

REZUMAT

Proiectul 19.20.80009.5007.19. Noi materiale uni-, bi-, și tridimensionale cu proprietăți magnetice, optice și dielectrice dirijate pe baza materialelor de tranziție.

Institutul de Fizică Aplicată.

Conducătorul proiectului: Acad. Culiuc Leonid

A fost elaborată tehnologia de creștere și obținute monocristale perfecte ale compușilor GaNb₄S₈, și AlV₄S₈ cu structura spinel lacunară și a compusului Fe₂Mo₃O₈ cu structura hexagonală. Cercetările proprietăților structurale și magnetice de bază efectuate în regiunea temperaturilor 2 - 400 K și câmpurilor magnetice până la 5 T au depistat tranzițiile structurale și magnetice ale acestor cristale. Pentru GaNb₄S₈ a fost evidențiată tranziția magnetică la temperatura 32 K cu scăderea bruscă a susceptibilității, datorată posibilei formări a stării de tip spin-singlet. În compusul Fe₂Mo₃O₈ s-a găsit anizotropia substanțială a susceptibilității magnetice de-a lungul și perpendicular axei c. S-a stabilit diferența substanțială a momentului magnetic efectiv și a temperaturii Curie-Weiss pentru aceste două configurații, ceea ce demonstrează dominarea interacțiunilor antiferomagnetice în planurile ab „honeycomb” comparativ cu cele 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 obținute cristale masive, folii și filme bidimensionale 2D de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție de WS₂, MoS₂ și MoSe₂. A fost stabilit, că luminescența excitonilor legați de moleculele de halogen, adsorbite pe suprafața unui strat monoatomic 2D de WS₂ manifestă distribuție spectrală calitativ diferită de cea a luminescenței excitonilor legați de aceleași molecule biatomare, incorporate în interstițiul van der Waals al eșantioanelor de WS₂ masive (bulk). Prin efectuarea calculelor teoretice DFT, au fost stabilite particularitățile spectrului energetic, induse de moleculele halogenului de pe suprafața monostraturilor WS₂:Br₂, identificată poziționarea spațială a halogenului adsorbit și propus un model teoretic pentru descrierea proceselor de recombinare radiativă a excitonilor legați 2D. A fost cercetată evoluția spectrelor de emisie a excitonilor legați în cristalele de WS₂:Br₂ și MoS₂ Cl₂, I₂ în câmpuri magnetice intense (de până la 30T). În baza analizei datelor Zeeman a fost determinat g-factorul și stabilită structura fină a spectrului excitonic, fiind identificate stările ”întunecate”(dark) și cele ”luminoase” (bright).

A fost examinat cristalul ce conține clusterul Cr-ligand-Co heterometalic cu un electron neimperechiat pe ligand ca unitate structurală. Modelul elaborat descrie caracteristicile magnetice și de polarizabilitate ale acestui cristal luând în considerare faptul că electronul, care rezidă pe ligand, poate fi transferat la ionul de Co, transformând astfel ionul diamagnetic ls-CoIII în cel paramagnetic hs-CoII. Deoarece această transformare este însoțită de redistribuirea densității electronice și extinderea lungimii legăturilor Co-N, interacțiunea vibronică a ionului de Co cu vibrații total simetrice ale celei mai apropiate înconjurări și interacțiuni cooperative dipol-dipol și electron-deformațională, sunt de asemenea luate în considerare. . Interacțiunile de schimb între ionul CrIII și electronul localizat pe ligand, precum și în perechea CrIII-hs-CoII, sunt de asemenea incluse în considerare; parametrii acestor interacțiuni sunt estimați în cadrul metodei DFT. Bistabilitatea în caracteristicile magnetice și de polarizare este prezisă pentru anumite valori ale interacțiunilor intra- și

intercluster în cristalul examinat. În cadrul abordării dezvoltate este dată explicarea detaliată a proprietăților magnetice observabile ale cristalului $[\text{Cr}(\text{SS-cth})(\text{Co}(\text{RR-cth})(\mu\text{-dhhq}))](\text{PF}_6)_2\text{Cl}$.

