

## Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect perioada 2020-2023

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

**Cifrul proiectului: 20.80009.5007.19**

A fost elaborată tehnologia de creștere și obținute monocristale perfecte ale compușilor  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  dopate cu Ge cu structura spinel lacunară și ale compușilor multiferoici  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  și  $\text{Fe}_{1.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Mo}_3\text{O}_8$  cu structura hexagonală. Cercetările proprietăților structurale, termodinamice, dielectrice și magnetice efectuate în intervalul de temperaturi 2 - 400 K și câmpuri magnetice până la 5 T au depistat în aceste cristale tranziții structurale și magnetice. În compușii  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  și  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  a fost evidențiate tranzițiile magnetice respectiv la temperatura 32 și 52 K cu scăderea bruscă a susceptibilității, datorată formării stării de tip spin-singlet. În compusul  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  a fost evidențiată anizotropia substanțială a susceptibilității magnetice de-a lungul și perpendicular axei  $c$ . În compusul  $\text{Fe}_{1.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Mo}_3\text{O}_8$  a fost demonstrată schimbarea stării magnetice de bază de la antiferomagnetică la ferimagnetică. 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. 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 crescute monocristale stratificate de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție DMT dopate cu crom, vanadiu și intercalate cu molecule de halogen. A fost stabilit, că structura spectrelor de luminescență ale excitonilor legați de moleculele  $\text{Br}_2$ , adsorbite pe suprafața unui monostrat de  $\text{WS}_2$  diferă de cea a spectrelor excitonilor legați de moleculele, incorporate în interstițiul van der Waals al cristalelor. Prin calculele DFT, a fost identificată poziționarea spațială a halogenului adsorbit. Au fost cercetate spectrele de emisie a excitonilor legați în cristalele  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  și  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  în câmpuri magnetice intense și determinate g-factorul și structura fină a spectrului excitonic. Au fost stabilite condițiile tehnologice de obținere a cristalelor DMT, care asigură concentrația optimală a moleculelor de halogen încorporate în rețeaua cristalină a DMT. S-a demonstrat, că structura benzii fononice a spectrelor de luminescență a cristalelor  $\text{MoSe}_2:\text{I}_2$  este formată de 2 moduri vibraționale, unul din ele fiind modul local indus de molecula de iod. Au fost examinate posibilitățile fundamentale de modificare a proprietăților electronice ale heterojuncțiunilor van der Waals prin intercalarea moleculelor de halogen în interfața joncțiunii.

A fost efectuată modelarea teoretică a proprietăților magnetice și spectroscopice pentru un șir de sisteme moleculare care demonstrează tranziții de spin sub acțiunea stimulilor externi. În explicațiile calitative și cantitative oferite ale efectului crossoverului de spin în compușii  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{TCNQ})_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{MeOH}$  și  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{TCNQ})_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH}$  se ține cont că cooperativitatea în aceste cristale este asigurată de cuplajul cooperativ electron-deformațional și cel Jahn-Teller. Revelația mecanismelor responsabile pentru transferul electronului de tip metal-metal și ligand-metal în compușii  $\{[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{Meim})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\{[\text{TpFe}(\text{CN})_3]\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$  și  $[(\text{Cr}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth})(\mu\text{-dnhq}))(\text{PF}_6)_2\text{Cl}]$  și calculele DFT ale unor parametri microscopici ai modelului nou propus a permis reproducerea teoretică a caracteristicilor magnetice ale compușilor. Cursul tranziției de spin manifestat de complexul tetranuclear  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{bpy}^*)_4(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}$  a fost explicat prin calculele DFT ale energiilor într-un singur punct pentru diferite valori ale spinului total al complexului într-un interval larg de temperaturi.

