

RECEȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2026

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2026

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

privind implementarea proiectului din cadrul concursului

Proiect pentru Tineri Cercetători 2024-2025

Proiectul Tehnologia de creștere a cristalelor din sistemul multiferic $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$ și studiul proprietăților fizice ale acestora.

Cifra proiectului 23.70105.5007.15T

Prioritatea strategică Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare

Rectorul/Directorul organizației Dr., prof. univ. ȘAROV Igor

Președintele Consiliul științific/Senat Acad. CULIUC Leonid

Conducătorul proiectului Dr. CROITORI Dorina



Chișinău, 2026

CUPRINS:

1. Scopul proiectului conform proiectului depus la concurs
2. Obiectivele proiectului
3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor
4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor
5. Rezultatele obținute
6. Diseminarea rezultatelor la foruri științifice
7. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului
8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului
9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului
10. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc.
11. Recomandări, propuneri
12. Lista lucrărilor științifice, publicate (Anexa 2).....
13. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în limba română și în limba engleză (Anexa 1).....
14. Executarea devizului de cheltuieli din contractul de finanțare pentru anul (Anexa 3)...
15. Componența echipei conform contractului de finanțare pentru anul (Anexa 4).....

1. Scopul conform proiectului depus la concurs

Scopul proiectului constă în elaborarea tehnologiei de creștere a monocristalelor omogene și evidențierea corelațiilor dintre proprietățile multiferoice, magnetice, structurale și termodinamice precum și stabilirea mecanismelor dominante de schimb magnetic în sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu diferit nivel de substituție a ionilor de fier cu zinc.

2. Obiectivele proiectului

- Elaborarea tehnologiei și creșterea monocristalelor multiferoice din sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu compoziție chimică variabilă;
- Analiza compoziției chimice și determinarea parametrilor structurali ale compușilor obținuți folosind difracția cu raze X pe probe policristaline și monocristaline. Stabilirea repartizării ionilor de zinc în pozițiile tetraedrice și octaedrice în funcție de concentrația de substituție x ;
- Studiul proprietăților magnetice și stabilirea schimbării acestora în funcție de concentrația de substituție. Determinarea tipului de tranziție în stare magnetică;
- Studiul proprietăților termodinamice folosind sistemul PPMS în scopul determinării evoluției entropiei magnetice atinse la temperatura de tranziție magnetică în funcție de concentrația de substituție;
- Stabilirea corelațiilor dintre proprietățile multiferoice, magnetice, structurale, și termodinamice în sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ și variațiile acestora în dependență de nivelul de substituție a ionilor de fier cu zinc. Stabilirea mecanismelor dominante de schimb magnetic.

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

- Elaborarea tehnologiei și obținerea probelor policristaline stoichiometrice $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$;
- Elaborarea tehnologiei și creșterea monocristalelor omogene $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu substituție variabilă prin metoda reacțiilor chimice de transport;
- Selectarea și pregătirea cristalelor pentru studiul experimental;
- Determinarea compoziției chimice a monocristalelor $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin spectroscopia cu raze X;
- Analiza compoziție fazice a policristalelor/monocristalelor $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin difracția cu raze-X;
- Determinarea parametrilor structurali și stabilirea corelației dintre variația acestora în funcție de gradul de substituție;
- Măsurarea magnetizării în funcție de câmp, temperatură și variația substituției;
- Analiza datelor experimentale și determinarea parametrilor magnetici și stabilirea evoluției acestora în funcție de variația substituției;
- Măsurarea căldurii specifice folosind sistemul PPMS;
- Analiza rezultatelor obținute în urma cercetărilor experimentale și stabilirea corelațiilor dintre parametrii de bază determinați și concentrația de substituție.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor

- S-a elaborat tehnologia de creștere a monocristalelor din sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$, cu diferite substituții ($0 \leq x \leq 2$).
- S-au obținut policristale unifazice și monocristale perfecte ale sistemului FeZnMoO cu substituții variabile ($0 \leq x \leq 2$).
- S-au pregătit probele poli- și monocristaline pentru cercetări experimentale.
- S-a determinat compoziția chimică a monocristalelor din sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin metoda de spectroscopie cu raze X cu dispersia după energie (EDX).
- S-a determinat compoziția chimică a policristalelor și monocristalelor prin difracția cu raze X pe probe poli- și monocristaline.
- S-au determinat parametrii structurali ai monocristalelor și s-a stabilit corelația dintre parametrii obținuți și gradul de substituție.
- S-au efectuat măsurători ale magnetizării în funcție de temperatură și câmp magnetic pentru diferite configurații probelor relative axei c ale sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$;
- S-au determinat parametrii magnetici pentru compușii din sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ și s-a stabilit mecanismul evoluției acestora în funcție de variația concentrației de substituție;
- S-au efectuat măsurătorile căldurii specifice în funcție de temperatură în diferite câmpuri magnetice; S-a calculat entropia și determinată evoluția acesteia cu nivelul de substituție;
- S-a stabilit corelația dintre proprietățile multiferice, magnetice, structurale, și termodinamice pentru compușii sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ și dependența acestora de nivelul de substituție a ionilor de fier cu zinc.

5. Rezultatele obținute

Proiectul în cauză a urmărit investigarea modului în care substituția izovalentă a ionilor de Fe^{2+} cu Zn^{2+} influențează structura cristalină, proprietățile magnetice și termodinamice, precum și comportamentul multiferic al compușilor polare $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$. Accentul a fost pus pe modul în care doparea pe poziții atomice selective modifică interacțiunile magnetice, stabilitatea ordonării antiferomagnetice și apariția unor stări magnetice emergente cu potențial funcțional.

