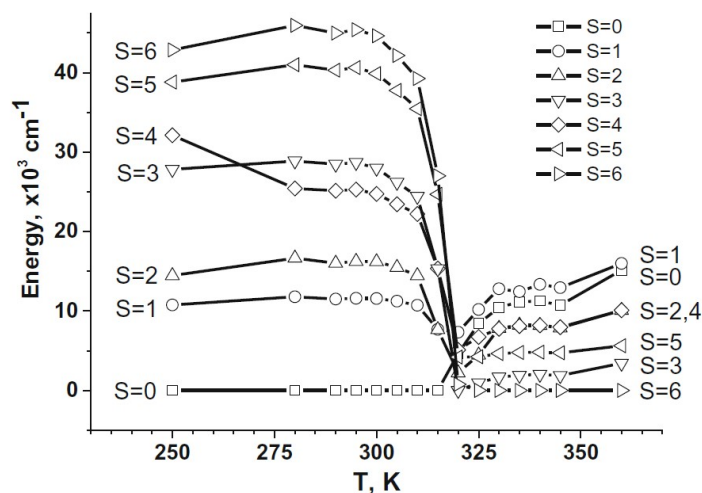


Figura 9. Crossoverul de spin în complexul  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnsset})_6]$

c) A fost demonstrat că abordarea microscopică a crossoverului de spin bazată pe interacțiunea modelor cristaline optice și acustice pentru valorile rezonabile ale parametrilor intrinseci ai sistemului descrie destul de bine nu numai tranziția ls-hs completă abruptă în complexul trinuclear liniar  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnsset})_6]$ , dar ține cont și de toate trăsăturile caracteristice ale transformării spinului în clusterii liniari trinucleari sub presiune hidrostatică aplicată și permite atât modificarea sub presiunea externă a fantei energetice între stările cu spin mare și spin mic, cât și parametrilor interacțiunii cooperative, indicând clar că principalul efect al presiunii externe asupra caracteristicilor observabile provine din creșterea sub presiune a fantei energetice dintre stările cu spin mare și spin mic ale clusterului trinuclear. Modificarea parametrilor interacțiunii cooperative sub presiune externă este mai puțin pronunțată. Modelul dezvoltat explică destul de bine cursul observat al transformării spinului sub presiunea hidrostatică aplicată în compusul  $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnsset})_6]$  (Fig.10) și efectul caloric substanțial indus de acest tip de presiune.

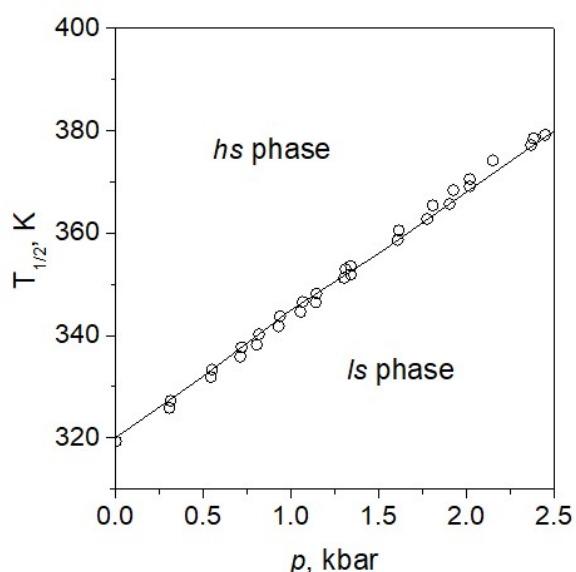


Figura 10. Temperatura de tranziție (la care  $n_{hs}=1/2$ ) ca funcție presiunii hidrostatice. Linia solidă – curba teoretică calculată cu  $\Delta_{hi} = 5045 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J^{ls,ls} = 6.6621 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_1 = \delta_2 = 0$  și  $K=6.53 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ ; cercuri – datele experimentale [Romanini, M. et. al, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2008076 (9pages)]

d) A fost scrisă și publicată o lucrare de sinteză consacrată modelării teoretice a tranzițiilor de spin în compușii polimetaliici. Spre deosebire de multe treceri în revistă perspicace pe acest subiect, lucrarea se concentrează pe natura microscopică a interacțiunii cooperative a clusterilor de metal în cristalele moleculare, cu accent pe rolul fizic al vibrațiilor moleculare și al fononilor. Modelul elaborat presupune că cooperarea în sistemele examinate este declanșată de fononi în timp ce centrul metalic sunt cuplati cu vibrații moleculare. Este demonstrat că modelul propus oferă o descriere satisfăcătoare a tranzițiilor de spin observate în compușii mono-, bi- și tetranucleari. În cadrul abordării descrise, au fost explicate datele experimentale privind crossoverul de spin în compusul mononuclear  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ , compusul binuclear  $[\{\text{Fe}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}_2\text{bpym}]$  și compusul tetranuclear  $[\text{Fe}(\text{tpa})\{\text{N}(\text{CN})_2\}]_4 \cdot (\text{BF}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  care conțin ioni de fier(II), precum și datele experimentale privind complexul  $[\{\{\text{Tp}\}\text{Fe}(\text{CN})_3\}\{\text{Co}(\text{PY}_5\text{Me}_2)\}] (\text{CF}_3\text{SO}_3)$  care demonstrează tranziția de spin indusă de transferul sarcinii.

## 6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații

1. Sekiguchi, F.; Budzinauskas, K.; Padmanabhan, P.; Versteeg, R.B.; Tsurkan, V.; Kezsmarki, I.; Foggetti, F.; Artyukhin, S.; van Loosdrecht, P.H.M. Slowdown of photoexcited spin dynamics in the non-collinear spin-ordered phases in skyrmion host  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ . *Nat Commun.* 2022, 13, 3212-1—3212-8. Doi: [10.1038/s41467-022-30829-z](https://doi.org/10.1038/s41467-022-30829-z) (IF: 14,919).
2. Winkler, M.; Prodan, L.; Tsurkan, V.; Lunkenheimer, P.; Kezsmarki, I. Antipolar transitions in  $\text{GaNb}_4\text{Se}_8$  and  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . *Phys Rev B.* 2022, **106**(11), 115146. Doi: [10.1103/PhysRevB.106.115146](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.115146) (IF: 3,908).
3. Puntigam, L.; Althaler, M.; Ghara, S.; Prodan, L.; Tsurkan, V.; Krohns, S.; Kézsmárki, I.; Evans, D.M. Strain Driven Conducting Domain Walls in a Mott Insulator. *Adv Electron Mater.* 2022, **8**(10), 2200366-1—2200366-8. Doi: [10.1002/aelm.202200366](https://doi.org/10.1002/aelm.202200366) (IF: 7,633).

