

RECEPȚIONAT

Agencia Națională pentru Cercetare și Dezvoltare

Director general

(Nume, Prenume)

Semnătura: _____

Data: _____

L.Ș.

AVIZAT

Secția AȘM (denumirea)

Coordonatorul secției

(Nume, Prenume)

Semnătura _____

Data: _____

L.Ș.

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL 2023

privind executarea proiectului bilateral Moldova - Belarusi

"Materiale nanocompozite care conțin complexe de Pământuri Rare pentru utilizare în optoelectronică și energie solară"

22.80013.5007.6BL

Perioada de implementare 2022 – 2023. Numărul de luni – 24

Prioritatea Strategică: Nanotehnologii, Materiale, produse și Tehnologii noi

Conducătorul proiectului

Dr. Victor VERLAN

Directorul organizației

dl Rector a USM Igor Șarov



Consiliul științific Senat **dna prorector și președinte al Consiliului** Stepanov Georgeta

Chișinău 2023

AGENCIA NAȚIONALĂ PENTRU
CERCETARE ȘI DEZVOLTARE
RECEPȚIONAT
- 12 - 01 20 24

Nr 84

1. Scopul general al proiectului conform formularului de aplicare

Scopul acestui proiect este de a dezvolta o nouă tehnologie a structurilor nanocompozite polimerice cu luminescența up- și down- de conversie a energiei pentru optoelectronică și elemente solare (OES) din compoziție de polimeri și compuși organici coordonativi (COC) cu ioni trivalenți de pământuri rare pentru recepționarea eficientă a luminii solare și de a mări randamentul cuantic de luminescență.

Atingerea acestui scop va fi obținută prin creșterea în continuare a sensibilității și eficienței filmelor subțiri COC și polimerilor spre extinderea sensibilității spectrale al elementelor OES. Obținerea acestui obiectiv va fi posibilă explorând avantajele oferite de proprietățile unice ale compușilor organici cu pământuri rare mono-(Eu), di- (Eu-Eu) și heteronucleare (Eu-Yb) în matrice polimerice.

Ideea de bază a proiectului este extinderea sensibilității spectrale al elementelor solare în domeniu UV și NIR și explorarea întregului spectru (nu numai vizibil) prin conversia radiației UV și NIR în domeniul vizibil.

2. Obiectivele proiectului conform formularului de aplicare

În premieră la îndeplinirea scopurilor vor fi obținute și studiate materiale care conțin compuși organici coordonativi complecși cu Pământuri Rare și care vor fi aplicate pentru obținerea nanocompozitelor polimerice pentru utilizare în optoelectronică și fotovoltaică.

Obiectivele etapei:

- Dezvoltarea unei noi tehnologii pentru sinteza materialelor nanocompozite fotoluminescente din compuși polimerici și compuși cordinativi cu Pământuri Rare.
- Sinteza compusului organic cordinativ nou dinuclear pe baza Eu-Eu cu o eficiență de fotoluminescență cuantică mare de conversie down a energiei UV în domeniul vizibil și răspuns spectral extins la lumina UV.
- Alegerea optimă a liganziilor de tip ionici și neutri pentru cordonarea ionilor de Pământuri Rare vor fi selectați pentru un compus organic mono- și binuclear. O astfel de selecție este necesară pentru a crește compatibilitatea cu diferiți polimeri și de a mări eficiența recepționării luminii solare.
- Caracterizarea experimentală și teoretică a compușilor organici cordinativi cu ioni Eu(III) pentru determinarea mecanismului de transfer de energie din matricea polimerică și liganzi către ionii mono- și dinuclear a COC.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor proiectului

1. Pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei I a proiectului au fost planificate următoarele acțiuni:

- Studierea proprietăților polimerilor și alegerea după compatibilitatea chimică a COC cu legături duble sensibile pentru absorbția și interacțiunea luminii cu acestea, pentru încadrarea ulterioară în matricea polimerică. Din acest punct de vedere sunt un șir de

polimeri fotosensibili perspectivi și parțial conductibili: PEPC, PVC și SBMA.

