

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2021

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2021

RAPORT ANUAL

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

Conducătorul proiectului

Culiuc Leonid



Directorul organizației

Macovei Mihai



Consiliul științific/Senatul

(numele, prenumele)

(semnătura)



Chișinău 2021

1. Scopul etapei anuale conform proiectului depus la concurs

1. Elaborarea tehnologiilor de sintetizare și creștere a monocristalelor, caracterizarea structurală și magnetică a compușilor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 cu structura spinel lacunară și a compușului $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu structura hexagonală cu proprietăți multiferoice.
2. Elaborarea tehnologiilor de obținere a foliilor monoatomare și filmelor ultrasubțiri 2D de dihalcogenizi ai metalelor de tranziție (TX_2) și cercetarea a proprietăților optice ale acestora.
3. Elaborarea abordării teoretice pentru descrierea tranzițiilor de spin în cristale care conțin ca element structural clusterii trinucleari ai Fe(II) de diferită formă.

2. Obiectivele etapei anuale

1. Elaborarea tehnologiei de creștere a monocristalelor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.
2. Elaborarea tehnologiei de obținere a filmelor ultrasubțiri de TX_2 , efectuarea caracterizărilor acestor materiale 2D și studierea fenomenilor fizice relevante.
3. Modelarea tranzițiilor de spin în cristale cu clusterii trinucleari ai Fe(II) .

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Sintetizarea probelor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , și $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ policristaline. Creșterea monocristalelor prin metodele reacțiilor chimice de transport. Studiul structural prin difracția cu raze X. Spectroscopia dielectrică. Magnetometria SQUID. Determinarea parametrilor principali structurali, magnetici și dielectricsi.
2. Obținerea monostraturilor atomice 2D de TX_2 prin exfolierea cristalelor 3D crescute anterior. Caracterizarea foliilor obținute prin microscopia AFM, spectroscopia luminescentă și Raman. Asamblarea unei instalații de CVD pentru creșterea filmelor ultrasubțiri de TX_2 , identificarea parametrilor optimi tehnologici și caracterizarea spectroscopică a nanostraturilor depuse pe suport dielectricsi. Cercetarea proprietăților optice manifestate de aceste materiale 2D.
3. Deducerea Hamiltonianului cristalului care include clusterii trinucleari ai Fe^{II} de diferită formă ce interacționează; determinarea nivelelor energetice ale acestui sistem în aproximația câmpului molecular. Obținerea ecuației self-consistente pentru parametrii de ordine. Calculul parametrilor de ordine și susceptibilității magnetice în funcție de temperatură.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor etapei anuale

1. Obținerea policristalelor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , și $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin metoda sintetizării în stare solidă. Studiul structural folosind difracția cu raze X pentru determinarea compoziției fazice a cristalelor obținute. Determinarea simetriei și parametrilor rețelelor cristaline. Obținerea monocristalelor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , și $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin metoda reacțiilor chimice de transport. Cercetarea proprietăților magnetice ale materialelor prin magnetometria SQUID. Evidențierea tranzițiilor structurale și magnetice, determinarea parametrilor magnetici principali: momentului magnetic efectiv și temperaturii Curie-Weiss. Cercetările dielectrice ale materialelor în scopul determinării mecanismelor de relaxare dielectrică.

2. Asigurarea logistică a procedurii de exfoliere mecanică a monostraturilor atomice din cristale lamelare de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție (TX_2) WS_2 și MoSe_2 și depunerea/aranjarea lor pe suporturi dielectrice. Elaborarea și construirea unor cuptoare tehnologice modernizate pentru creșterea cristalelor de TX_2 masive (bulk) cu reproductibilitatea parametrilor sporită. Efectuarea caracterizărilor optice nedestructive ale probelor bidimensionale (2D, inclusiv foliilor/straturilor monoatomice) obținute. Elaborarea unui stand tehnologic de depunere a filmelor ultrasubțiri prin metoda CVD și caracterizarea acestora. Studiarea proceselor radiative induse de moleculele halogene încorporate pe suprafața straturilor monoatomice de WS_2 .

3. Pentru cristalul care conține ca element structural clusterii trinucleari liniari ai Fe(II) a fost dedus Hamiltonianul, care descrie interacțiunea ionului de fier cu vibrațiile moleculare și cristaline. În aproximația câmpului molecular au fost determinate nivelele energetice și funcțiile de undă corespunzătoare ale acestui sistem. Au fost calculate caracteristicile observabile, precum susceptibilitatea magnetică și popularea stării cu spin mare în funcție de temperatură și intensitatea interacțiilor intra- și intercluster. Rezultatele teoretice au fost comparate cu cele experimentale.

5. Rezultatele obținute (descriere narativă 3-5 pagini)

Prin metoda sintetizării în starea solidă au fost obținute policristalele unifazice de tip GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , și $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Omogenitatea cristalelor a fost confirmată prin difracția cu raze X. A fost efectuat studiul structural care a permis de a determina simetria structurilor cristaline ale acestor materiale și parametrii rețelelor cristaline. S-a găsit că compușii GaNb_4S_8 și AlV_4S_8 la temperatura camerei se cristalizează în structura de tip spinel lacunară cubică cu simetria $F43m$ și parametrii rețelei, respectiv 9.9671 și 9.6397 Å. Compusul $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ se cristalizează în structura hexagonală, grupul de simetrie $P6_3mc$ cu parametrii rețelei cristaline $a = b = 5.7656$ și $c = 10.041$ Å. Prin metoda reacțiilor chimice de transport au fost obținute monocristale perfecte ale compușilor GaNb_4S_8 , AlV_4S_8 , și $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Folosind magnetometria SQUID au fost cercetate proprietățile magnetice ale cristalelor obținute în regiunea temperaturilor 2 - 400 K și câmpuri magnetice până la 5 T. Investigațiile compusului AlV_4S_8 au depistat pentru regiunea 400 - 30 K independența de temperatură a susceptibilității magnetice, iar la temperaturi mai joase de 11 K a fost observată apariția ordonării feromagnetice. Pentru compusul GaNb_4S_8 a fost evidențiată tranziția magnetică la temperatura 32 K cu scăderea bruscă a susceptibilității datorită posibilei formări a stării de tip spin-singlet. În compusul $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ a fost stabilită ordonarea antiferomagnetică la temperaturi mai joase