În prima fază a proiectului au fost sintetizate materiale policristaline de $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ prin metoda reacțiilor chimice în stare solidă utilizând oxizi binari de înaltă puritate: FeO (99,999%), ZnO și MoO_2 (99,9%). Materialul policristalin a fost folosit în calitate de material inițial pentru creșterea monocristalelor $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ cu substituții variabile $0 \leq x \leq 2$. Cristalele au fost crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport, la temperaturi cuprinse între 950 și 900 °C, folosind TeCl_4 anhidru ca sursă pentru agentul de transport. În urma acestor experimente au fost obținute monocristale perfecte cu suprafețe strălucitoare de calitate înaltă cu dimensiuni de până la 7 x 5 x 4 mm³. Procesul tehnologic de creștere a monocristalelor de $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ este ilustrat în Figura 1 (a).

Compoziția chimică a probelor monocristaline cu diferite concentrație de substituție a fost determinată prin analiza de raze X cu dispersie după energie (EDX). S-a observat că concentrația reală de Zn în cristalele obținute este semnificativ mai mică decât cea din materialul policristalin inițial. În Tabelul 1 este comparată concentrația inițială și cea reală pentru diferite probe. De

asemenea, am remarcat o lipsă de reproducibilitate în procesul de substituție pentru probele monocristaline. De exemplu, cristalele din loturile P3 și P4 au fost crescute din aceleași materiale policristaline inițiale în condiții termice similare. Cu toate acestea, analiza EDX a arătat concentrații diferite de Zn în probele din aceste două loturi. Această lipsă de reproducibilitate este probabil legată de o disproporționare a oxidului cuaternar în prezența agentului de transport la temperaturi ridicate. Într-adevăr, o cantitate substanțială de Zn metallic și monocristale de MoO₂ cu structură monoclinică au fost găsite în produsul final.

Tabelul 1. Compozițiile inițiale ale policristalelor și concentrațiile reale de Zn (x) în cristalele de Fe_{2-x}Zn_xMo₃O₈. De menționat că concentrațiile determinate prin EDX au o eroare de ±5%.

Numele probei	Compoziția inițială (în policristale)	Concentrația nominală a Zn-lui	Concentrația reală a Zn-lui
P1	Fe ₂ Mo ₃ O ₈	-	-
P2	Fe _{1.8} Zn _{0.2} Mo ₃ O ₈	0.2	0.07
P3	Fe _{1.6} Zn _{0.4} Mo ₃ O ₈	0.4	0.17
P4	Fe _{1.6} Zn _{0.4} Mo ₃ O ₈	0.4	0.23
P5	Fe _{1.4} Zn _{0.6} Mo ₃ O ₈	0.6	0.44
P6	Fe _{1.3} Zn _{0.7} Mo ₃ O ₈	0.7	0.55
P7	Fe _{1.2} Zn _{0.8} Mo ₃ O ₈	0.8	0.66
P8	FeZnMo ₃ O ₈	1	0.87
P9	Fe _{0.8} Zn _{1.2} Mo ₃ O ₈	1.2	1.07
P10	Zn ₂ Mo ₃ O ₈	2	1.92

Caracterizarea structurală realizată prin difracție de raze X pe pulbere obținute din probe monocristaline a demonstrat calitatea înaltă a probelor și faza unică fără impurități. Măsurătorile cu radiație sincrotron au arătat că sistemul cercetat își păstrează simetria hexagonală P6₃mc până la concentrații de substituție de $x = 2$, Figura 1(b). Parametrul de rețea c scade aproape linear pentru substituții $0 \leq x \leq 1.2$ confirmând o substituție uniformă și controlată. Parametrul de rețea a variază nemonoton în funcție de concentrația de substituție x (vezi Figura 1(c)). Un rezultat important constă în demonstrarea faptului că ionii de Zn²⁺ ocupă preferențial pozițiile tetraedrice în intervalul $0 \leq x \leq 2$, ceea ce diferențiază fundamental acest sistem de compuși înrudiți pe bază de Co. Proprietatea de ocupare selectivă a pozițiilor atomice determină modularea eficientă a cuplajelor magnetice intra- și interstrat, influențând direct comportamentul magnetic și multiferoic al acestor materiale.