4. Schilberth, F.; Unglert, N.; Prodan, L.; Meggle, F.; Ebad Allah, J.; Kuntscher, C.A.; Tsirlin, A.A.; **Tsurkan, V.**; Deisenhofer, J.; Chioncel, L.; Kézsmárki, I.; Bordács, S. Magneto-optical detection of topological contributions to the anomalous Hall effect in a kagome ferromagnet. *Phys Rev B*. 2022, **106**(14), 144404. Doi: [10.1103/PhysRevB.106.144404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.144404) (IF: 3,908).
5. Wagner, J.; Sahasrabudhe, A.; Versteeg, R.; Wysocki, L.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Hedayat, H.; van Loosdrecht, P.H.M. Nonequilibrium dynamics of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> – a time-resolved magneto-optical spectroscopy study. *Faraday Discuss.* 2022, **237**, 237–258. Doi: [10.1039/D2FD00006G](https://doi.org/10.1039/D2FD00006G) (IF: 4,394).
6. Versteeg, R.B.; Chiochetta, A.; Sekiguchi, F.; Sahasrabudhe, A.; Wagner, J.; Aldea, A.I.R.; Budzinauskas, K.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Khomskii, D.I.; Diehl, S.; van Loosdrecht, P.H.M. Nonequilibrium quasistationary spin disordered state in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. *Phys Rev B*. 2022, **105**(22), 224428. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.224428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224428) (IF: 4,036).
7. Wagner, J.; Sahasrabudhe, A.; Versteeg, R.B.; Wysocki, L.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Khomskii, D.I.; Hedayat, H.; van Loosdrecht, P.H.M. Magneto-optical study of metamagnetic transitions in the antiferromagnetic phase of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. *npj Quantum Materials*. 2022, **7**, 28-1–28-10. Doi: [10.1038/s41535-022-00434-w](https://doi.org/10.1038/s41535-022-00434-w) (IF: 7,032).
8. Rosales, H.D.; Gómez Albarracín, F.A.; Guratinder, K.; **Tsurkan, V.**; **Prodan, L.**; Ressouche, E.; Zaharko, O. Anisotropy-driven response of the fractional antiferromagnetic skyrmion lattice in MnSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> to applied magnetic fields. *Phys Rev B*. 2022, **105**(22), 224402-1–224402-7. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.224402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224402) (IF: 4,036).
9. Evans, D.M.; Grendal, O.G.; **Prodan, L.**; Winkler, M.; Winterhalter-Stocker, N.; Gegenwart, P.; Ghara, S.; Deisenhofer, J.; Kézsmárki, I.; **Tsurkan, V.** Resolving structural changes and symmetry lowering in spinel FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Phys Rev B*. 2022, **105**(17), 174107-1–174107-7. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.174107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174107) (IF: 4,036).
10. Guratinder, K.; **Tsurkan, V.**; **Prodan, L.**; Keller, L.; Embs, J.P.; Juranyi, F.; Medarde, M.; Rüegg, Ch.; Zaharko, O. Magnetic order and exchange couplings in the frustrated diamond lattice antiferromagnet MnSc<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Phys Rev B*. 2022, **105**(17), 174423. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.174423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174423) (IF: 4,036).
11. Kiiamov, A.; Kuznetsov, M.; **Croitori, D.**; **Filippova, I.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Seidov, Z.; Mayr, F.; Widmann, S.; Vagizov, F.; Tayurskii, D.; Tagirov, L. Density Functional Theory Approach to the Vibrational Properties and Magnetic Specific Heat of the Covalent Chain Antiferromagnet KFeS<sub>2</sub>. *Molecules*. 2022, **27**(9), 2663-1–2663-16. Doi: [10.3390/molecules27092663](https://doi.org/10.3390/molecules27092663) (IF: 4,411).
12. Kiiamov, A.; Seidov, Z.; **Croitori, D.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Günther, A.; Tagirov, L.; Tayurskii, D. Magnetic and vibrational properties of the covalent chain antiferromagnet RbFeS<sub>2</sub>. *J Phys Conf Ser.* 2022, **2164**, 012026-1–012026-4. Doi: [10.1088/1742-6596/2164/1/012026](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2164/1/012026).
13. Petersen, T.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Kézsmárki, I.; Röbber, U.K.; Hozoi, L. How Correlations and Spin–Orbit Coupling Work within Extended Orbitals of Transition-Metal Tetrahedra of 4d/5d Lacunar Spinels. *J Phys Chem Lett.* 2022, **13**(7), 1681–1686. Doi: [10.1021/acs.jpcclett.1c04100](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c04100) (IF: 6,475).