de 60 K. S-a observat, că în vecinătatea temperaturii Néel, câmpul magnetic aplicat de-a lungul axei c suprimă ordonarea antiferomagnetică și induce starea ferimagnetică. A fost depistată anizotropia substanțială a susceptibilității magnetice măsurate de-a lungul și perpendicular axei c . Au fost determinați parametri magnetici, anume, momentul magnetic efectiv de $5.53 \mu_B/\text{Fe}$ pentru câmpul magnetic paralel axei c și de $5.22 \mu_B/\text{Fe}$ pentru câmpul magnetic perpendicular axei c . Temperatura Curie-Weiss respectivă are valori de -28.5 K și -94.6 K pentru aceste două configurații diferite, ceea ce indică dominarea interacțiunilor antiferomagnetice în planurile ab „honeycomb” comparativ cu cele de-a lungul axei c . Au fost efectuate cercetările dielectrice ale compusului GaNb_4S_8 , care au evidențiat relaxarea substanțială dielectrică și anomalia constantei dielectrice la temperatura de tranziție 32 K legată de tranziția structurală de la simetria cubică la cea tetragonală în cristalele date.

2. Realizarea etapei anului curent a implicat continuarea unui șir de activități tehnice și logistice spre a asigura capacități tehnologice adecvate pentru obținerea atât a seturilor de cristale lamelare masive de dicalcogenuri ale metalelor de tranziție (TX_2), cât și a eșantioanelor 2D, obținute prin exfolierea micromecanică a cristalelor TX_2 , sau prin depunerea chimică în fază de vapori (metoda CVD - Chemical Vapor Deposition). În acest context: au fost elaborate și construite 2 cuptoare tehnologice bizonale noi, cu izolare termică sporită (asigurată prin folosirea materialelor termoizolatoare avansate), dotate cu sisteme electronice de reglare precisă a temperaturii dirijate de calculator; au fost organizate condiții de laborator, indispensabile pentru exfolierea nanostraturilor cristaline de TX_2 folosind bandă adezivă specială, prin manipulări fine, efectuate sub microscop; a fost asamblat un stand tehnologic de CVD a straturilor MoS_2 2D, care au permis obținerea filmelor ultrasubțiri ”insulare” în formă triunghiulară cu latura de până la $40 \mu\text{m}$, ceea ce însă reprezintă valori insuficiente și solicită o ameliorare calitativă a factorilor tehnologici; a fost perfecționată instalația experimentală de spectroscopie luminescentă, dotând-o cu opțiunea de baleiaj a suprafețelor eșantioanelor cu dimensiuni submilimetrice cu o rezoluție spațială de circa 10 micrometri , ceea ce a asigurat posibilitatea depistării și caracterizării foliilor 2D cu grosimi monoatomare.

A fost stabilit, că luminescența excitonilor legați de moleculele de halogen, adsorbite pe suprafața unui strat monoatomar 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 stabilite particularitățile spectrului energetic, induse de moleculele halogenului de 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). Rezultatele complexe ale investigațiilor efectuate (experimentale și teoretice) sunt în curs de a fi publicate în reviste internaționale cu factor de impact.

3. A fost propusă o abordare teoretică microscopică pentru descrierea crossoverului de spin în cristalul care conține ca element structural clusterii trinucleari liniari ai Fe(II) . Principiul de bază al abordării dezvoltate este presupunerea că liganzii ionilor de Fe participă atât la vibrațiile moleculare, cât și la cele cristaline. Cuplajul fiecărui ion de Fe(II) cu ambele vibrații menționate dă naștere

interacțiunii cooperative între toți ionii de Fe în cristal. Abordarea propusă permite examinarea clusterelor cu origini diferite ale interacțiunilor intracluster. Aceste interacțiuni duc la particularități interesante în caracteristicile magnetice ale clusterului trinuclear care nu pot fi observate în cristalele moleculare mononucleare. A fost demonstrat că interacțiunile intracluster între ionii cu crossoverul de spin în sistemele menționate pot fi descrise cu ajutorul a doi parametri. A fost elucidată influența acestor parametri asupra tipului de tranziție de spin în clusterii liniari trinucleari de Fe(II). S-a demonstrat că la definite valori ale acestor parametri se poate observa o tranziție de spin în două trepte. În cadrul abordării dezvoltate, a fost descrisă tranziția de spin observată în complexul $[\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6]$. Au fost reproduse caracteristicile principale ale fenomenului crossoverului de spin în acest sistem.

A fost elaborat modelul theoretic pentru descrierea tranziției de spin induse de transferul de sarcină într-un cristal care conține ca element structural clusterii binucleari Co-Fe cu punte de cianură. Modelul ține cont de stările electronice care provin din două configurații ale clusterului active în tranziție de spin și anume din cea fundamentală $ls\text{-Co}^{\text{III}}\text{-}ls\text{-Fe}^{\text{II}}$ și cea excitată $hs\text{-Co}^{\text{II}}\text{-}ls\text{-Fe}^{\text{III}}$. Interacțiunea cooperativă care provine din cuplajul vibrațiilor cristaline acustice cu cele moleculare care descriu mișcarea celor mai apropiați liganzi din jurul ionilor metalici este considerată responsabilă pentru transformarea de spin. Problema clusterelor care interacționează este rezolvată în cadrul aproximării câmpului mediu. Rolul parametrilor de ordine este îndeplinit de valorile medii ale produselor matricelor electronice și coordonatelor vibrațiilor moleculare în configurațiile fundamentală și excitată ale clusterului. Modelul dezvoltat oferă o descriere destul de rezonabilă a caracteristicilor magnetice ale complexului $[\{(\text{Tp})\text{Fe}(\text{CN})_3\}\{\text{Co}(\text{PY5Me}_2)\}](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{DMF}$. Au fost elucidați factorii care controlează transferul electronic în acest complex.