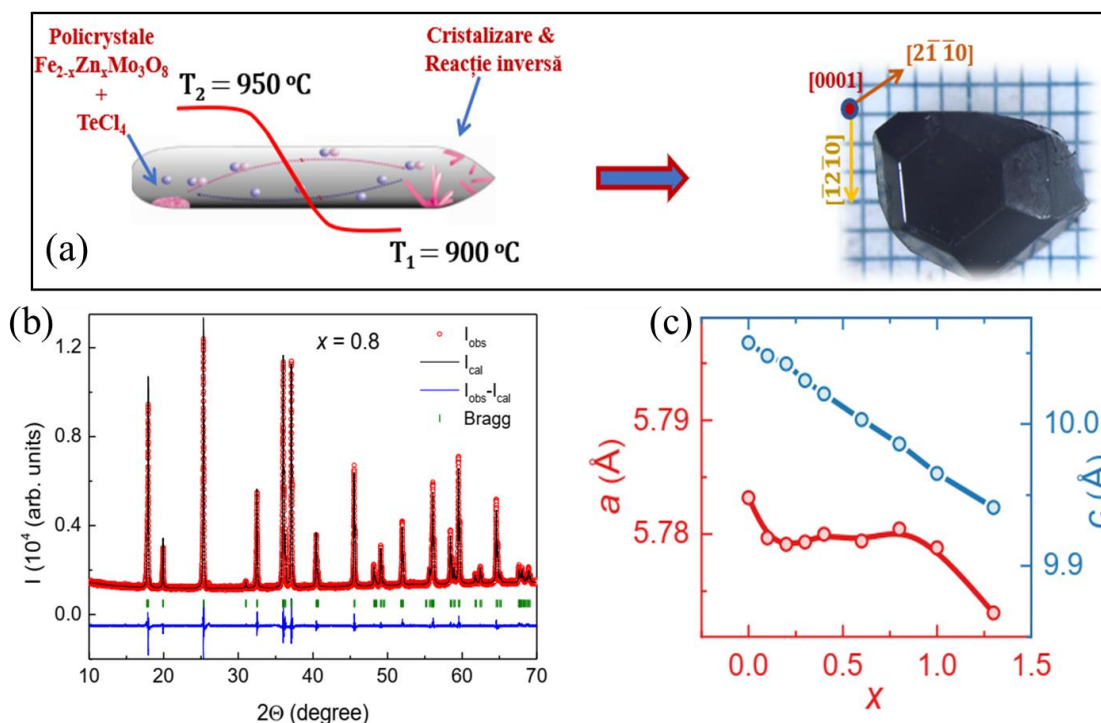


Figura 1. Ilustrare schematică a procesul tehnologic de creștere a monocristalelor și analiza structurală a cristalelor de tip $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: (a) Ilustrarea procesului tehnologic de creștere a monocristalelor prin metoda reacțiilor chimice de transport. Partea stângă reprezintă încărcătura fiolei de cuarț, iar partea dreaptă prezintă imaginea optică a unui monocristal de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ pe scară milimetrică. Săgețile indică principalele direcții ale axelor de coordonate a structurii hexagonale cu simetria $P6_3mc$. (b) Spectru difracției de raze X măsurat la temperatura camerei cu radiația sincrotron pe probe pulbere obținute din măcinarea monocristalelor de $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Mo}_3\text{O}_8$. (c) Variația constantelor rețelei cristaline a și c în funcție de concentrația de substituție x .

Studiile magnetice și termodinamice au evidențiat o evoluție comună și coerentă a ordonării magnetice odată cu creșterea concentrației de Zn. Măsurătorile susceptibilității magnetice efectuate în intervalul 2-400 K au arătat că temperatura de tranziție magnetică T_N scade sistematic, de la aproximativ 60 K în compusul curat $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ la valori în jur de 10 K pentru $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$, Figura 2(b). Aceeași tendință este confirmată independent de măsurătorile de căldură specifică, în care anomalia de tip lambda se deplasează spre temperaturi mai joase pe măsură ce concentrația x crește, Figura 2(a). Pentru compozițiile slab dopate, această anomalie rămâne bine definită, ceea ce indică persistența unei ordini magnetice globale. În schimb, pentru $x \geq 1$, căldura specifică nu mai reprezintă un maxim acut asociat unei tranziții clare, ci doar un maxim larg pe un domeniu extins de temperatură, caracteristic unei stări dominate de corelații magnetice cu interacțiuni slabe de rază scurtă. Concordanța perfectă dintre evoluția susceptibilității și cea a căldurii specifice confirmă că dopajul Zn^{2+} destabilizează progresiv ordinea antiferomagnetică inițială, conducând la stabilirea stării ferrimagnetice în intervalul $0,1 \leq x \leq 1$, care ulterior se transformă într-un regim magnetic dezordonat pentru concentrații $x \geq 1.2$.

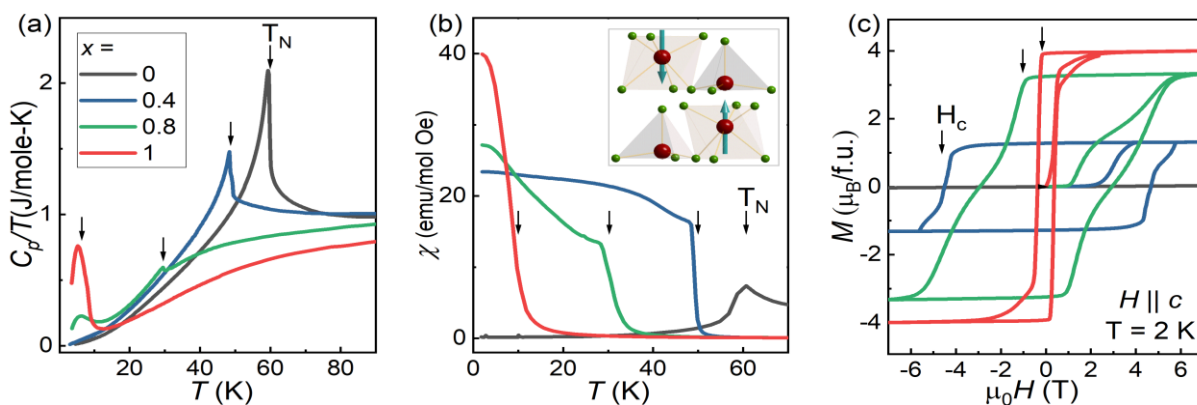


Figura 2. Proprietățile termodinamice și magnetice ale sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: (a) Dependența de temperatură a căldurii specifice și (b) a susceptibilității magnetice măsurate pentru probe monocristaline cu diferite concentrație de substituție x . (c) Curbele de histereză măsurate la 2 K pentru configurația câmpului magnetic $H \parallel c$. Codul de culori din (a) se aplică tuturor panourilor. Săgețile din (a) și (b) indică temperaturile Néel T_N , iar cele din (c) marchează câmpurile critice H_c ale tranziției spin-flop către starea ferimagnetică. În insertul din (b) este ilustrată structura magnetică pentru compusul $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$, unde ionii Fe^{2+} ocupă exclusiv pozițiile octaedrice.

Informațiile obținute din măsurătorile în câmp magnetic au completat această imagine, arătând că introducerea chiar și a unor cantități moderate de Zn reduce semnificativ câmpul critic al tranziției spin-flop către starea ferrimagnetică, Figura 2(c). Pentru compusul pur, tranziția are loc în jurul valorii de 15 T, dar pentru $x \approx 1$ este observată sub 2 T, ceea ce permite investigarea acestor tranziții cu magneți superconductori standard și extinde semnificativ accesibilitatea experimentală. Pentru concentrația $x = 1$, comportamentul magnetic este dominat exclusiv de ionii Fe^{2+} rămași în pozițiile octaedrice [vezi Figura 2(b)], conducând la o saturație completă a magnetizării la câmpuri foarte mici și marcând o diferență clară față de dinamica complexă observată la dopaje reduse.