14. Prinz-Zwick, M.; Gimpel, T.; Geirhos, K.; Ghara, S.; Steinbrecht, C.; **Tsurkan, V.**; Büttgen, N.; Kézsmárki, I. Probing multiferroic order parameters and domain population via nuclear spins. *Phys Rev B*. 2022, **105(1)**, 014301. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.014301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.014301) (IF: 4,036).
15. Reschke, S.; Farkas, D. G.; Strinic, A.; Ghara, S.; Guratinder, K.; Zaharko, O.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Szaller, D.; Bordacs, S.; Deisenhofer, J.; Kézsmárki, I. Confirming the trilinear form of the optical magnetoelectric effect in the polar honeycomb antiferromagnet  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . *npj Quantum Materials*. 2022, **7**, 1-1—1-7. Doi: [10.1038/s41535-021-00417-3](https://doi.org/10.1038/s41535-021-00417-3) (IF: 7,032).
16. **Prodan, L.**; **Filippova, I.**; Zubtsovskii, A.O.; Shova, S.; Widmann, S.; Tsirlin, A.A.; Kézsmárki, I.; and **Tsurkan, V.** Dilution of a polar magnet: Structure and magnetism of Zn-substituted  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . *Physical Review B*, accepted 7 November 2022. (IF: 4,036).
17. **Klokishner, S.**; **Ostrovsky, S.**; Palii, A.; Tsukerblat, B. Cooperative Spin Transitions Triggered by Phonons in Metal Complexes Coupled to Molecular Vibrations. *Magnetochemistry*. 2022, **8(2)**, 24-1—24-13. Doi: [10.3390/magnetochemistry8020024](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020024) (IF: 2,193).
18. **Ostrovsky, S.**; **Klokishner, S.** Modeling of Spin Crossover in Linear Trinuclear Complexes: Effects of External Pressure. *J Phys Chem A*. 2022, **126(44)**, 8348—8357. Doi: [10.1021/acs.jpca.2c04820](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c04820) (IF: 2,944).
19. **Klokishner, S.I.**; **Reu, O.S.**; **Roman, M.A.** Switching of Magnetic and Polarizability Characteristics of Dinuclear [CrCo] Complexes via Intramolecular Electron Transfer. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 263—270. Doi: [10.1007/978-3-030-92328-0\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_35).
20. **Ostrovsky, S.M.**; **Klokishner, S.I.** Electron Transfer Phenomenon in the Dinuclear  $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}\}$  Complex: Interaction of Molecular Modes with Phonons. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 271—276. Doi: [10.1007/978-3-030-92328-0\\_36](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_36).
21. **Klokishner, S.I.**; **Reu, O.S.** Spin Crossover in Trinuclear and Protonated Tetranuclear Iron(II) Complexes: DFT Modelling. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 277—283. Doi: [10.1007/978-3-030-92328-0\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_37).

7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului

Investigarea proprietăților fizice fundamentale ale compușilor  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  cu structura spinel lacunară și  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  cu structura hexagonală, a permis de a evidenția particularitățile mecanismelor de ordonare magnetică, (anti)polară și a comportamentului multiferroic fiind important atât pentru aprofundarea descrierii teoretice a fenomenelor fizice în materiale semiconductoare cu ordonarea magnetică cât și pentru elaborarea dispozitivelor informaționale pe principii noi, cu capacitatea de înregistrare sporită.

Obținerea semiconductorilor lamelari de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție în formă de cristale masive și monostraturi atomare 2D cu banda interzisă directă și rezultatele cercetării proprietăților fundamentale ale acestor materiale, sunt importante pentru înțelegerea și descrierea proceselor excitonice, ce stau la baza utilizării acestor nanomateriale în optoelectronică, fonică, inclusiv pentru elaborarea heterostructurilor principial noi de tip van der Waals.

Studiul efectuat al tranzițiilor de spin în cristalele ce conțin clusteri de fier trinucleari sau tetranucleari protonați ca element structural, a permis elucidarea mecanismelor principale, care controlează acest fenomen și, pe această bază, determinarea regiunii de parametri interni ai acestor clusteri, care fac posibilă observarea tranzițiilor de spin în intervalul temperaturilor ambiante – o condiție necesară pentru implementări practice. Elucidarea a două mecanisme de influență a presiunii hidrostatice externe asupra sistemului spin crossover deschide noi posibilități de a dirija temperatura tranziției de spin prin această presiune.

#### 8. Infrastructura de cercetare utilizată în cadrul proiectului

- Instalații tehnologice de sintetizare și creștere a monocristalelor prin metodele reacțiilor chimice de transport și cristalizare din flux.
- Instalații tehnologice de obținere a filmelor ultrasubțiri prin metoda CVD.
- Instalații experimentale pentru cercetarea efectelor galvanomagnetice în intervalul de temperaturi 10-300K cu achiziția datelor la calculator.
- Instalații experimentale pentru studiul proprietăților optice, fotoelectrice și luminescente (inclusiv cu rezoluție în timp) în intervalul temperaturi 10-300K și lungimi de undă 0.4 – 2  $\mu\text{m}$ , dotate cu lasere care operează în regim staționar și pulsant.
- Microscopie optică.
- Instalații cu raze X pentru determinarea structurii cristaline și compoziției chimice ale materialelor studiate.
- Cluster performant pentru efectuarea calculului DFT.

#### 9. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

Universitatea de Stat din Moldova.

## 10. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

- Centrul de Corelații Electronice și Magnetism al Universității din Augsburg, Germania,
- II. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Germania
- Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, Germania.
- Laboratorul de Câmpuri puternice ale Centrului Helmholtz, Dresden-Rossendorf, Germania.
- Fritz Haber Institute, Max Planck Society, Berlin, Germany.
- Paul Scherrer Institute, Villigen, Elveția.
- University of Bern, Bern, Switzerland.
- Centre de Recherche Paul Pascal CNRS , Université de Bordeaux, France.

## 11. Dificultățile în realizarea proiectului

Rămâne în vigoare impactul negativ al reducerii considerabile a finanțării proiectelor instituționale chiar din start (2020), care continue să se resimtă când sunt necesare anumite achiziții de materiale și dispozitive indispensabile pentru asigurarea lucrărilor experimentale.

A rămas neschimbată situația cu finanțarea absolut insuficientă a sectorului de *R & D*, cu remunerarea modestă a cercetătorilor științifici, precum și cu lipsa de perspectivă de dezvoltare sustenabilă în viitor, cariera științifică în RM fiind considerată irelevantă, ceea ce continue să ducă la diminuarea numărului de tineri angajați la instituțiile de cercetare.