A fost investigată anizotropia magnetică a complexilor $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]$. Modificarea structurală a liganzilor cei mai apropiați din jurul ionului de Co este modelată de variațiile unghiurilor NCoN și ClCoCl , de rotația liganzilor de clorură în raport cu alte grupuri de liganzi, precum și de puterea liganzilor N-donatori. A fost studiată dependența parametrilor despicerii nivelilor de spin în câmpul magnetic extern nul de această modificare. Au fost relevate regiunile cu semne diferite ale parametrului axial al despicerii nivelilor de spin în câmpul magnetic extern nul și direcții diferite ale axei de anizotropie corespunzătoare. A fost stabilită corelația magneto-structurală. Rezultatele cercetării sunt în acord cu datele experimentale pentru acest tip de complecși cunoscuți din literatură. A fost elaborat modelul pentru descrierea transformării valent tautomerice într-un cristal, care conține ca element structural complecșii trinucleari configurații electronice ale cărora în fazele de temperatură joasă și înaltă sunt $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{3-}\text{-}ls\text{-Co}^{3+}$ și $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{2-}\text{-}hs\text{-Co}^{2+}$, respectiv. În considerare sunt incluse toate stările complexului care provin din aceste configurații. Tranziția între aceste două configurații este însoțită de transfer electronic, care duce la redistribuirea densității electronice, precum și de deformarea spațiului intermolecular datorită tranziției ionului de cobalt din starea $ls\text{-Co}^{3+}$ la starea $hs\text{-Co}^{2+}$. De aceea, în model sunt luate în considerație interacțiunile cooperative dipol-dipol și electron-deformațională. De asemenea, modelul ține cont de interacțiunea de schimb antiferomagnetic între ligandul dhsq^{3-} , care poartă un electron, și ionul de spin Cr^{3+} , cuplajul feromagnetic în perechea $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{2-}\text{-}hs\text{-Co}^{2+}$, precum și interacțiunea ionului Co cu moda total simetrică a celei mai apropiate înconjurări, care produce un efect de localizare puternic și

contribuie în principal la modificarea lungimilor legăturilor cobalt-ligand. Parametrul de interacțiune de schimb în perechea $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{3-}$ este determinat cu ajutorul calculelor DFT ale energiilor într-un singur punct corespunzătoare spinilor $S=1,2$ ale acestei perechi, precum și prin formalismul „broken symmetry” și calculele CASSCF. Ambele tipuri de calcule arată că cuplajul de schimb metal-ligand în această pereche este de tip antiferomagnetic și dau valori relativ apropiate. Calcule similare efectuate pentru perechea $\text{Cr}^{3+}\text{-hs-Co}^{2+}$ conectată prin ligandul diamagnetic dhsq^{2-} au confirmat interacțiunea de schimb feromagnetic între ionii metalici. A fost arătat că cuplajul vibronic cu vibrații total simetrice ale celei mai apropiate înconjurări a ionului de cobalt conduce la redeterminarea fantei energetice dintre configurațiile I și III. TCu ajutorul calculelor DFT s-a demonstrat că momentele dipolare în diferite stări de spin care provin din configurațiile $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{3-}\text{-ls-Co}^{3+}$ și $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{2-}\text{-hs-Co}^{2+}$ au predominant direcția de la ionul Co la ionul Cr. A fost elucidat rolul interacțiunilor cooperative și, anume, al celor electron-deformaționale și dipol-dipol. De asemenea, a fost demonstrat că ambele interacțiuni facilitează tranziția de la faza de temperatură joasă $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{3-}\text{-Co}^{3+}$ la cea de temperatură ridicată $\text{Cr}^{3+}\text{-dhsq}^{2-}\text{-Co}^{2+}$. În cadrul modelului propus se obține un acord destul de bun între valorile calculate și experimentale ale momentului magnetic efectiv pentru compusul $[\text{CrCo}](\text{PF}_6)_3$. De asemenea a fost examinat un sistem model care conține inițial un ion Cr^{3+} și un ion diamagnetic Co^{3+} legați prin un ligand cu un electron neimperechiat, care poate fi transferat la ionul Co cu creșterea temperaturii, promovând astfel o tranziție de spin. Examinând acest sistem model s-a evidențiat că concurența dintre cuplajul de schimb intracluster și interacțiunile cooperative menționate mai sus poate duce la diferite tipuri de tranziții de spin și anume, la cele graduale și abrupte, precum și la cele însoțite de o buclă de histerezis. Ultime tranziții prezintă o condiție prealabilă necesară pentru aplicațiile practice. Mai mult, lățimea acestei bucle și temperatura tranziției sunt guvernate de parametri interni ai clusterului în sine, precum și de mărirea interacțiunilor intercluster.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații

1. **Tsurkan, V.;** Krug von Nidda, H.-A.; Deisenhofer, J.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states. *Phys Rep.* 2021, **926**, 1—86. Doi:[10.1016/j.physrep.2021.04.002](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.04.002) (IF: 25,600).
2. Ghara, S.; Geirhos, K.; Kuerten, L.; Lunkenheimer, P.; **Tsurkan, V.;** Fiebig, M.; Kézsmárki, I. Giant conductivity of mobile non-oxide domain walls. *Nat Commun.* 2021, **12**, 3975-1—3975-8. Doi: [10.1038/s41467-021-24160-2](https://doi.org/10.1038/s41467-021-24160-2) (IF: 12,121).
3. Yim, Ch.M.; Panja, S.N.; Trainer, Ch.; Topping, C.; Heil, Ch.; Gibbs, A.S.; Magdysyuk, O.V.; **Tsurkan, V.;** Loidl, A.; Rost, A.W.; Wahl, P. Strain-Stabilized (π, π) Order at the Surface of Fe_{1+x}Te . *Nano Lett.* 2021, **21(7)**, 2786—2792. Doi:[10.1021/acs.nanolett.0c04821](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04821) (IF: 11,238).
4. Trainer, C.; Yim, C.M.; Heil, C.; Farrar, L.S.; **Tsurkan, V.;** Loidl, A.; Wahl, P. Probing magnetic exchange interactions with helium. *Phys Rev Lett.* 2021, **127(16)**, 166803. Doi: [10.1103/PhysRevLett.127.166803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.166803) (IF: 9,161).
5. Geirhos, K.; Langmann, J.; **Prodan, L.;** Tsirlin, A.A.; Missiul, A.; Eickerling, G.; Jesche, A.; **Tsurkan, V.;** Lunkenheimer, P.; Scherer, W.; Kézsmárki, I. Cooperative Cluster Jahn-Teller Effect as a Possible Route to Antiferroelectricity. *Phys Rev Lett.* 2021, **126(18)**, 187601. Doi: [10.1103/PhysRevLett.126.187601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.187601) (IF: 8,385).