- Studierea și alegerea liganzilor perspectivi pentru formarea și sinteza COC ionilor de Pământuri Rare. Studiul proprietăților optice și de dizolvare a lor în diferiți solvenți. O astfel de selecție este necesară pentru a crește compatibilitatea cu diferiți polimeri și de a mări eficiența sensibilității la interacțiune cu energia din domeniul Vis.
- Sinteza compușilor organici coordonativi pe baza ionului trivalent Eu(III) mono – și dinuclear pentru recepționarea eficientă a energiei ultravioletă a luminii solare și a mări randamentul cuantic de luminescență.
- Caracterizarea experimentală și teoretică a compușilor organici pe baza ionului Eu(III) pentru determinarea mecanismului de transfer de energie din matricea polimerică și de la liganzi către ionii mono- și dinucleari a COC.
- Dezvoltarea unei noi tehnologii pentru sintetizarea materialelor nanocompozite fotoluminescente din compuși amorfi (As_2S_3) cu compuși de coordonare COC care include: alegerea polimerilor și liganzilor perspectivi.

4. Acțiunile realizate pentru atingerea scopului și obiectivelor proiectului

Pentru atingerea scopului și obiectivelor proiectului au fost efectuate-realizate următoarele acțiuni:

Au fost procurate materialele chimice: Bistrifluoracetamide, Triphenilphosfodoxide, Europium trichloride hexahidrate, Europium nitrate pentahidrate, Terbiu chloride hexahidrate, Yterbium nitrate pentahidrate, Syn-2-Pridinealdooxide, H_2SO_4 , Tetrahydrofurane.

Au fost procurate cântar analitic electronic și baie cu ultrasunet pentru dissoluția materialelor în solvenți.

Au fost organizate locurile de lucru pentru sinteză, studiile optice și luminescență.

S-au efectuat cercetările optice și luminescente a polimerilor și liganzilor.

Au fost sintetizați 3 compuși organici coordonativi (COC) $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$, $Eu(DBM)_3Phen$ și compusul dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$.

Au fost obținute straturi subțiri nanocompozite din As_2S_3 și compușii COC și compoziții pe baza lor.

Au fost caracterizate proprietățile fizice a compușilor $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)$ și $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2 \cdot phen$.

5. Rezultatele obținute

5.1. Sinteza compusului coordonativ Eu(DBM)3Phen și proprietățile de fotoluminescență

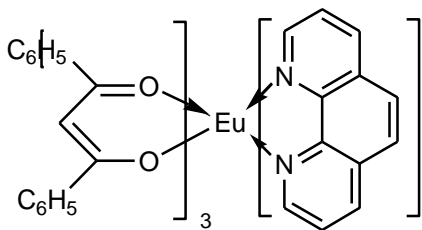


Fig. 4. Structura moleculară a lui Eu(DBM)3Phen

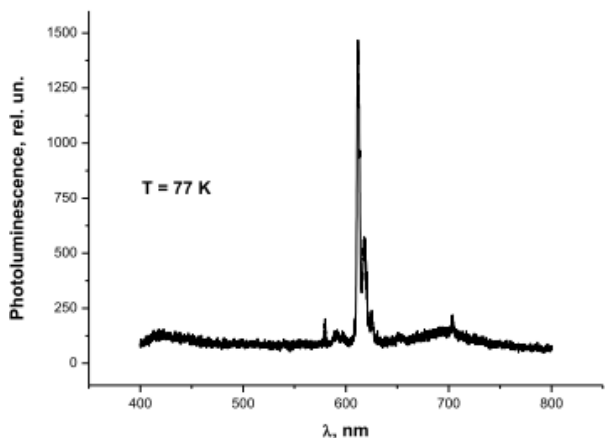


Fig. 5. Spectrul de fotoluminescență Eu(DBM)3Phen la T = 77 K

Pe Fig. 4. Este prezentată structura moleculară a lui Eu(DBM)3Phen. Spectrul de fotoluminescență Eu(DBM)3Phen la T = 77 K (Fig.5) constă dintr-un maximum îngust situat la 614 nm.