## 12. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de prezentări la foruri științifice (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor, reflectate în p. 6)

*Lista forurilor la care au fost prezentate rezultatele obținute în cadrul proiectului de stat (Opțional) se va prezenta separat (conform modelului) pentru:*

- Manifestări științifice internaționale (în străinătate)
- 1. Lukas Puntigam, Donald Evans, Markus Althaler, Somnath Ghara, Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, Stephan Krohns, and Istvan Kezsmarki. Strain driven conducting domain walls in a mott insulator, the DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
- 2. Elaheh Sadrollahi, Jochen Litterst, Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, and Alois Loidl. Spin-reorientation in  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  from MUSR, The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
- 3. Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, And István Kézsmárki. Magnetocrystalline anisotropy in easy-plane kagomé ferromagnet  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ . The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report
- 4. Maximilian Winkler, Somnath Ghara, Korbinian Geirhos, Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, Stephan Krohns, and Istvan Kezsmarki. Fast non-volatile electrical switching of the

magnetolectric domain states in the cubic spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.

5. Kirill Vasin, Alexey Nurmukhametov, Mikhail Eremin, Anna Strinic, Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, István Kézsmárki, and Joachim Deisenhofer. Microscopic theory of the thz modes and their nonreciprocal directional dichroism in the antiferromagnet  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
6. Somnath Ghara, Evgenii Barts, Kirill Vasin, Dmytro Kamenskyi, Lilian Prodan, Vladimir Tsurkan, Maxim Mostovoy, Istvan Kezsmarki, and Joachim Deisenhofer. Magnetization reversal through an antiferromagnetic state. The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
7. Donald M Evans, Stephan Krohns, Dorina Croitori, Vladimir Tsurkan, and István Kézsmárki. Local measurements of (super-)conducting microstructure in  $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ . The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
8. Andreas Hauspurg, S. Zherlitsyn, T. Helm, T. Yanagisawa, V. Tsurkan, and J. Wosnitza.  $\alpha$ - $\text{ructl}_3$  probed by ultrasound under hydrostatic pressure. The DPG Spring Meeting, Regensburg, Germany, September 2022. Oral report.
9. Nikita Siminel, doctorand; International Physics Conference TIM 22; West University of Timisoara, Faculty of Physics, Romania, 23-25 Noiembrie 2022; Kinetics of Exciton Luminescence of Layered  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{MoS}_2$  Crystals Intercalated with Halogen Molecules. Oral report
  - Manifestări științifice internaționale (în Republica Moldova)
  - Manifestări științifice naționale
  - Manifestări științifice cu participare internațională
13. Aprecieră și recunoașterea rezultatelor obținute **în proiect** (premier, medalii, titluri, alte aprecieri). (Opțional)
14. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute **în proiect** în mass-media (Opțional):
  - Emisiuni radio/TV de popularizare a științei
  - Articole de popularizare a științei
15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2022 de membrii echipei proiectului (Opțional)
16. Materializarea rezultatelor obținute **în proiect** (Opțional)

Forme de materializare a rezultatelor cercetării în cadrul proiectului pot fi produse, utilaje și servicii noi, documente ale autorităților publice aprobate etc.



## 17. Informație suplimentară referitor la activitățile membrilor echipei în anul 2022

- Membru/președinte al comitetului organizatoric/științific, al comisiilor, consiliilor științifice de susținere a tezelor (Opțional)

Acad. Culiuc Leonid, Vice-președintele Comisiei de Experți în matematică, știința informației și științe fizice a ANACEC; Președintele Comisiei de evaluare, clasificare și monitorizare a revistelor a ANACEC; Referent oficial la susținerea tezei de doctor a Dnei Elena Melnic

Prof. Clochisner Sofia, membru Comisiei de Experți în matematică, știința informației și științe fizice a ANACEC, membru consiliului științific la susținerea tezei de doctor a Dnei Elena Melnic; Președintele Consiliului Științific la susținerea tezei de doctor a Dlui Sergiu Bîzgan

Dr. Filippova Irina, membru consiliului științific specializat D 133.04-22-9 la susținerea tezei de doctor a Dnei Elena Melnic

Dr. hab Ostrovschi Serghei, Secretar Științific al comisiei de doctorat pentru susținerea tezei de doctor a d-nei Alexandra Mîrzac.

- Redactor / membru al colegiilor de redacție al revistelor naționale / internaționale (Opțional)

Kulikova Olga, prenume / «Збірник наукових праць Кам'янець-Подільського національного університету» DOI: <https://doi.org/10.32626/2307-4507.2021-27> / [membru/](#) Membru al comitetului de redacție al revistei internaționale

## 18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect.

**Română.** A fost elaborată tehnologia de creștere și obținute monocristale perfecte ale compusului  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  cu structura spinel lacunară și a compusului  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  cu structura hexagonală. Au fost efectuate cercetările proprietăților structurale, magnetice, dielectrice și rezistive în regiunea temperaturilor 2 - 400 K și câmpurilor magnetice până la 7 T care au evidențiat tranzițiile structurale și magnetice concomitente. Pentru  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  a fost evidențiată tranziția magnetostructurală la temperatura 52 K cu scăderea bruscă a susceptibilității, datorată formării stării de tip spin-singlet. S-a presupus formarea stării antipolare în compusul acesta. S-a stabilit că în compusul  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  anizotropia susceptibilității magnetice de-a lungul și perpendicular axei  $c$  este neesențială, ceea ce indică formarea stării ferimagnetice cât în planurile  $ab$  „honeycomb” atât și de-a lungul axei  $c$ . Rezultatele obținute au permis de a clarifica mecanismele de ordonare polară și proprietățile multiferoice ale acestor materiale fiind importante atât pentru descrierea teoretică a fenomenelor fizice în materiale semiconductoare și izolatoare cu ordonarea magnetică, cât și pentru elaborarea dispozitivelor spintronice bazate pe principii noi, cu capacitatea sporită de înregistrare a informației.