6. Reschke, S.; Farkas, D. G.; Strinic, A.; Ghara, S.; Kaur, G.; Zaharko, O.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Szaller, D.; Bordacs, S.; Deisenhofer, J.; and 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*, accepted (IF 6.562).
7. Y. Wang, S. Rahman, E. Sun, C. Knill, D. Zhang, L. Wang, **V. Tsurkan**, and I. Kézsmárki, From semiconducting to metallic: Jahn-Teller-induced phase transformation in skyrmion host GaV_4S_8 . *J. Phys. Chem. C*. 2021 **125**, 5771–5780. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10527> (IF 4.126).
8. **Prodan, L.**; Yasin, S.; Jesche, A.; Deisenhofer, J.; Krug von Nidda, H.-A.; Mayr, F.; Zherlitsyn, S.; Wosnitza, J.; Loidl, A.; **Tsurkan, V.** Unusual field-induced spin reorientation in FeCr_2S_4 : Field tuning of the Jahn-Teller state. *Phys Rev B*. 2021, **104(2)**, L020410. Doi: [10.1103/PhysRevB.104.L020410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L020410) (IF: 4,036).
9. Sumalan, R.; Halip, L.; Maffei, M.; Croitor, L.; **Siminel, A.V.**; Radulov, I.; Sumalan, R.M.; Crisan, M.E. Bioprospecting Fluorescent Plant Growth Regulators from Arabidopsis to Vegetable Crops. *Int J Mol Sci*. 2021, **22(6)**, 2797-1—2797-16. Doi: [10.3390/ijms22062797](https://doi.org/10.3390/ijms22062797) (IF: 4,556).
10. **Klokishner, S.**; **Reu, O.**; **Roman, M.** Valence Tautomeric Transformation in the [CrCo] Compound: Exploration of Cooperative Interactions. *Phys Chem Chem Phys*. 2021, **23(38)**, 21714—21728. Doi: [10.1039/D1CP03209G](https://doi.org/10.1039/D1CP03209G) (IF: 3,676).
11. Yamamoto, Sh.; Suwa, H.; Kihara, T.; Nomura, T.; Kotani, Y.; Nakamura, T.; Skourski, Y.; Zherlitsyn, S.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Nojiri, H.; Loidl, A.; Wosnitza, J. Element-specific field-induced spin reorientation and tetracritical point in MnCr_2S_4 . *Phys Rev B*. 2021, **103(2)**, L020408. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.L020408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L020408) (IF: 3,575).
12. Bachus, S.; Kaib, D.A.S.; Jesche, A.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Winter, S.M.; Tsirlin, A.A.; Valentí, R.; Gegenwart, P. Angle-dependent thermodynamics of $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Phys Rev B*. 2021, **103(5)**, 0544404. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.054440](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.054440) (IF: 3,575).
13. Trainer, C.; Songvilay, M.; Qureshi, N.; Stunault, A.; Yim, C.M.; Rodriguez, E.E.; Heil, C.; **Tsurkan, V.**; Green, M.A.; Loidl, A.; Wahl, P.; Stock, C. Magnetic surface reconstruction in the van der Waals antiferromagnet Fe_{1+x}Te . *Phys Rev B*. 2021, **103(2)**, 024406. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.024406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.024406) (IF: 3,575).
14. Nevinskas, I.; Norkus, R.; GeiÅ³/utis, **A.**; **Kulyuk, L.**; **Miku, A.**; Sushkevich, K.; Krotkus, A. Terahertz pulse emission from photoexcited bulk crystals of transition metal dichalcogenides. *J Phys D Appl Phys*. 2021, **54(11)**, 115105. Doi: [10.1088/1361-6463/abcc26](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abcc26) (IF: 3,169).
15. Avdizhiyan, A.Y.; Lavrov, S.D.; Abdullaev, D.A.; Shestakova, A.P.; **Kulyuk, L.L.**; Mishina, E.D. Tunable spectral properties of photodetectors based on quaternary transition metal dichalcogenide alloys $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{Se}_2\text{S}_{2(1-y)}$. *IEEE Sens J*. 2021, **21(1)**, 325—330. Doi [10.1109/JSEN.2020.3012876](https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3012876) (IF: 3,073).
16. He, G.; Peis, L.; Stumberger, R.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Unglert, N.; Chioncel, L.; Kézsmárki, I.; Hackl, R. Phonon anomalies associated with spin reorientation in the Kagome ferromagnet Fe_3Sn_2 . *Phys. Status Solidi B*. 2021, 2100169. Doi: [10.1002/pssb.202100169](https://doi.org/10.1002/pssb.202100169) (IF 2.821).
17. Loidl, A.; Lunkenheimer, P.; **Tsurkan, V.** On the proximate Kitaev quantum-spin liquid $\alpha\text{-RuCl}_3$: thermodynamics, excitations and continua. *J Phys-Condens Mat*. 2021, **33(44)**, 443004-1—443004-23. Doi: [10.1088/1361-648X/ac1bcf](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac1bcf) (IF: 2,333).
18. **Klokishner, S.**; **Ostrovsky, S.** Modeling of electron transfer phenomenon in the dinuclear $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}\}$ complexes. *J Appl Phys*. 2021, **129(11)**, 113901-1—113901-10. Doi: [10.1063/5.0041952](https://doi.org/10.1063/5.0041952) (IF: 2,286).