Investigațiile realizate în cadrul proiectului au evidențiat un mecanism nou de inversare a magnetizării în probele slab dopate cu Zn ($0 < x < 0.2$) din sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$, un fenomen surprinzător, demonstrat prin observația că schimbarea semnului magnetizării nu se face prin rearanjarea domeniilor ferimagnetice, ci prin apariția temporară a unei stări intermediare antiferomagnetice (AFM) în timpul ciclului de inversare sub aplicația unui câmp magnetic. Acest comportament atipic a confirmat trecerea de la starea ferimagnetică (FiM) saturată la starea FiM de semn invers implică “resurecția” stării AFM, evidențiată atât prin măsurători de polarizare electrică (semnal clar, sub forma unui vârf la câmpul coercitiv) [vezi Figura 3(a) și (c)], cât și prin reemergența modului caracteristic pentru AFM în spectroscopie THz.

Din punct de vedere microscopic, acest mecanism poate fi explicat de o concurență complexă între cuplajele magnetice puternice în strat (intra-strat), anizotropia uniaxială redusă, și fluctuațiile de spin, toate acestea combinându-se astfel încât la câmp coercitiv energia favorizează o reorganizare internă spre AFM, generând compensarea la scară atomică a momentului magnetic total, în loc de compensarea a magnetizării totale prin mecanismul clasic legat de domenii magnetice cu orientarea opuse. Această descoperire nu doar oferă un exemplu clar de „inversare a magnetizării mediată de starea AFM”, ci sugerează un grad ridicat de interconectare spin-rețea între gradele de libertate magnetice și structurale, o sensibilitate fină a rețelei magnetice la modificări chimice și structurale.

Astfel, chiar o mică substituție de Zn pe site-urile tetraedrice este suficientă pentru a activa un nou parametru de control al stării magnetice: prin variația dopajului, putem controla interacțiile magnetice intra- și inter-strat (J_1 – J_4), influențând coercivitatea, stabilitatea stării FiM și proprietățile multiferice ale materialelor.

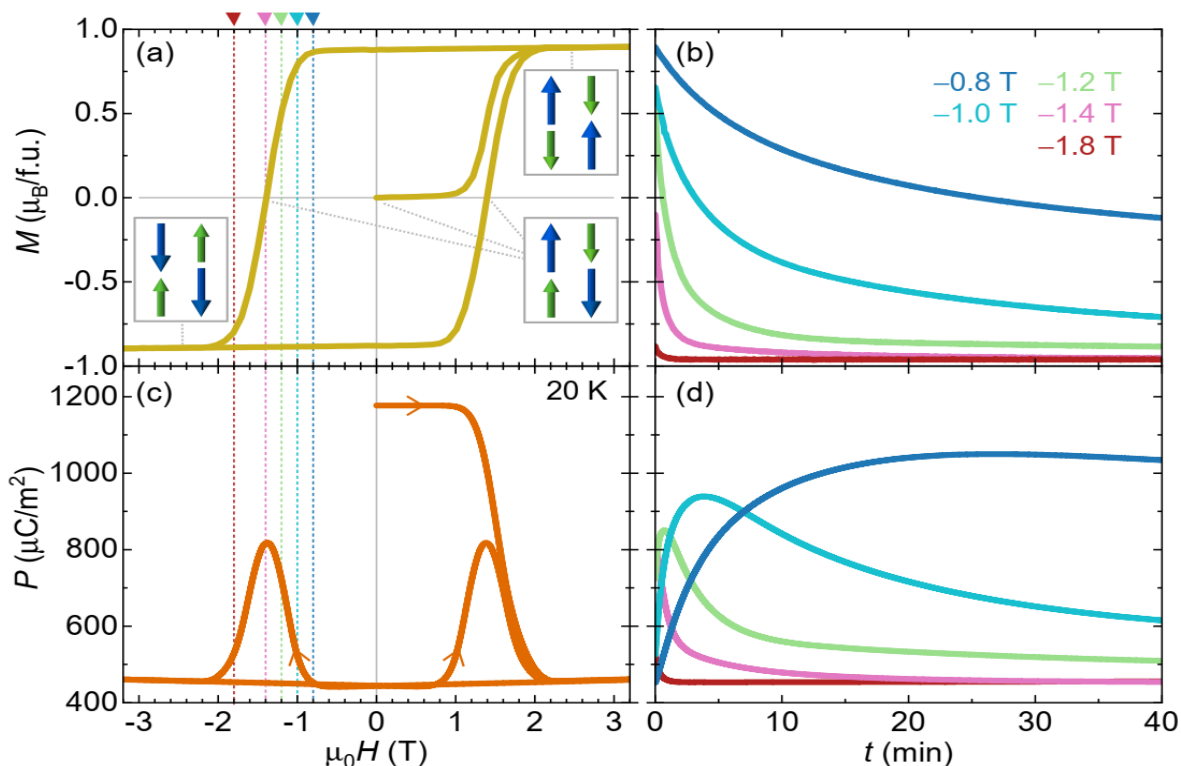


Figure 1. Evoluția în timp a magnetizării și polarizării în compușii $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: (a) și (c) Dependența de câmp a magnetizării și polarizării compusului $\text{Fe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mo}_3\text{O}_8$ măsurată la 20 K pentru $H \parallel c$. (b) și (d) Evoluția în timp a magnetizării și polarizării compusului $\text{Fe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mo}_3\text{O}_8$ măsurată la 20 K pentru diferite câmpuri magnetice aplicate de-a lungul axei c . Câmpurile magnetice (b) și (d) sunt reprezentate grafic în panourile (a) și (c) prin triunghiuri de diferite culori. Săgețile incluse în (a) și (c) reprezintă diferite stări ale magnetizării.