Au fost identificate regimurile tehnologice optime de depunere chimică în fază de vapori (metoda CVD – chemical vapor deposition) a filmelor ultrasubțiri cristaline de  $\text{MoS}_2$  pe suporturi de safir și  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Au fost efectuate caracterizări ale esanționelor obținute, aplicând metodele spectroscopiei luminescente, Raman, precum și a microscopiei de forță atomică (AFM) și propuse modele pentru interpretarea rezultatelor experimentale obținute. A fost

realizată procedura de transfer al straturilor ultrasubțiri de de MoS<sub>2</sub>, inițial obținute prin metoda CVD, de pe substrat dielectric (safir) pe substrat semiconductor SiO<sub>2</sub> /Si (target substrate)

A fost cercetată cinetica recombinării radiative a excitonilor legați în cristalele de seleniură de molibden intercalate cu iod. În premieră a fost depistat, că în intervalul de temperaturi 30-50K, dependența timpilor de scădere a luminescenței în funcție de temperatură  $\tau_R(T)$  manifestă un maximum, care nu se observă în cazul altor cristale de TX<sub>2</sub> intercalate cu molecule de chalogen (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> sau I<sub>2</sub>). A fost demonstrat, că acest maximum în dependența  $\tau_R(T)$  se atestă la temperatura de disociere a excitonilor, iar prezența lui denotă faptul, că populația stărilor energetice ale excitonilor legați în compușii TX<sub>2</sub> deviază de la condițiile echilibrului termodinamic.

Cursul transformării de spin în complecșii tetranucleari protonați [Fe<sub>4</sub>(H<sub>6</sub>L<sub>4</sub>)]<sup>6+</sup>, [Fe<sub>4</sub>(H<sub>8</sub>L)]<sup>8+</sup> și în complexul liniar trinuclear [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>], care manifestă o tranziție de spin completă la T=318 K, a fost examinată cu ajutorul calculelor DFT ale energiilor într-un singur punct. Studiul DFT al spectrului energetic al complexului tetranuclear [Fe<sub>4</sub>(H<sub>8</sub>L)]<sup>8+</sup> la temperaturi joase și înalte a demonstrat că la deprotonarea complexului, numărul de ioni Fe<sup>II</sup> care participă la transformarea spin crossover se reduce de la doi ioni Fe<sup>II</sup> la unul. Abordarea propusă de asemenea a permis să explice particularitățile tranziției de spin observate în compusul [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>].

Efectele presiunii externe asupra tranzițiilor de spin în cristalele care conțin clusterii trinucleari sunt explorate, ținând cont de faptul că presiunea hidrostatică externă afectează atât fanta de energie dintre stările cu spin mare și cea cu spin mic, cât și parametrii caracteristici ai interacțiunii cooperative. În cadrul modelului propus este explicată cuprinzător transformarea spinului în compusul [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>] sub presiunea hidrostatică externă. Modelul permite o reproducere calitativă și cantitativă atât temperaturii de tranziție, cât și cursului tranziției de spin în acest compus sub presiunea aplicată.

**English.** The technology of crystal growth was developed and perfect single crystals of GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> compound with lacunar spinel structure and Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> compound with hexagonal structure were obtained. Investigations of their structural, magnetic, dielectric and resistive properties were carried out in the region of temperatures 2 - 400 K and magnetic fields up to 7 T, which revealed concomitant structural and magnetic transitions. For GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, the magneto-structural transition was found at the temperature of 52 K with the sudden drop in the susceptibility due to the transition into the spin-singlet state. The formation of the antipolar state in this compound was predicted. It was established that in the Mn<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> the anisotropy of the magnetic susceptibility along and perpendicular to the *c* axis is non-essential, which indicates the formation of the ferrimagnetic state both in the *ab* "honeycomb" planes and along the *c* axis. The obtained results allow to clarify the mechanisms of polar ordering and the multiferroic properties of these materials being important both for the theoretical description of the physical phenomena in semiconductor materials with magnetic ordering, and for the development of spintronic devices based on new principles, with

enhanced information recording capacity.

The optimal technological regimes for chemical vapour deposition (CVD method) of MoS<sub>2</sub> ultrathin crystalline films on sapphire and SiO<sub>2</sub>/Si substrates were identified. Characterizations of the obtained samples were carried out by applying luminescence spectroscopy, Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) methods and models were proposed for the interpretation of the obtained experimental results. The procedure of transferring ultrathin MoS<sub>2</sub> layers, initially obtained by the CVD method, from a dielectric substrate (sapphire) to a semiconductor SiO<sub>2</sub>/Si substrate (target substrate) has been performed.

The kinetics of radiative recombination of bound excitons in MoSe<sub>2</sub> crystals intercalated with iodine was investigated. For the first time, it was detected, that in the temperature range 30-50K, the dependence of luminescence decay times on temperature  $\tau_R(T)$  manifests a maximum, which is not observed for other TX<sub>2</sub> crystals intercalated with halogen molecules (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> or I<sub>2</sub>). It has been shown, that this maximum in the  $\tau_R(T)$  dependence is attested at the exciton dissociation temperature, and its presence denotes, that the population of bound exciton energy states in TX<sub>2</sub> compounds deviates from the thermodynamic equilibrium conditions.

The course of spin transformation in the tetranuclear protonated [Fe<sub>4</sub>(H<sub>6</sub>L<sub>4</sub>)]<sup>6+</sup>, [Fe<sub>4</sub>(H<sub>8</sub>L)]<sup>8+</sup> complexes and in the linear trinuclear [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>] complex, exhibiting a complete one step transition at T=318 K, and is examined with the aid of DFT single point energy calculations. The DFT study of the energy pattern of the tetranuclear [Fe<sub>4</sub>(H<sub>8</sub>L)]<sup>8+</sup> complex at low and high temperatures revealed, that upon deprotonation of the complex the number of the Fe<sup>II</sup> ions participating in the spin crossover transformation is reduced from two Fe<sup>II</sup> ions to one. The suggested approach allowed to explain the peculiarities of spin crossover observed in the [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>] compound.

The effects of external pressure on the spin transitions in crystals of trinuclear clusters are explored taking into account that pressure affects both the energy gap between the high-spin and low-spin states and the characteristic parameters of cooperative interaction. In the framework of the suggested model, the spin transformation in the [Fe<sub>3</sub>(bntrz)<sub>6</sub>(tcnset)<sub>6</sub>] compound under hydrostatic pressure is comprehensively explained. The model allows a qualitative and quantitative reproduction of the temperature and course of the spin transition in this compound under applied pressure.