19. **Ostrovsky, S.** Magnetostructural study of four-coordinated Co(II) complexes with mixed ligand surrounding. *Polyhedron*. 2021, **194**, 114936-1—114936-6. Doi: 10.1016/j.poly.2020.114936 (IF: 2,343).
20. Fanfarillo, L.; Kopic, D.; Sterzi, A.; Manzoni, G.; Crepaldi, A.; Payne, D.T.; Bronsch, W.; **Tsurkan, V.**; **Croitori, D.**; Deisenhofer, J.; Parmigiani, F.; Capone, M.; Cilento, F. Photoinduced long-lived state in FeSe_{0.4}Te_{0.6}. *J Electron Spectros Relat Phenom*. 2021, **250**, 147090-1—147090-7. Doi: 10.1016/j.elspec.2021.147090 (IF: 1,468).
21. Nomura, T.; Hauspurg, A.; Gorbunov, D.I.; Miyata, A.; Schulze, E.; Zvyagin, S.A.; **Tsurkan, V.**; Matsuda, Y.H.; Kohama, Y.; Zherlitsyn, S. Ultrasound measurement technique for the single-turn-coil magnets. *Rev Sci Instrum*. 2021, **92(6)**, 063902-1—63902. Doi: 10.1063/5.0045209 (IF: 1,480).
22. **Nazarov, M.** Artificial Luminescence from the Coral Surface: Study of a SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺-Based Phosphor. *J Surf Invest*. 2021, **15(5)**, 1102—1108. Doi: 10.1134/S1027451021050360. (IF: 0,58).
23. **Klokishner, S.I.**; **Reu, O.S.**; **Roman, M.A.** Switching of Magnetic and Polarizability Characteristics of Dinuclear [CrCo] Complexes via Intramolecular Electron Transfer. The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.82.
24. **Ostrovsky, S.M.**; **Klokishner, S.I.** Electron Transfer Phenomenon in the Dinuclear {Fe(μ -CN)Co} Complex: Interaction of Molecular Modes with Phonons. The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.83.
25. **Klokishner, S.I.**; **Reu, O.S.** Spin Crossover in Trinuclear and Protonated Tetranuclear Iron(II) Complexes: DFT Modelling , The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.84
26. **Klokishner, S.I.**; **Ostrovsky, S.M.**, Temperature Induced Spin Transition in Co(II) Complex, The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.85.

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

Investigarea proprietăților fundamentale ale compușilor GaNb₄S₈ și AlV₄S₈, cu structura spinel lacunară și Fe₂Mo₃O₈ cu structura hexagonală, a permis de a evidenția mecanismele de ordonare polară și proprietățile multiferoice importante atât pentru descrierea teoretică a fenomenelor fizice în materiale semiconductoare și izolatoare 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 crossoverului de spin în cristalele ce conțin clusteri de fier trinucleari 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 ce sunt însoțite de o buclă de histerezis în intervalul temperaturilor ambiante – o condiție necesară pentru implementări practice.

8. Infrastructura de cercetare utilizată în cadrul proiectului

Instalații tehnologice de sintetizare și creștere a monocristalelor, precum și obținerea filmelor ultrasubțiri prin metoda CVD. Instalații experimentale pentru cercetarea proprietăților de magnetotransport. în intervalul de temperaturi 10-300K. Instalații experimentale pentru cercetarea efectelor galvanomagnetice cu achiziția datelor la calculator. Două 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 μm , dotate cu lasere care operează în regim staționar și pulsant. Microscopie optice, instalații cu raze X pentru determinarea structurii cristaline și compoziției chimice ale materialelor studiate.

9. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

Universitatea de Stat din Moldova.

10. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

Colaborare cu Centrul de Corelații Electronice și Magnetism al Universității din Augsburg, Germania,

Experimentelle Physik 2, Technische Universität Dortmund, Germania.

Laboratorul de Câmpuri puternice ale Centrului Helmholtz, Dresden-Rossendorf, Germania.

School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, Fife KY16 9SS, U.K.

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Fritz Haber Institute, Max Planck Society, Berlin, Germany

University of Bern, Bern, Switzerland

Centre de Recherche Paul Pascal CNRS , Université de Bordeaux, France

11. Dificultățile în realizarea proiectului

Impactul negativ al reducerii cu circa 30%, din start, a finanțării proiectelor instituționale, demarate în 2020 persistă pe parcursul întregii perioade a derulării proiectului, întrucât, în cea mai mare parte, această reducere a fost efectuată din contul mijloacelor preconizate pentru achiziția materialelor și a unor dispozitive indispensabile pentru asigurarea lucrărilor experimentale (de exemplu, fluxmetrelor de gaze, fără care funcționarea normală instalației de CVD este imposibilă).

Realizarea lucrărilor experimentale ale echipei a fost grav afectată de pandemia COVID, întrucât activitatea în laboratoare NU poate fi desfășurată ”la distanță” (este un nonsens!).

Din cauza finanțării absolut insuficiente a sectorului de *R & D*, a remunerării mai mult ca modeste a cercetătorilor științifici (în primul rând celor din domeniul fizicii, dar și din alte domenii ale științelor reale), precum și a lipsei de perspectivă de dezvoltare sustenabilă în viitor, cariera

științifică în RM nu este considerată drept una relevantă, ceea ce duce la diminuarea dramatică, din an în an, a numărului de tineri angajați la instituțiile de cercetare. Motivația puținilor tineri dotați, care mai ajung în cercetare, ține de posibilitatea de a acumula potențial științific (inclusiv - susținerea doctoratului), care, în final, facilitează exodul din țară, sau din sistemul *R & D*. (Această ”dificultate”, de fapt, domină întreg sistemul de cercetare-dezvoltare din RM)

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) reale.

➤ Manifestări științifice internaționale (în străinătate)

N. Siminel, S. Aazou, M. Guc, A. Micu, A. Siminel, Z. Sekkat, L. Kulyuk. Physics Conference TIM-20-21, organized by the West University of Timisoara, 11-13 November, 2021 (www.timconference.uvt.ro) România; tip de prezentare – invitat (<https://timconference.uvt.ro/upload/program/CMP - Program TIM20-21.pdf>).

Titlul comunicării: Bound excitons radiative recombination and Raman scattering in layered MoSe₂ crystals intercalated with I₂ molecules.

➤ Manifestări științifice internaționale (în Republica Moldova)

Klokishner ,S., prof. dr.hab., Reu ,O. dr., Xuan Li, dr, Yuanqing Wang, dr., Schlögl, R., prof. dr.hab., Trunschke A., dr. ECCO-2021, The 11th International Conference on Electronics, Communications and Computing, 21-22 October, 2021, Chisinau, Republic of Moldova, Technical University of Moldova in cooperation with the Academy of Sciences of Moldova, Information Society Development Institute and Information Technology and Cyber Security Service, tip de prezentare-oral.