Evoluția magnetizării în timp pentru sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ a fost investigată în premieră. În mod surprinzător, pentru compoziția $\text{Fe}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Mo}_3\text{O}_8$ s-a observat o evoluție lentă a magnetizării de la o stare ferimagnetică cu magnetizare pozitivă către o stare ferimagnetică cu magnetizare opusă (negativă). Mai mult decât atât, măsurătorile polarizării dielectrice în funcție de timp evidențiază apariția și evoluția stării antiferomagnetice intermediare, reprezentată prin prezența unui maxim local în curbele $P(t)$. Aceste rezultate demonstrează, în premieră, dinamica complexă a stării multiferice în sistemul $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$, din care reiese că procesul de relaxare și inversare a magnetizării depinde esențial de concentrația de substituție x , devenind mai pronunțat odată cu creșterea conținutului de Zn.

În concluzie, analiza integrată a tuturor datelor structurale, magnetice, multiferice și termodinamice a permis formularea unei imagini complete asupra modului în care substituția ionilor Fe^{2+} cu ionii de Zn^{2+} modelează proprietățile sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$. Rezultatele proiectului demonstrează că doparea controlată pe anumite poziții cristalografice reprezintă un instrument eficient pentru reglarea fină a interacțiunilor magnetice și stabilizarea unor stări magnetice emergente în materiale cu structură polară. Aceste concluzii contribuie la înțelegerea mai profundă a cuplajului spin-rețea și

oferă o bază solidă pentru optimizarea compușilor multiferoici destinați aplicațiilor în care ordonarea magnetică trebuie controlată prin stimuli externi.

6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații și în formă de prezentări la foruri științifice

Participări la manifestări științifice internaționale

Rezultatele obținute în cadrul acestui proiect au fost prezentate la trei conferințe internaționale:

- PRODAN, L., CROITORI, D., FILIPPOVA, I. G., ROMAN, M., SHOVA, S., TSURKAN, V. Zn-substitution effect in multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Efectele de substituție cu Zn în compusul multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$). International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, ediția a X-a, 1- 4 October, 2024.
- PRODAN, L., CROITORI, D., FILIPPOVA, I. G., SHOVA, S., TSURKAN, V., KEZSMARKI I. Site-selective substitution effects on the magnetic phase diagram of multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section, pg. 428, Germania, Martie, 2025. <https://regensburg25.dpg-tagungen.de/programm/assets/r25book.pdf>
- LILIAN PRODAN, DAVID SZALLER, SOMNATH GHARA, KIRILL VASIN, DORINA CROITORI, IRINA G. FILIPPOVA, YURII SKOURSKI, SERGEI ZHERLITSYN, JOACHIM WOSNITZA, ALEXANDER A. TSIRLIN, OKSANA ZAHARKO, JOACHIM DEISENHOFER, VLADIMIR TSURKAN, ISTVAN KÉZSMÁRKI. Exploring metamagnetic transitions in polar antiferromagnets. E-MRS 2025 Spring Meeting, Franța, May 2025. <https://secure.key4events.com/key4register/sessioncategoryoverview.aspx?e=1818&sc=4HU45uNGNUEWxVhfnu4ohw==>

Lista publicațiilor din anul 2024 - 2025

Articolul care cuprinde datele experimentale ample obținute în cadrul acestui proiect este în stare de finisare. Articolul va fi trimis spre publicare în revista internațională Physical Review B.

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

Realizarea acestui proiect a contribuit semnificativ la dezvoltarea bazei tehnologico-experimentale a laboratorului, care va servi drept platformă pentru inițierea și implementarea viitoarelor proiecte de cercetare fundamentală și aplicativă în domeniul materialelor avansate. Creșterea monocristalelor, perfecționarea tehnologiilor experimentale și achiziția de date structurale și multiferoice au permis aprofundarea înțelegerii mecanismelor fundamentale care guvernează comportamentul materialelor polare multiferroice. În mod particular, demonstrarea controlului fin al interacțiilor magnetice prin substituția selectivă și evidențierea unui mecanism neconvențional de inversare a magnetizării reprezintă contribuții originale, cu impact asupra proiectării unor materiale funcționale noi, capabile să opereze la câmpuri magnetice reduse. Aceste rezultate deschid perspective pentru dezvoltarea viitoarelor dispozitive

magnetoelectrice eficiente energetic și a platformelor bazate pe senzori, memorii magnetoelectrice și materiale inteligente.

Impactul proiectului se extinde și în plan educațional și social. Tehnologiile de sinteză dezvoltate și cunoștințele fundamentale obținute pot fi integrate în cursuri universitare dedicate materialelor multiferoice, contribuind la modernizarea procesului educațional. Rezultatele proiectului vor sta la baza elaborării tezelor de licență, masterat și doctorat, facilitând formarea tinerilor specialiști în domenii de frontieră ale fizicii materialelor. Consolidarea competențelor locale în creșterea cristalelor, caracterizarea avansată și analiza fenomenelor magnetoelectrice întărește capacitatea națională de cercetare, stimulează participarea la proiecte internaționale și poate genera, pe termen lung, tehnologii sau produse cu potențial comercial. Astfel, proiectul contribuie atât la progresul științific, cât și la dezvoltarea resurselor umane și la creșterea competitivității economice prin inovare în domeniul materialelor funcționale.

8. Colaborare la nivel național în cadrul implementării proiectului

În cadrul implementării proiectului, colaborarea la nivel național, proiectul a servit drept platformă de conectare între grupul de cercetări experimentale condus de Dr. Habil. Vladimir Țurcan și grupul de cercetări teoretice coordonat de Dr. Habil. Sofia Klochișner din cadrul Laboratorului „Fizica Compușilor Semiconductori Sergiu Rădăușan” al Institutului de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova: Colaborarea dintre aceste două echipe a permis integrarea organică a metodelor de sinteză, creștere de monocristale și caracterizare fizică cu studiile teoretice și modelările necesare pentru interpretarea fenomenelor magnetice și multiferoice observate.