The technology of the single-crystal growth was developed and the perfect single crystals of compounds  $\text{GaV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaV}_4\text{Se}_8$ ,  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ ,  $\text{AlV}_4\text{S}_8$ ,  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , and  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  doped with Ge with lacunar spinel structure and of multiferroics compounds  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , and  $\text{Fe}_{1.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Mo}_3\text{O}_8$  with hexagonal structure have been obtained. Investigation of their basic structural, thermodynamics, dielectric, and magnetic properties performed in the range of temperatures 2 - 400 K and magnetic fields up to 5 T revealed the structural and magnetic transitions. For  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$  and  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  the magnetic transitions, respectively at 32 K and 52 K were observed with a significant decrease in the susceptibility due to formation of the spin-singlet state. A substantial anisotropy of the magnetic susceptibility along and perpendicular to the c-axis was revealed in the multiferroics  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . In  $\text{Fe}_{1.86}\text{Zn}_{0.14}\text{Mo}_3\text{O}_8$  a change the magnetic ground state from the antiferromagnetic to ferromagnetic was demonstrated. A novel phenomena of magnetization reversal through the antiferromagnetic state was evidenced that offers a new way for magnetization and polarization control at the atomic level in spintronics devices. 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 physical phenomena in semiconductor and insulating materials with magnetic ordering and for the elaboration of spintronic devices on new principles with enhanced registration capacity.

Lamellar single crystals of Transition Metals Dichalcogenides (TMD -  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  and  $\text{WSe}_2$ ) doped with chromium and vanadium and intercalated by chlorine ( $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$ ) and iodine ( $\text{MoSe}_2:\text{I}_2$ ,  $\text{WSe}_2:\text{I}_2$ ) molecules were grown. It was established that the luminescence of the exciton bound to halogen adsorbed on the surface of a 2D monoatomic layer of  $\text{WS}_2$  exhibits a different spectral distribution than the luminescence of excitons bound to the same molecules incorporated in the van der Waals cavities of bulk  $\text{WS}_2$  samples. By performing theoretical DFT calculations, the peculiarities of the energy spectrum induced by halogen molecules on the surface of  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  monolayers were revealed and the spatial positioning of the adsorbed halogen was identified. The evolution of emission spectra of bound excitons in  $\text{WS}_2:\text{Br}_2$  and  $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$  crystals in intense magnetic fields (up to 30T) was investigated. Based on Zeeman data analysis, the g-factor and fine structure of the exciton spectrum were determined and the "dark" and "bright" states were identified.

Optimal technological conditions for obtaining TMD single crystals were established. This ensured the maximum concentration of halogen molecules incorporated in the TMD crystal lattice. It was shown, that the phonon band structure of the luminescence spectra of  $\text{MoSe}_2:\text{I}_2$  crystals consists of 2 vibrational modes, one of them ( $\nu_{\text{ph1}}=190 \text{ cm}^{-1}$ ) being 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.

Theoretical modeling of magnetic and spectroscopic properties has been performed for a number of molecular systems which demonstrate spin transitions under the action of external stimuli. The provided qualitative and quantitative explanation of the spin crossover effect in the  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{TCNQ})_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{MeOH}$  and  $[\text{Co}(\text{pyterpy})_2](\text{TCNQ})_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH}$  compounds takes into account that the cooperativity in these crystals is ensured by the cooperative electron-deformational and Jahn-Teller couplings. The revelation of the mechanisms responsible for the metal-metal and ligand-metal electron transfer in the compounds  $\{[\text{FeTp}(\text{CN})_3]_2\text{Co}(\text{Meim})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\{[(\text{Tp})\text{Fe}(\text{CN})_3]\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}\}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ,  $[(\text{Cr}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth})(\mu\text{-dhhbq}))](\text{PF}_6)_2\text{Cl}$  and the DFT calculations of some microscopic parameters of the newly proposed model allowed the theoretical reproduction of the magnetic characteristics of these compounds. The course of the spin transformation demonstrated by the tetranuclear complex  $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{bpy}^*)_4(\text{CN})_6(\text{tp}^*)_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CP} \cdot 8\text{BN}$  was followed by DFT calculations of the single point energies for different values of the total spin of the complex over the wide temperature range.