

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023

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

Cifra proiectului: 20.80009.5007.19

Prin reacții chimice de transport au fost obținute monocristalele perfecte ale compusului multiferic $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu substituția ionilor de Fe cu Zn, care a permis de a schimba starea magnetică de bază de la antiferomagnetică la ferimagnetică. În monocristalele cu substituția $x=0.14$ a fost evidențiat un fenomen nou de magnetizare reversibilă care are loc prin starea antiferomagnetică ceea ce deschide o cale nouă de a dirija proprietățile magnetice și polarizarea dielectrică ale dispozitivelor spintronice la nivelul atomic.

Prin metoda depunerii chimice din fază de vapori CVD au fost efectuate cercetări tehnologice în vederea depunerii straturilor 2D de MoS_2 pe suprafața cristalelor de MoSe_2 , precum și a straturilor de WS_2 pe monocristale de WSe_2 . S-a constatat că pentru obținerea unor heterostructuri calitative de tip van der Waals este strict necesară ajustarea separată a vitezelor fluxurilor vaporilor metalelor de tranziție (Mo, W) și celor de calcogen (S). Au fost identificate condițiile tehnologice optime de obținere a monocristalelor de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție DMT, care asigură concentrația maximală a moleculelor de halogen încorporate în rețeaua cristalină a DMT. S-a demonstrat, că cele 9 picuri ale benzii fononice a spectrelor de luminescență ale cristalelor $\text{MoSe}_2:\text{I}_2$ sunt formate de doar 2 moduri vibraționale, cu frecvențele $\nu_{\text{ph1}}=144 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu_{\text{ph2}}=190 \text{ cm}^{-1}$, unul din ele (ν_{ph2}) aparținând modului local indus de molecula de iod, încorporată în structura stratificată a cristalului gazdă. Au fost examinate posibilitățile fundamentale de modificare a proprietăților electronice ale heterojuncțiunilor van der Waals prin intercalarea moleculelor de halogen în interfața joncțiunii.

Cursul tranziției de spin induse de transferul de sarcină demonstrat de complexul tetranuclear cu punțile de cianură $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{bpy}^*)_4(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}$ a fost reprodus prin calculele DFT ale energiilor într-un singur punct (energiilor unui sistem multielectronic sub acțiunea potențialului creat de aranjarea dată de atomi) pentru diferite valori ale spinului total al complexului într-un interval larg de temperaturi. O astfel de considerație a permis restabilirea tabloului transformării spinului în compusul examinat, precum și a ordinii de trecere a clusterilor tetranucleare de tipul A, A' și B existente în cristal din starea diamagnetică, care conține ioni metalici $1s\text{-Co}^{\text{III}}$ și $1s\text{-Fe}^{\text{II}}$, în cea paramagnetică care cuprinde numai ionii $1s\text{-Co}^{\text{II}}$ și $1s\text{-Fe}^{\text{III}}$. Determinarea spinului stării fundamentale a sistemului la o temperatură dată prin calcule DFT într-un singur punct și luarea în considerație că în majoritatea cazurilor anume această stare dă contribuția dominantă la proprietățile magnetice la o temperatură definită, se obține o posibilitate să interpreteze calitativ și cantitativ comportamentul magnetic al sistemului examinat într-un interval larg de temperaturi.

Perfect single crystals of the multiferroic compound $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ with substitution of Fe by Zn have been grown by the chemical transport reactions. The substitution allowed to change the magnetic ground state from the antiferromagnetic to ferrimagnetic. A new phenomena of magnetization reversal through the antiferromagnetic state was evidenced in the single crystalline samples with substitution $x=0.14$. This offers a new concept for magnetization and polarization control at the atomic level in spintronics devices.

The technological investigations on deposition of the 2D MoS_2 layers on the surface of MoSe_2 crystals as well as WS_2 layers on WSe_2 single crystals were carried out by the CVD (Chemical Vapour Deposition) method. It was found that for obtaining qualitative van der Waals heterostructures it is strictly necessary to adjust the vapour flow rates of transition metals (Mo, W) and chalcogen (S) separately. Optimal technological conditions for obtaining TMD (Transition metal dichalcogenide) single crystals were identified, which ensure the maximum concentration of halogen molecules embedded in the TMD crystal lattice. It was shown that the 9 peaks of the phonon band of the luminescence spectra of $\text{MoSe}_2:\text{I}_2$ crystals are formed by only 2 vibrational modes, with frequencies $\nu_{\text{ph1}}=144\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{ph2}}=190\text{ cm}^{-1}$, one of them (ν_{ph2}) belonging to the local mode induced by the iodine molecule, embedded in the layered structure of the host crystal. The fundamental possibilities of modifying the electronic properties of van der Waals heterojunctions by intercalation of halogen molecules into the junction interface were examined.

The course of the charge transfer induced spin transition demonstrated by the cyanide-bridged tetranuclear $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{bpy}^*)_4(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}$ complex has been followed by DFT calculations of the single point energies (energies associated to a multielectron system under the potential created by a given arrangement of atoms) for different total spin values of the complex in a wide temperature range. Such a consideration allowed to restore the picture of spin transformation in the titled compound as well as the order of passing of tetranuclear squares of the type of A, A' and B existing in the crystal from the diamagnetic state containing $1s\text{-Co}^{\text{III}}$ and $1s\text{-Fe}^{\text{II}}$ metal ions into the paramagnetic one comprising only $hs\text{-Co}^{\text{II}}$ and $1s\text{-Fe}^{\text{III}}$ ions. Determining of the ground state spin of the system at a given temperature through single-point DFT calculations and bearing in mind, that in most cases, namely, this state gives the dominant contribution to the magnetic properties at a definite temperature, one gets a possibility to interpret qualitatively and quantitatively the magnetic behavior of the system in a wide temperature range

Conducătorul de proiect

CULIC Leonid

Data: 03.01.2024

LȘ