Pe lângă colaborările din cadrul Institutului de Fizică Aplicată, proiectul a permis stabilirea unei cooperări active cu Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii „D. Ghișu”. Această colaborare s-a concentrat pe optimizarea tehnologiilor de creștere a cristalelor avansate și pe schimbul de experiență în utilizarea tehnicilor moderne de caracterizare structurală. În acest mod, proiectul a facilitat extinderea rețelei naționale de cercetare în domeniul materialelor funcționale și a contribuit la crearea unui cadru stabil pentru dezvoltarea ulterioară a tehnologiilor experimentale la nivel național.

9. Colaborare la nivel internațional în cadrul implementării proiectului

În cadrul implementării proiectului, echipa a dezvoltat și a consolidat un set important de colaborări internaționale, care au avut un rol esențial atât în realizarea investigațiilor experimentale, cât și în formarea competențelor avansate în domeniul materialelor multiferoice. Proiectul a servit drept platformă pentru stabilirea unor parteneriate de lungă durată cu instituții de prestigiu precum Centrul de Corelații Electronice și Magnetism din cadrul Departamentului Fizicii Experimentale V, Institutul de Fizică al Universității din Augsburg (Germania), Laboratorul de Câmpuri Magnetice Înalte din Dresden, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Germania), Sursa Europeană de Radiație de Sincrotron ESRF din Grenoble (Franța), precum și Institutul de Chimie Moleculară din Iași (România). Colaborările stabilite au facilitat accesul la echipamente și infrastructuri experimentale de ultimă generație, inclusiv instalații specializate pentru măsurători magnetice și multiferoice în câmpuri înalte, tehnici avansate de sincrotron pentru caracterizarea structurală de înaltă rezoluție.

Un aspect deosebit de valoros al cooperării internaționale a fost vizita de lucru efectuată de Dr. Dorina Croitori la Institutul de Fizică al Universității din Augsburg. În cadrul acestei mobilități, dumnea a avut acces la facilități moderne de creștere a monocristalelor, precum și la aparatură

avansată pentru studiul proprietăților magnetice, termodinamice și multiferice. Interacțiunea directă cu grupurile de cercetare din Augsburg a permis transferul de cunoștințe, perfecționarea abilităților experimentale și stabilirea unei colaborări de lungă durată, care va contribui în mod durabil la dezvoltarea capacității naționale de cercetare în domeniul materialelor avansate.

Prin aceste relații internaționale, proiectul a beneficiat de expertiză complementară, acces la tehnologii avansate și vizibilitate sporită în comunitatea științifică europeană, consolidând astfel integrarea cercetărilor din Republica Moldova în rețelele europene de excelență.

10. Dificultățile în realizarea proiectului de natură financiară, organizatorică, legate de resursele umane etc.

Am întâlnit dificultăți în livrarea la timp a utilajului tehnologic, ceea ce a condus la întârzierea executării în timp planificat a unor sarcini experimentale și la eforturi suplimentare.

11. Recomandări, propuneri (opțional).

Conducătorul de proiect _____

CROITORI DORINA

Data: _____

04.12.2025

LȘ



Croitor

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect

Cifra proiectului 23.70105.5007.15T

Denumirea Proiectului Tehnologia de creștere a cristalelor din sistemul multiferic $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$ și studiul proprietăților fizice ale acestora

Rezumat în limba română

În cadrul acestui proiect de cercetare au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice pentru sinteza materialelor policristaline și pentru creșterea monocristalelor din sistemul multiferic $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$, cu concentrații de substituție controlabile la nivel atomic. Analiza structurală a fost realizată la temperatura camerei utilizând difracția de raze X și echipamente de înaltă rezoluție cu radiația sincrotron disponibile la ESRF Grenoble. Aceste investigații au confirmat calitatea înaltă a probelor și caracterul monofazic al cristalelor obținute. De asemenea, s-a demonstrat că substituția ionilor magnetici Fe^{2+} cu ioni nonmagnetici de Zn^{2+} nu conduce la reducerea simetriei cristaline, care rămâne $P6_3mc$ pentru întreg intervalul $0 \leq x \leq 2$.

Măsurătorile magnetizării (2–400 K, ± 7 T) au arătat o reducere sistematică a temperaturii de tranziție magnetică de la $T_N \approx 60$ K ($x = 0$) la ~ 10 K pentru $x = 1$, Figura 1(a) și (b). Pentru concentrații $x \geq 1$ ordonarea magnetică este complet suprimată, sistemul devenind magnetic dezordonat. În paralel, datele de căldură specifică au confirmat această evoluție: anomalia lambda caracteristică ordonării magnetice, se deplasează spre temperaturi joase și dispare pentru $x \gtrsim 1.2$, fiind înlocuită de un maxim larg asociat corelațiilor pe rază scurtă.

Rezultatul principal al proiectului îl constituie demonstrarea faptului că substituția selective la nivel atomic modifică profund tranzițiile magnetice în câmp: câmpul critic al tranziției spin-flop scade de la ~ 15 T ($x = 0$) la < 2 T pentru $x = 1$ [vezi Figura 1(c)], făcând posibilă investigarea fazelor magnetice metastabile utilizând magneți superconductori standard (≤ 7 T). În plus, în cazul probelor slab dopate ($0 < x < 0.2$) a fost identificat un mecanism neconvențional de inversare a magnetizării, mediat de apariția tranzitorie a unei stări antiferomagnetice (AFM) intermediare, fenomen evidențiat atât prin măsurători de magnetizare și polarizare electrică, cât și prin comportamentul relaxării în timp. Studiile magnetizării și polarizării electrice în funcție de timp, realizate în premieră pentru aceste materiale, au demonstrat că dinamica inversării magnetizării și evoluția stării AFM depind puternic de concentrația de Zn, reliefând cuplajul strâns dintre gradele de libertate magnetice și structurale. Aceste rezultate furnizează o imagine coerentă asupra modului în care substituția izovalentă pe poziții selective controlează interacțiile magnetice și stabilizează faze noi într-un material multiferic polar. Rezultatele proiectului contribuie direct la înțelegerea cuplajului spin-rețea și oferă o bază solidă pentru proiectarea materialelor multiferice cu proprietăți ajustabile prin dopaj controlat.