19. Recomandări, propuneri

Conducătorul de proiect Culiuc acad. Culiuc Leonid

Data: 17.11.2022

LS



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice  
publicate în anul de referință în cadrul proiectului din Programul de Stat**

Noi materiale uni-, bi- și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și  
dielectrice dirijate pe baza metalelor de tranziție

20.80009.5007.19.

#### 4. Articole în reviste științifice

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

1. Winkler, M.; Prodan, L.; **Tsurkan, V.**; Lunkenheimer, P.; Kezsmarki, I. Antipolar transitions in GaNb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> and GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. *Phys Rev B.* 2022, **106(11)**, 115146. Doi: [10.1103/PhysRevB.106.115146](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.115146) (IF: 4.036).
2. Puntigam, L.; Althaler, M.; Ghara, S.; Prodan, L.; **Tsurkan, V.**; Krohns, S.; Kézsmárki, I.; Evans, D.M. Strain Driven Conducting Domain Walls in a Mott Insulator. *Adv Electron Mater.* 2022, **8(10)**, 2200366-1—2200366-8. Doi: [10.1002/aelm.202200366](https://doi.org/10.1002/aelm.202200366) (IF: 7,633).
3. Schilberth, F.; Unglert, N.; Prodan, L.; Meggle, F.; Ebad Allah, J.; Kuntscher, C.A.; Tsirlin, A.A.; **Tsurkan, V.**; Deisenhofer, J.; Chioncel, L.; Kézsmárki, I.; Bordács, S. Magneto-optical detection of topological contributions to the anomalous Hall effect in a kagome ferromagnet. *Phys Rev B.* 2022, **106(14)**, 144404. Doi: [10.1103/PhysRevB.106.144404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.144404) (IF: 4.036).
4. Wagner, J.; Sahasrabudhe, A.; Versteeg, R.; Wysocki, L.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Hedayat, H.; van Loosdrecht, P.H.M. Nonequilibrium dynamics of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub> – a time-resolved magneto-optical spectroscopy study. *Faraday Discuss.* 2022, **237**, 237—258. Doi: [10.1039/D2FD00006G](https://doi.org/10.1039/D2FD00006G) (IF: 4,394).
5. Culeac, I.P.; Verlan, V.I.; Bordian, O.T.; Zubareva, V.E.; Iovu, M.S.; Bulhac, I.I.; **Siminel, N.A.**; **Siminel, A.V.**; Mihai, G.; Enachescu, M. Synthesis and Characterization of Coordination Compound [Eu( $\mu_2$ -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(btfa)(NO<sub>3</sub>)(phen)]<sub>2</sub>phen with High Luminescence Efficiency. *Nanomaterials.* 2022, **12(16)**, 2788-1—2788-14. Doi: [10.3390/nano12162788](https://doi.org/10.3390/nano12162788) (IF: 5,719).
6. **Siminel, N.**; Galkin, K.N.; Arushanov, E.; Galkin, N.G. Photoconductivity study of Ca<sub>2</sub>Si epitaxial film on Si(111) substrate. *Vacuum.* 2022, **203**, 111302. Doi: [10.1016/j.vacuum.2022.111302](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111302) (IF: 3,627).
7. Versteeg, R.B.; Chiocchetta, A.; Sekiguchi, F.; Sahasrabudhe, A.; Wagner, J.; Aldea, A.I.R.; Budzinauskas, K.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Khomskii, D.I.; Diehl, S.; van Loosdrecht, P.H.M. Nonequilibrium quasistationary spin disordered state in  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. *Phys Rev B.* 2022, **105(22)**, 224428. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.224428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224428) (IF: 4,036).
8. Wagner, J.; Sahasrabudhe, A.; Versteeg, R.B.; Wysocki, L.; Wang, Zh.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Khomskii, D.I.; Hedayat, H.; van Loosdrecht, P.H.M. Magneto-optical study of metamagnetic transitions in the antiferromagnetic phase of  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. *npj*