Titlul Comunicării: Experimental and Computational Study of the Apparent Absorption Spectra of Nanostructured Manganese Tungstate Catalysts

13. Aprecierea și recunoașterea rezultatelor obținute **în proiect** (premiu, medalii, titluri, alte aprecieri).

1. Dr. hab. S. Ostrovschi , Premiul Academiei de Științe a Moldovei pentru rezultate științifice valoroase obținute în anii 2019–2020 în domeniul fizică „Vsevolod Moscalenco” pentru ciclul de lucrări „Studiul proceselor ce guvernează comportamentul compușilor care conțin ioni de Co, ce pot fi utilizați în electronica moleculară”.

2. Prof., dr. hab. S. Clochisner, Diploma de onoare a Guvernului Republicii Moldova pentru activitate produgioasă și contribuție substanțială la dezvoltarea științei, promovarea rezultatelor remarcabile în domeniul cercetării și inovării, precum și cu prilejul Zilei Internaționale a Femeilor și Fetelor din domeniul Științei.

3.

Valence tautomeric transformation in the [CrCo] compound: exploration of cooperative Interactions
Sophia Klokishner*, Oleg Reu and Marianna Roman
E-mail: klokishner@yahoo.com
Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 21714-21728.
DOI: 10.1039/d1cp03209g

Selected for and featured in:
**2021 PCCP
HOT Articles**

Visit the collection
rsc.li/pccp-hot21



PCCP

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

14. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media

- Emisiuni radio/TV de popularizare a științei
- Articole de popularizare a științei

prof. dr hab Clochisner Sofia , Interviu revistei "Univers pedagogic", N 10(752), 11 martie 2021, titlul articolului "Am știut cu certitudine că vreau să fiu cercetătoare"

15. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2021 de membrii echipei proiectului

16. Materializarea rezultatelor obținute în proiect

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 2021

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

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.

Prof. Clochisner Sofia, membru Comisiei de Experți în matematică, știința informației și științe fizice a ANACEC.

- Redactor / membru al colegiilor de redacție al revistelor naționale / internaționale

18. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect

A fost elaborată tehnologia de creștere și obținute monocristale perfecte ale compușilor GaNb_4S_8 , și AlV_4S_8 cu structura spinel lacunară și a compusului $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 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 GaNb_4S_8 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 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 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 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 eşantioanelor de WS_2 masive (bulk). Prin efectuarea calculelor teoretice DFT, au fost stabilite particularitățile spectrului energetic, induse de moleculele halogenului de 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 MoS_2 Cl_2 , 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).

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 $ls\text{-Co}^{\text{III}}$ în cel paramagnetic $hs\text{-Co}^{\text{II}}$. 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 Cr^{III} și electronul localizat pe ligand, precum și în perechea Cr^{III}-hs-Co^{II}, 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 [Cr(SS-cth)(Co(RR-cth)(μ-dhbq))](PF₆)₂Cl.

Au fost obținute cristale masive, folii bidimensionale 2D și filme ultrasubțiri 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 relevate particularitățile spectrului energetic, induse de moleculele halogenului, localizate 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).

English. The technology of the single-crystal growth was developed and perfect single crystals of GaNb₄S₈ and AlV₄S₈ compounds with lacunar spinel structure and of Fe₂Mo₃O₈ 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 GaNb₄S₈, 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 Fe₂Mo₃O₈. 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 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.

Bulk crystals, 2D flakes and ultra-thin films of transition metal dicalcogenides of WS₂, MoS₂ and MoSe₂ were obtained. It was established that the luminescence of excitons bound to halogen molecules adsorbed on the surface of a 2D monoatomic

layer of WS₂ 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 WS₂ samples. By performing theoretical calculations using the DFT method, the features of the energy spectrum induced by halogen molecules located on the surface of WS₂:Br₂ 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 WS₂:Br₂ and MoS₂:Cl₂, I₂ 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-Co^{III} ion into the paramagnetic hs-Co^{II} 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 Cr^{III} ion and the electron localized on the ligand as well as in the Cr^{III}-hs-Co^{II} 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.

19. Recomandări, propuneri

Conducătorul de proiect _____ / (Leonid Culiuc)