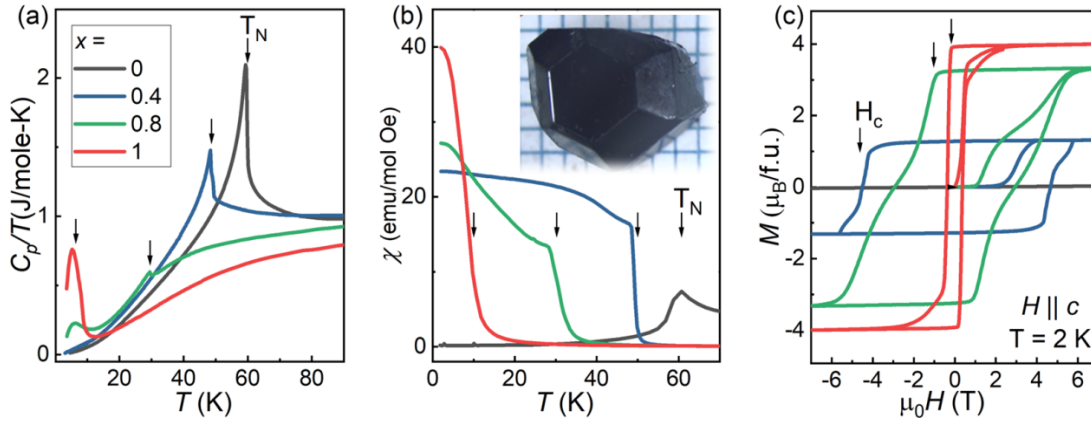


Figure 1. Proprietățile termodinamice și magnetice ale sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: (a) Dependența de temperatură a căldurii specifice și (b) susceptibilitatea magnetică măsurată pentru probe monocristaline cu diferite concentrații de substituție x . (c) Curbele de histerază magnetică măsurate la 2 K pentru $H \parallel c$. Codul de culori din (a) se aplică tuturor panourilor. Săgețile din (a) și (b) indică temperaturile Néel T_N , iar cele din (c) marchează câmpurile critice H_c ale tranziției spin-flop către starea ferimagnetică. În insertul din (b) este ilustrată imaginea optică a unui monocristal de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, crescut prin metoda reacțiilor chimice de transport.

Rezumat în limba engleză

Within this research project, the technological procedures for synthesis polycrystalline materials and growth of single crystals of the multiferroic system $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ were developed and optimized, enabling atomically controlled substitution precision. Structural analysis was performed at room temperature using X-ray diffraction and high-resolution instruments (synchrotron radiation) available at ESRF in Grenoble. These investigations confirmed the high quality of the samples and the single-phase character of the as-grown crystals. Furthermore, it was demonstrated that substituting magnetic Fe^{2+} ions with nonmagnetic Zn^{2+} ions does not reduce the crystallographic symmetry, which remains $P6_3mc$ throughout the entire substitution range $0 \leq x \leq 2$.

Magnetization measurements (between 2–400 K, and ± 7 T) revealed a systematic decrease of the magnetic transition temperature from $T_N \approx 60$ K ($x = 0$) to ~ 10 K for $x = 1$, as shown in Figure 1(a) and (b). For concentrations $x \geq 1$, magnetic ordering is completely suppressed, and the system becomes magnetically disordered. In concurrent, specific-heat data also confirmed this evolution: the lambda-type anomaly associated with long-range magnetic order shifts towards lower temperatures and disappears for $x \geq 1.2$, being replaced by a broad maximum characteristic of short-range magnetic correlations.

The key result of the project is the demonstration that site-selective atomic-level substitution strongly modifies the field-induced magnetic transitions: the critical field of the spin-flop transition decreases from ~ 15 T ($x = 0$) to below 2 T for $x = 1$ [see Figure 1(c)], making it possible to investigate metastable magnetic phases using standard superconducting magnets (≤ 7 T). Moreover, for lightly doped samples ($0 < x < 0.2$), an unconventional magnetization-reversal mechanism was identified, mediated by the transient appearance of an intermediate antiferromagnetic (AFM) state. This phenomenon was evidenced both through magnetization and electric-polarization measurements and through time-dependent relaxation behavior. Time-resolved studies of magnetization and electric polarization, performed for the first time on these materials, demonstrated that the dynamics of magnetization reversal and the evolution of the intermediate AFM state depend strongly on the Zn concentration, highlighting the tight coupling between magnetic and structural degrees of freedom. These findings provide a coherent picture of how

isovalent, site-selective substitution controls magnetic interactions and stabilizes new phases in a polar multiferroic material. The results of the project directly advance the understanding of spin-lattice coupling and provide a solid foundation for designing multiferroic materials with properties tunable through controlled doping.