- Quantum Materials*. 2022, **7**, 28-1—28-10. Doi: [10.1038/s41535-022-00434-w](https://doi.org/10.1038/s41535-022-00434-w) (IF: 7,032).
9. Sekiguchi, F.; Budzinauskas, K.; Padmanabhan, P.; Versteeg, R.B.; **Tsurkan, V.**; Kezsmárki, I.; Foggetti, F.; Artyukhin, S.; van Loosdrecht, P.H.M. Slowdown of photoexcited spin dynamics in the non-collinear spin-ordered phases in skyrmion host GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. *Nat Commun*. 2022, **13**, 3212-1—3212-8. Doi: [10.1038/s41467-022-30829-z](https://doi.org/10.1038/s41467-022-30829-z) (IF: 14,919).
  10. Rosales, H.D.; Gómez Albarracín, F.A.; Guratinder, K.; **Tsurkan, V.**; **Prodan, L.**; Ressouche, E.; Zaharko, O. Anisotropy-driven response of the fractional antiferromagnetic skyrmion lattice in MnSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> to applied magnetic fields. *Phys Rev B*. 2022, **105(22)**, 224402-1—224402-7. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.224402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.224402) (IF: 4,036).
  11. Evans, D.M.; Grendal, O.G.; **Prodan, L.**; Winkler, M.; Winterhalter-Stocker, N.; Gegenwart, P.; Ghara, S.; Deisenhofer, J.; Kézsmárki, I.; **Tsurkan, V.** Resolving structural changes and symmetry lowering in spinel FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. *Phys Rev B*. 2022, **105(17)**, 174107-1—174107-7. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.174107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174107) (IF: 4,036).
  12. Guratinder, K.; **Tsurkan, V.**; **Prodan, L.**; Keller, L.; Embs, J.P.; Juranyi, F.; Medarde, M.; Rüegg, Ch.; Zaharko, O. Magnetic order and exchange couplings in the frustrated diamond lattice antiferromagnet MnSc<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. *Phys Rev B*. 2022, **105(17)**, 174423. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.174423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.174423) (IF: 4,036).
  13. Kiiamov, A.; Kuznetsov, M.; **Croitori, D.**; **Filippova, I.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Seidov, Z.; Mayr, F.; Widmann, S.; Vagizov, F.; Tayurskii, D.; Tagirov, L. Density Functional Theory Approach to the Vibrational Properties and Magnetic Specific Heat of the Covalent Chain Antiferromagnet KFeS<sub>2</sub>. *Molecules*. 2022, **27(9)**, 2663-1—2663-16. Doi: [10.3390/molecules27092663](https://doi.org/10.3390/molecules27092663) (IF: 4,411).
  14. Kiiamov, A.; Seidov, Z.; **Croitori, D.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Günther, A.; Tagirov, L.; Tayurskii, D. Magnetic and vibrational properties of the covalent chain antiferromagnet RbFeS<sub>2</sub>. *J Phys Conf Ser*. 2022, **2164**, 012026-1—012026-4. Doi: [10.1088/1742-6596/2164/1/012026](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2164/1/012026).
  15. Lozovan, V.; Kravtsov, V.Ch.; Costriucova, N.V.; **Siminel, A.**; **Kulikova, O.V.**; Fonari, M.S. Tunability in dimension, metal and ligand coordination modes and emission properties in Cd(II) and Zn(II) coordination networks based on 4,4'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene)) dibenzoic acid linker. *J Solid State Chem*. 2022, **310**, 123021-1—123021-9. Doi: [10.1016/j.jssc.2022.123021](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123021) (IF: 3,498).
  16. Petersen, T.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Kézsmárki, I.; Rößler, U.K.; Hozoi, L. How Correlations and Spin–Orbit Coupling Work within Extended Orbitals of Transition-Metal Tetrahedra of 4d/5d Lacunar Spinels. *J Phys Chem Lett*. 2022, **13(7)**, 1681—1686. Doi: [10.1021/acs.jpcllett.1c04100](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c04100) (IF: 6,475).
  17. **Klokishner, S.**; **Ostrovsky, S.**; Palii, A.; Tsukerblat, B. Cooperative Spin Transitions Triggered by Phonons in Metal Complexes Coupled to Molecular Vibrations. *Magnetochemistry*. 2022, **8(2)**, 24-1—24-13. Doi: [10.3390/magnetochemistry8020024](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020024) (IF: 2,193).
  18. Prinz-Zwick, M.; Gimpel, T.; Geirhos, K.; Ghara, S.; Steinbrecht, C.; **Tsurkan, V.**; Büttgen, N.; Kézsmárki, I. Probing multiferroic order parameters and domain population via nuclear spins. *Phys Rev B*. 2022, **105(1)**, 014301. Doi: [10.1103/PhysRevB.105.014301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.014301) (IF: 4,036).
  19. Reschke, S.; Farkas, D. G.; Strinic, A.; Ghara, S.; Guratinder, K.; Zaharko, O.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Szaller, D.; Bordacs, S.; Deisenhofer, J.; Kézsmárki, I. Confirming the trilinear form of the optical magnetoelectric effect in the polar honeycomb

- antiferromagnet  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . *npj Quantum Materials*. 2022, **7**, 1-1—1-7. Doi: [10.1038/s41535-021-00417-3](https://doi.org/10.1038/s41535-021-00417-3) (IF: 7,032).
20. Crisan, M.; Petric, M.; Vlase, G.; Vlase, T.; **Siminel, A.V.**; Bourosh, P.N.; Croitor, L. Organic salt versus salt cocrystal: thermal behavior, structural and photoluminescence investigations. *J Therm Anal Calorim*. 2022, **147(2)**, 1203—1213. Doi: [10.1007/s10973-020-10438-y](https://doi.org/10.1007/s10973-020-10438-y) (IF: 4,626).
21. **Prodan, L.**; **Filippova, I.**; Zubitsovskii, A.O.; Shova, S.; Widmann, S.; Tsirlin, A.A.; Kézsmárki, I.; and **Tsurkan, V.** Dilution of a polar magnet: Structure and magnetism of Zn-substituted  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . *Physical Review B*, accepted 7 November 2022. (IF: 4,036).
22. **Ostrovsky, S.**; **Klokishner, S.** Modeling of Spin Crossover in Linear Trinuclear Complexes: Effects of External Pressure. *J Phys Chem A*. 2022, **126(44)**, 8348—8357. Doi: [10.1021/acs.jpca.2c04820](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c04820). (IF: 2,944).
23. Danilescu, O.; Bourosh, P.; **Kulikova O.V.**; Chumakov, Yu.M.; Bulhac, I.; Croitor, L.; Dihydrazone Schiff base ligands – Appropriate chemosensors fo Cd(II) detection. *Inorganic Chemistry Communications*. Available online 11 November 2022, 110199 Doi: [10.1016/j.inoche.2022.110199](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110199) (IF: 3,428)

#### 4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

1. **Nazarov, M.** Color Cathodoluminescence of Yttrium Tantalate Activated by Europium and Terbium. *J Surf Invest*. 2022, **16(5)**, 770—774. Doi: [10.1134/S1027451022050111](https://doi.org/10.1134/S1027451022050111).

#### 4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

1. **Nazarov, M.**; Zamoryanskaya, M.Z. Luminescence of yttrium tantalate doubly activated with europium and terbium under X-ray and electron beam excitations. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2022, **21(1)**, 18—24. Doi: [10.53081/mjps.2022.21-1.01](https://doi.org/10.53081/mjps.2022.21-1.01).
2. **Ostrovsky, S.**; **Klokishner, S.** Tranziția de spin indusă de temperatură în complexul Co(II). *Revista de știință, inovare, cultură și artă "Akademos"*. 2021, **4(63)**, 32—36. Doi: [10.52673/18570461.21.4-63.03](https://doi.org/10.52673/18570461.21.4-63.03).

### 6. Articole în materiale ale conferințelor științifice

#### 6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. Bordian, O.; Verlan, V.; Iovu, M.; Culeac, I.; Zubareva, V.; Enachescu, M.; Bojin, D.; **Siminel, A.** Photoluminescence Properties of  $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ . În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 84—91. Doi: [10.1007/978-3-030-92328-0\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_12).
2. **Klokishner, S.I.**; **Reu, O.S.**; **Roman, M.A.** Switching of Magnetic and Polarizability Characteristics of Dinuclear [CrCo] Complexes via Intramolecular Electron Transfer. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on

Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 263—270. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0\_35.