Data: 15 Noiembrie 2021

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. **Tsurkan, V.**; Krug von Nidda, H.-A.; Deisenhofer, J.; Lunkenheimer, P.; Loidl, A. On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states. *Phys Rep.* 2021, **926**, 1—86. Doi: [10.1016/j.physrep.2021.04.002](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.04.002) (IF: 25,600).
2. Ghara, S.; Geirhos, K.; Kuerten, L.; Lunkenheimer, P.; **Tsurkan, V.**; Fiebig, M.; Kézsmárki, I. Giant conductivity of mobile non-oxide domain walls. *Nat Commun.* 2021, **12**, 3975-1—3975-8. Doi: [10.1038/s41467-021-24160-2](https://doi.org/10.1038/s41467-021-24160-2) (IF: 12,121).
3. Yim, Ch.M.; Panja, S.N.; Trainer, Ch.; Topping, C.; Heil, Ch.; Gibbs, A.S.; Magdysyuk, O.V.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Rost, A.W.; Wahl, P. Strain-Stabilized (π , π) Order at the Surface of Fe_{1+x}Te . *Nano Lett.* 2021, **21(7)**, 2786—2792. Doi: [10.1021/acs.nanolett.0c04821](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04821) (IF: 11,238).
4. Trainer, C.; Yim, C.M.; Heil, C.; Farrar, L.S.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Wahl, P. Probing magnetic exchange interactions with helium. *Phys Rev Lett.* 2021, **127(16)**, 166803. Doi: [10.1103/PhysRevLett.127.166803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.166803) (IF: 9,161).
5. Geirhos, K.; Langmann, J.; **Prodan, L.**; Tsirlin, A.A.; Missiul, A.; Eickerling, G.; Jesche, A.; **Tsurkan, V.**; Lunkenheimer, P.; Scherer, W.; Kézsmárki, I. Cooperative Cluster Jahn-Teller Effect as a Possible Route to Antiferroelectricity. *Phys Rev Lett.* 2021, **126(18)**, 187601. Doi: [10.1103/PhysRevLett.126.187601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.126.187601) (IF: 8,385).
6. Reschke, S.; Farkas, D. G.; Strinic, A.; Ghara, S.; Kaur, G.; Zaharko, O.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Szaller, D.; Bordacs, S.; Deisenhofer, J.; and 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*, accepted (IF 6.562).
7. Y. Wang, S. Rahman, E. Sun, C. Knill, D. Zhang, L. Wang, **V. Tsurkan**, and I. Kézsmárki, From semiconducting to metallic: Jahn-Teller-induced phase transformation in skyrmion host GaV_4S_8 . *J. Phys. Chem. C.* 2021 **125**, 5771—5780. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10527> (IF 4.126).
8. **Prodan, L.**; Yasin, S.; Jesche, A.; Deisenhofer, J.; Krug von Nidda, H.-A.; Mayr, F.; Zherlitsyn, S.; Wosnitza, J.; Loidl, A.; **Tsurkan, V.** Unusual field-induced spin reorientation in FeCr_2S_4 : Field tuning of the Jahn-Teller state. *Phys Rev B.* 2021, **104(2)**, L020410. Doi: [10.1103/PhysRevB.104.L020410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L020410) (IF: 4,036).
9. Sumalan, R.; Halip, L.; Maffei, M.; Croitor, L.; **Siminel, A.V.**; Radulov, I.; Sumalan, R.M.; Crisan, M.E. Bioprospecting Fluorescent Plant Growth Regulators from Arabidopsis to Vegetable Crops. *Int J Mol Sci.* 2021, **22(6)**, 2797-1—2797-16. Doi: [10.3390/ijms22062797](https://doi.org/10.3390/ijms22062797) (IF: 4,556).
- Klokishner, S.**; **Reu, O.**; **Roman, M.** Valence Tautomeric Transformation in the [CrCo] Compound: Exploration of Cooperative Interactions. *Phys Chem Chem Phys.* 2021, **23(38)**, 21714—21728. Doi: [10.1039/D1CP03209G](https://doi.org/10.1039/D1CP03209G) (IF: 3,676).
10. Melnic, E.; Kravtsov, V.Ch.; Lucenti, E.; Cariati, E.; Forni, A.; **Siminel, N.**; Fonari, M.S. Regulation of $\pi \cdots \pi$ stacking interactions between triimidazole luminophores and

- comprehensive emission quenching by coordination to Cu(II). *New J Chem.* 2021, **45(20)**, 9040—9052. Doi: [10.1039/d1nj00909e](https://doi.org/10.1039/d1nj00909e) (IF: 3,288).
11. Yamamoto, Sh.; Suwa, H.; Kihara, T.; Nomura, T.; Kotani, Y.; Nakamura, T.; Skourski, Y.; Zherlitsyn, S.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Nojiri, H.; Loidl, A.; Wosnitza, J. Element-specific field-induced spin reorientation and tetracritical point in MnCr_2S_4 . *Phys Rev B.* 2021, **103(2)**, L020408. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.L020408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L020408) (IF: 3,575).
 12. Bachus, S.; Kaib, D.A.S.; Jesche, A.; **Tsurkan, V.**; Loidl, A.; Winter, S.M.; Tsirlin, A.A.; Valentí, R.; Gegenwart, P. Angle-dependent thermodynamics of $\alpha\text{-RuCl}_3$. *Phys Rev B.* 2021, **103(5)**, 0544404. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.054440](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.054440) (IF: 3,575).
 13. Trainer, C.; Songvilay, M.; Qureshi, N.; Stunault, A.; Yim, C.M.; Rodriguez, E.E.; Heil, C.; **Tsurkan, V.**; Green, M.A.; Loidl, A.; Wahl, P.; Stock, C. Magnetic surface reconstruction in the van der Waals antiferromagnet Fe_{1+x}Te . *Phys Rev B.* 2021, **103(2)**, 024406. Doi: [10.1103/PhysRevB.103.024406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.024406) (IF: 3,575).
 14. Nevinskas, I.; Norkus, R.; GeiÅ¾autis, **A.**; **Kulyuk, L.**; **Miku, A.**; Sushkevich, K.; Krotkus, A. Terahertz pulse emission from photoexcited bulk crystals of transition metal dichalcogenides. *J Phys D Appl Phys.* 2021, **54(11)**, 115105. Doi: [10.1088/1361-6463/abcc26](https://doi.org/10.1088/1361-6463/abcc26) (IF: 3,169).
 15. Avdizhiyan, A.Y.; Lavrov, S.D.; Abdullaev, D.A.; Shestakova, A.P.; **Kulyuk, L.L.**; Mishina, E.D. Tunable spectral properties of photodetectors based on quaternary transition metal dichalcogenide alloys $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{Se}_2\text{yS}_{2(1-y)}$. *IEEE Sens J.* 2021, **21(1)**, 325—330. Doi [10.1109/JSEN.2020.3012876](https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3012876) (IF: 3,073).
 16. He, G.; Peis, L.; Stumberger, R.; **Prodan, L.**; **Tsurkan, V.**; Unglert, N.; Chioncel, L.; Kézsmárki, I.; Hackl, R. Phonon anomalies associated with spin reorientation in the Kagome ferromagnet Fe_3Sn_2 . *Phys. Status Solidi B.* 2021, 2100169. Doi: [10.1002/pssb.202100169](https://doi.org/10.1002/pssb.202100169) (IF 2.821).
 17. Loidl, A.; Lunkenheimer, P.; **Tsurkan, V.** On the proximate Kitaev quantum-spin liquid $\alpha\text{-RuCl}_3$: thermodynamics, excitations and continua. *J Phys-Condens Mat.* 2021, **33(44)**, 443004-1—443004-23. Doi: [10.1088/1361-648X/ac1bcf](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac1bcf) (IF: 2,333).
 18. **Klokishner, S.**; **Ostrovsky, S.** Modeling of electron transfer phenomenon in the dinuclear $\{\text{Fe}(\mu\text{-CN})\text{Co}\}$ complexes. *J Appl Phys.* 2021, **129(11)**, 113901-1—113901-10. Doi: [10.1063/5.0041952](https://doi.org/10.1063/5.0041952) (IF: 2,286).
Ostrovsky, S. Magnetostructural study of four-coordinated Co(II) complexes with mixed ligand surrounding. *Polyhedron.* 2021, **194**, 114936-1—114936-6. Doi: [10.1016/j.poly.2020.114936](https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114936) (IF: 2,343).
 19. Gorobet, A.; Crisan, M.E.; Bourosh, P.N.; **Siminel, A.V.**; Croitor, L. Supramolecular architectures and photoluminescent properties of triethanolammonium 4-nitrobenzoate salt and its Ni(II) complexes. *Polyhedron.* 2021, **193**, 114893. Doi: [10.1016/j.poly.2020.114893](https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114893) (IF: 2,343).
 20. Fanfarillo, L.; Kopic, D.; Sterzi, A.; Manzoni, G.; Crepaldi, A.; Payne, D.T.; Bronsch, W.; **Tsurkan, V.**; **Croitori, D.**; Deisenhofer, J.; Parmigiani, F.; Capone, M.; Cilento, F. Photoinduced long-lived state in $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$. *J Electron Spectros Relat Phenom.* 2021, **250**, 147090-1—147090-7. Doi: [10.1016/j.elspec.2021.147090](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147090) (IF: 1,468).
 21. Nomura, T.; Hauspurg, A.; Gorbunov, D.I.; Miyata, A.; Schulze, E.; Zvyagin, S.A.; **Tsurkan, V.**; Matsuda, Y.H.; Kohama, Y.; Zherlitsyn, S. Ultrasound measurement technique for the single-turn-coil magnets. *Rev Sci Instrum.* 2021, **92(6)**, 063902-1—63902. Doi: [10.1063/5.0045209](https://doi.org/10.1063/5.0045209) (IF: 1,480).
Nazarov, M. Artificial Luminescence from the Coral Surface: Study of a $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} -Based Phosphor. *J Surf Invest.* 2021, **15(5)**, 1102—1108. Doi: [10.1134/S1027451021050360](https://doi.org/10.1134/S1027451021050360). (IF: 0,58).