Au fost obținute cristale masive, folii bidimensionale 2D și filme ultrasubțiri de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție de WS_2 , MoS_2 și MoSe_2 . A fost stabilit, că luminescența excitonilor legați de moleculele de halogen, adsorbite pe suprafața unui strat monoatomic 2D de WS_2 manifestă distribuție spectrală calitativ diferită de cea a luminescenței excitonilor legați de aceleași molecule biatomare, incorporate în interstițiul van der Waals al eșantioanelor de WS_2 masive (bulk). Prin efectuarea calculelor teoretice DFT, au fost relevate particularitățile spectrului energetic, induse de moleculele halogenului, localizate pe suprafața monostraturilor $\text{WS}_2:\text{Br}_2$, identificată poziționarea spațială a halogenului adsorbit și propus un model teoretic pentru descrierea proceselor de recombinare radiativă a excitonilor legați 2D. A fost cercetată evoluția spectrelor de emisie a excitonilor legați în cristalele de $\text{WS}_2:\text{Br}_2$ și $\text{MoS}_2 \text{ Cl}_2, \text{ I}_2$ în câmpuri magnetice intense (de până la 30T). În baza analizei datelor Zeeman a fost determinat g-factorul și stabilită structura fină a spectrului excitonic, fiind identificate stările "întunecate"(dark) și cele "luminoase" (bright).

Summary

The technology of the single-crystal growth was developed and perfect single crystals of GaNb_4S_8 and AlV_4S_8 compounds with lacunar spinel structure and of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ compound with hexagonal structure were obtained. Investigation of their basic structural 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 GaNb_4S_8 , the magnetic transition at 32 K was found with a significant decrease in the susceptibility due to the possible formation of the spin-singlet state. Substantial anisotropy of magnetic susceptibility along and perpendicular to the c-axis was revealed in $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. A substantial difference of the effective magnetic moment and the Curie-Weiss temperature for these two configurations was established that signify the dominance of the antiferromagnetic interactions in the „honeycomb” ab-planes compared to those along the c-axis. The obtained results allow to clarify the mechanisms of polar ordering and the multiferoic 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.

Bulk crystals, 2D flakes and ultra-thin films of transition metal dicalcogenides of WS_2 , MoS_2 and MoSe_2 were obtained. It was established that the luminescence of excitons bound to halogen molecules adsorbed on the surface of a 2D monoatomic layer of WS_2 shows a qualitatively different spectral distribution of the intensity than the luminescence of excitons bound to the same diatomic molecules, incorporated in the van der Waals gap of bulk WS_2 samples. By performing theoretical calculations using the DFT method, the features of the energy spectrum induced by halogen molecules located on the surface of $\text{WS}_2:\text{Br}_2$ monolayers were revealed, the spatial arrangement of the adsorbed halogen was identified, and a theoretical model was proposed for describing the processes of radiative recombination of 2D bound excitons. The evolution of the emission spectra of the bound excitons in the $\text{WS}_2:\text{Br}_2$ and $\text{MoS}_2:\text{Cl}_2, \text{ I}_2$ crystals in intense magnetic fields (up to 30T) was investigated. Based on the Zeeman data analysis, the g-factor was determined and the fine structure of the excitonic spectrum was established, being identified the “dark” and the “bright” states.

A crystal containing the heterometallic Cr-ligand-Co cluster with an unpaired electron on the ligand as a structural unit is examined. The developed model which describes the magnetic and polarizability characteristics of this crystal takes into account that the electron residing on the ligand can be transferred to the Co-ion, thus converting the diamagnetic ls-CoIII ion into the paramagnetic hs-CoII one. Since this

transformation is accompanied by electron density redistribution and elongation of the Co–N bond lengths, the vibronic interaction of the Co-ion with totally symmetric displacements of the nearest surroundings and cooperative dipole–dipole and electron-deformational interactions are accounted for as well. The exchange interactions between the CrIII ion and the electron localized on the ligand as well as in the CrIII-hs-CoII pair are also included in consideration; the parameters of these interactions are estimated within the framework of the DFT method. Bistability in the magnetic and polarization characteristics is predicted for certain strengths of intraand intercluster interactions in the crystal under study. Within the framework of the developed approach an explanation of the observed magnetic properties of the [Cr(SS-cth)(Co(RR-cth)(μ-dhbq))](PF₆)₂Cl crystal is given.