**3. Ostrovsky, S.M.; Klokishner, S.I.** Electron Transfer Phenomenon in the Dinuclear {Fe( $\mu$ -CN)Co} Complex: Interaction of Molecular Modes with Phonons. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 271—276. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0\_36.

**4. Klokishner, S.I.; Reu, O.S.** Spin Crossover in Trinuclear and Protonated Tetranuclear Iron(II) Complexes: DFT Modelling. În: *ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022*. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 277—283. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0\_37.

## **9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții**

Lozovan V.; Fonari, M.; Kravțov, V.; **Siminel, N.**; Coropceanu, E.; **Kulikova, O.**; Costriucova, N. *Polimer coordinativ unidimensional al cadmiului (II) în baza liganzilor 1,2-bis(piridin-4-ilmetilen)hidrazină și acid 2-aminobenzoic, care manifestă activitate fotoluminescentă și capacitate de schimb al moleculelor de solvent*. [Brevet de Invenție nr. MD 4776 B1 2021.11.30.](#)



## Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare 156 PS

(la data raportării)

Cifrul proiectului: 20.80009.5007.19

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	1890.9	18.2	1909.1
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	548.4	5.3	553.7
Servicii neatribuite altor aliniate	222990	1.4		1.4
Indemnizații pentru încapacitatea temporară de muncă achitate din mijloacele financiare ale angajatorului	273500	5.2		5.2
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	48.4		48.4
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizitelor de birou	336110	24.5		24.5
<b>Total</b>		<b>2518.8</b>	<b>23.5</b>	<b>2542.3</b>

Notă: În tabel se prezintă doar categoriile de cheltuieli din contract ce sunt în execuție și modificările aprobate (după caz)

Directorul IFA dr.hab.Macovei Mihai \_\_\_\_\_

Economist șef Mitroșenco Larisa \_\_\_\_\_

Conducătorul proiectului acad.Culiuc Leonid \_\_\_\_\_

Data: 14.11.2022

LS



## Componența echipei proiectului

Cifrul proiectului 20.80009.5007.19

<b>Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)</b>						
<b>Nr</b>	<b>Nume, prenume (conform contractului de finanțare)</b>	<b>Anul nașterii</b>	<b>Titlul științific</b>	<b>Norma de muncă conform contractului</b>	<b>Data angajării</b>	<b>Data eliberării</b>
1.	Culiuc Leonid	1950	dr. hab.	1.00	04.01.2021	
2.	Clochișner Sofia	1949	dr. hab.	1.00	04.01.2021	
3.	Țurcan Vladimir	1951	dr. hab.	1.00	04.01.2021	
4.	Ostrovshii Serghei	1968	dr. hab.	1.00	04.01.2021	
5.	Filippova Irina	1955	dr.	1.00	04.01.2021	
6.	Kulikova Olga	1952	dr.	1.00	04.01.2021	
7.	Reu Oleg	1976	dr.	1.00	04.01.2021	
8.	Siminel Anatolii	1956	dr.	1.00	04.01.2021	
9.	Sușchevici Constantin	1943	dr.	0.50	04.01.2021	
10.	Nazarov Mihail	1946	dr.	0.50	04.01.2021	
11.	Croitori Dorina	1990	dr.	1.00	04.01.2021	
12.	Felea Viorel	1980	dr.	1.00	04.01.2021	30.06 2022
13.	Prodan Lilian	1991	dr.	1.00	04.01.2021	
14.	Roman Marianna	1985	dr.	1.00	04.01.2021	
15.	Goremîchin Vladimir	1952		0.50	04.01.2021	
16.	Micu Alexandru	1963		1.00	04.01.2021	

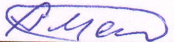
17.	Siminel Nikita	1987		1.00	04.01.2021	
18.	Pasenco Leonid	1951		0.50	04.01.2021	10.05.2022
19.	Nedelea Vitalie	1981		1.00	04.01.2021	
	<b>TOTAL</b>			<b>17.00</b>	04.01.2021	


Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor <b>conform contractului de finanțare</b>	17.6
---	------

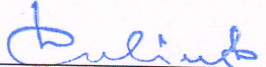
<b>Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2022</b>					
<b>Nr</b>	<b>Nume, prenume</b>	<b>Anul nașterii</b>	<b>Titlul științific</b>	<b>Norma de muncă conform contractului</b>	<b>Data angajării</b>
1.	Prodan Lilian	1991	dr.	-1.0	
2.	Filippova Irina	1955	dr.	0.5	03.01.2022
3.	Ciumacov Iurii	1951	dr	0.5	03.01.2022
4.	Nedelea Vitalie	1981		-1.0	
5.	Loșmanschii Constantin	1990		0.5	03.01.2022
6.	Hustuc Alexandru	1971		0.5	17.01.2022
7.	Felea Viorel	1980	dr.	-1.0	
8.	Siminel Anatolii	1956	dr.	0.5	01.04.2022
9.	Cuharuc Anatolii	1979	dr.	0.5	01.04.2022
10	Pasenco Leonid	1951		-0.5	
11	Slobodeniuc Constantin	1957		0.5	11.05.2022
12	Loșmanschii Constantin	1990		-0.5	
13	Slobodeniuc Constantin	1957		0.5	11.05.2022
14	Felea Viorel	1980	dr.	-1.0	

15	Cuharuc Anatolii	1979	dr.	1.0	01.07.2022
16	Cuharuc Anatolii	1979	dr.	-1	
17	Micu Alexandru	1963		1	01.11.2022
18	Prodan Lilian	1991	dr.	-1	
19	Siminel Nikita	1987		1	01.11.2022
20	Siminel Nikita	1987		-1	
21	Lascova-Baciu Renata	1980		1	01.11.2022

Pondereea tinerilor (%) din numărul total al executorilor <b>la data raportării</b>	23.5
---	------

Directorul IFA dr.hab.Macovei Mihai 

Economist șef Mitroșenco Larisa 

Conducătorul proiectului acad.Culiuc Leonid 

Data: 17.11.2022

LS