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

1. Iovu, M.S.; Verlan, V.I.; Culeac, I.P.; Bordian, O.; Zubareva, V.E.; Bulhac, I.; Enachescu, M.; **Siminel, N.A.; Siminel, A.V.** Coordination complex $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})_2]_2$ phen with high luminescent efficiency. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2021, **20(1)**, 73—83. Doi: [10.53081/mjps.2021.20-1.06](https://doi.org/10.53081/mjps.2021.20-1.06).

6. Articole în materiale ale conferințelor științifice

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

1. **Klokishner, S.I.; Reu, O.S.; Roman, M.A.** Switching of Magnetic and Polarizability Characteristics of Dinuclear [CrCo] Complexes via Intramolecular Electron Transfer. The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.82.
2. **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. The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.83.
3. **Klokishner, S.I.; Reu, O.S.** Spin Crossover in Trinuclear and Protonated Tetranuclear Iron(II) Complexes: DFT Modelling, The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.84
4. **Klokishner, S.I.; Ostrovsky, S.M.**, Temperature Induced Spin Transition in Co(II) Complex, The 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2021). Abstract book, p.85.

Executarea devizului de cheltuieli, conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare
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	1747.6		1747.6
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	506.8		506.8
Servicii editoriale	222910	0.1		0.1
Indemnizații pentru încapacitatea temporară de muncă achitate din mijloacele financiare ale angajatorului	273500	5.2		5.2
Procurarea pieselor de schimb	332110	14.8		14.8
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	45.1		45.1
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizitelor de birou	336110	2.3		2.3
Total		2321.9		2321.9

Conducătorul organizației dr.hab.Mihai Macovei _____

Economist șef Larisa Mitroșenco _____

Conducătorul de proiect acad.Leonid Culiuc _____

Data: _____

LS

Componența echipei proiectului

Cifrul proiectului 20.80009.5007.19

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	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	
13	Prodan Lilian	1991	dr.	1.00	04.01.2021	
14	Roman Marianna	1985	dr.	1.00	04.01.2021	
15	Goremichin 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	
19	Nedelea Vitalie	1981		1.00	04.01.2021	
	TOTAL			17.00	04.01.2021	

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	
---	--

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2021					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.	Țurcan Vladimir	1951	dr. hab.	-1.0	
2.	Clochișner Sofia	1949	dr. hab.	0.5	04.01.2021
3.	Ostrovshii Serghei	1968	dr. hab.	0.5	04.01.2021
4.	Felea Viorel	1980	dr.	-1.0	
5.	Reu Oleg	1976	dr.	0.5	04.01.2021
6.	Siminel Anatolii	1956	dr.	0.5	04.01.2021
7.	Prodan Lilian	1991	dr.	-1.0	
8.	Filippova Irina	1955	dr.	0.5	04.01.2021
9.	Conunov Galina	1946		0.5	04.01.2021
10.	Nedelea Vitalie	1981		-1.0	
11.	Siminel Nikita	1987		0.5	04.01.2021

12.	Loșmanschii Constantin	1990		0.5	04.01.2021
13.	Conunov Galina	1946		-0.5	
14.	Ciumacov Iurii	1951		0.5	31.05.2021
15.	Țurcan Vladimir	1951	dr. hab.	1.0	
16.	Clochișner Sofia	1949	dr. hab.	-0.5	27.06.2021
17.	Ostrovshii Serghei	1968	dr. hab.	-0.5	27.06.2021
18.	Țurcan Vladimir	1951	dr. hab.	-1.0	
19.	Clochișner Sofia	1949	dr. hab.	0.5	30.08.2021
20.	Ostrovshii Serghei	1968	dr. hab.	0.5	30.08.2021

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	
--	--

Conducătorul organizației dr.hab.Mihai Macovei _____

Economist șef Larisa Mitroșenco _____

Conducătorul de proiect acad. Leonid Culiuc _____

Data: _____