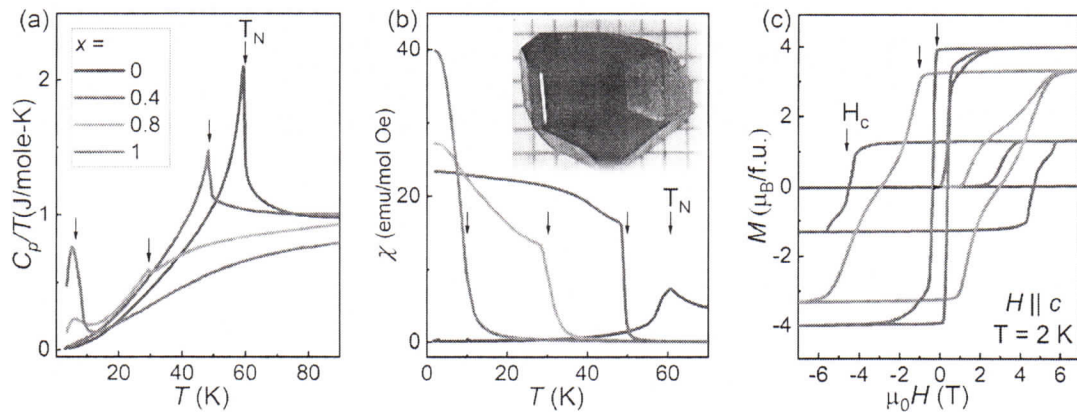


Figure 1. Thermodynamic and magnetic properties of the $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ system: (a) Temperature dependence of the specific heat, and (b) magnetic susceptibility measured for single-crystalline samples with different substitution concentrations x . (c) Magnetic hysteresis loops measured at 2 K for $H \parallel c$. The color code used in (a) applies to all panels. Arrows in (a) and (b) indicate the Néel temperatures T_N , while arrows in (c) mark the critical fields H_c of the spin-flop transition into the ferrimagnetic state. The inset in (b) illustrates the optical image of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ compound, grown by chemical transport reactions methods.

Conducătorul de proiect CROITORI Dorina

Data: 04.12.2025

LȘ



Crăbuț

**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2024- 2025 în cadrul proiectului**

Tehnologia de creștere a cristalelor din sistemul multiferroic $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ și studiul proprietăților fizice ale acestora.

1. **Monografii** (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

- 1.1. monografii internaționale
- 1.2. monografii naționale

2. **Capitole în monografii naționale/internaționale**

3. **Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale**

4. **Articole în reviste științifice**

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

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

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

4.4. în alte reviste naționale

5. **Articole în culegeri științifice naționale/internaționale**

5.1. culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

5.2 culegeri de lucrări științifice editate în Republica Moldova

6. **Articole în materiale ale conferințelor științifice**

6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

- PRODAN, L., CROITORI, D., FILIPPOVA, I. G., ROMAN, M., SHOVA, S., TSURKAN, V. Zn-substitution effect in multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Efectele de substituție cu Zn in compusul multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$). International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, ediția a X-a, Chișinău, 1- 4 Octobrie, 2024.
- PRODAN, L., CROITORI, D., FILIPPOVA, I. G., SHOVA, S., TSURKAN, V., KEZSMARKI I. Site-selective substitution effects on the magnetic phase diagram of multiferroic $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section, pg. 428, Germania, Martie, 2025. <https://regensburg25.dpg-tagungen.de/programm/assets/r25book.pdf>
- LILIAN PRODAN, DAVID SZALLER, SOMNATH GHARA, KIRILL VASIN, DORINA CROITORI, IRINA G. FILIPPOVA, YURII SKOURSKI, SERGEI ZHERLITSYN, JOACHIM WOSNITZA, ALEXANDER A. TSIRLIN, OKSANA ZAHARKO, JOACHIM DEISENHOFER, VLADIMIR TSURKAN, ISTVAN KÉZSMÁRKI. Exploring metamagnetic transitions in polar antiferromagnets. E-MRS 2025 Spring Meeting, Franța, May 2025. <https://secure.key4events.com/key4register/sessioncategoryoverview.aspx?e=1818&sc=4HU45uNGNUEWxVhfnu4ohw==>

- 6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)
- 6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională
- 6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

7. Teze ale conferințelor științifice

- 7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)
- 7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)
- 7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională
- 7.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

Notă: *vor fi considerate teze și nu articole materialele care au un volum de până la 0,25 c.a.*

8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)

- 8.1. cărți (cu caracter informativ)
- 8.2. enciclopedii, dicționare
- 8.3. atlase, hărți, albume, cataloage, tabele etc. (ca produse ale cercetării științifice)

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

10. Lucrări științifico-metodice și didactice

- 10.1. manuale pentru învățământul preuniversitar (aprobate de ministerul de resort)
- 10.2. manuale pentru învățământul universitar (aprobate de consiliul științific /senatul instituției)
- 10.3. alte lucrări științifico-metodice și didactice

11. Recomandări, propuneri.

Executarea devizului de cheltuieli

conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2025

Cifrul proiectului: 23.70105.5007.15T

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii	21	140,0		140,0
Remunerarea muncii temporare	211200	112,9		112,9
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii	212100	27,1		27,1
Procurarea mașinilor și utilajelor	316110	60,0		60,0
Procurarea activelor nemateriale	317110			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	38,9		38,9
Procurarea materialelor de uz gospodăresc și rechizitelor de birou	336110	1,1		1,1
Total		240,0		240,0

Conducătorul organizației Dr., prof. univ. ȘAROV IgorContabil șef COJOCARU LilianaConducătorul de proiect Dr. CROITORI Dorina

Data: _____

LȘ

Componența echipei conform contractului de finanțare 2025

Cifrul proiectului 23.70105.5007.15T

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru 2025						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Croitori Dorina	1990	Dr	0,5	02.01.2025	31.12.2025
2.	Prodan Lilian	1991	Dr	0,5	02.01.2025	31.12.2025
3.	Roman Marianna	1985	Dr	0,25	02.01.2025	31.12.2025
4.						

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2025					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă sau nr. de ore conform contractului	Data angajării
1.					
2.					
3.					
4.					

Conducătorul organizației Dr., prof. univ. ȘAROV IgorContabil șef COJOCARE EilianaConducătorul de proiect Dr. CROITORI Dorina

Data: _____

LȘ



[Handwritten signature]

Croitori