5.2. Sinteza compusului coordonativ Eu(TTA)3(Ph3PO)2 și proprietățile de fotoluminescență

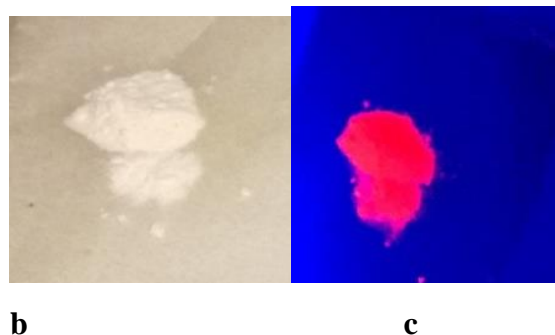
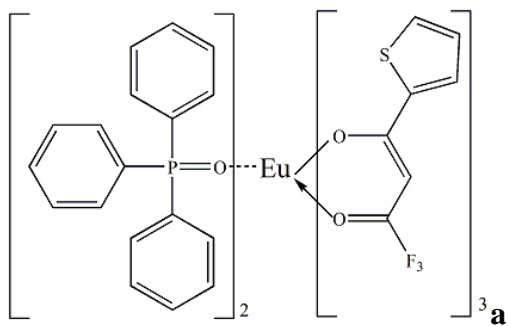


Fig. 6a,b,c. (a) Formula de structură gresita(CF₃) a compusului cordinativ Eu(TTA)₃(Ph₃PO)₂, (b) imaginea compusului cordinativ pulbere iluminat cu lumina Vis și (c) iluminat cu lumină UV

5.3. Spectrele de fotoluminescență a compusul coordinativ Eu(TTA)3(Ph3PO)2

La excitarea cu lumina violetă (405 nm), compusul cordinativEu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ prezintă o luminescență roșu intens cu bandă de emisie dominantă la aproximativ 615 nm (Fig.7). Spectrele de FL înregistrate în intervalul de temperatură 10.7 – 300 K la excitarea cu λ=405 nm sunt reprezentate pe Fig. 7. Spectrele de emisie FL ale COC Eu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ prezintă benzi înguste în regiunea 575 – 725 nm. Aceste benzi de emisie sunt legate de tranzițiile ⁵D₀→⁷F_i (i=0 – 4) ale ionului Eu(III). Luinescența intensă se datorează tranziției ⁵D₀→⁷F₂ a ionului Eu(III). La

scăderea temperaturii, maximele vârfurilor cresc ușor, precum și rezoluția divizării benziilor.

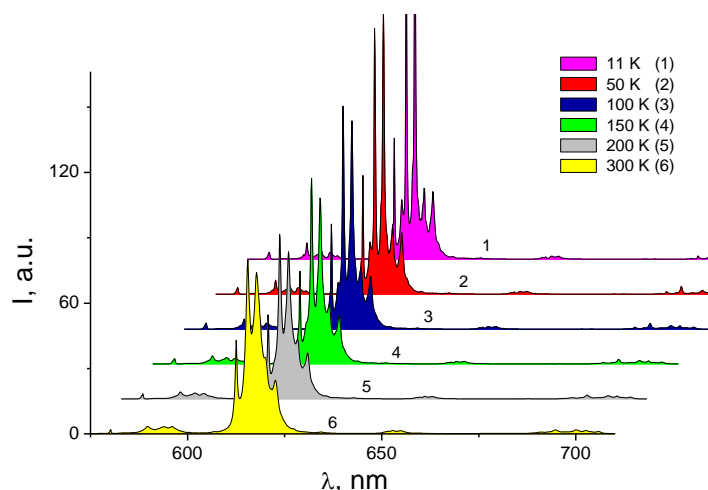


Fig. 7. Spectrele FL ale straturilor subțiri de mostra complexului $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ la diferite temperaturi ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)

Tranziția dipolului electric ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ este cea dominantă în spectrul de emisie FL al complexului $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$. Raportul de intensitate integrat caracteristic (parametrul de simetrie) $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ variază între 17,4 – 17,8 în domeniul temperaturii 11 – 300 K. O astfel de rată ridicată a parametrului de simetrie se referă în mod obișnuit la compuși coordinați cu ioni de $\text{Eu}(\text{III})$, unde ionul de $\text{Eu}(\text{III})$ nu este la un centru de inversiune. De asemenea, poate fi legat de un mediu extrem de polarizabil în jurul ionului $\text{Eu}(\text{III})$.

Tabelul 1 ilustrează intensitățile integrate ale tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=0-4$) pentru diferite temperaturi. Se poate observa că în acest interval de temperatură intensitatea integrată FL este aproape constantă.

Tabelul 1. Intensitățile integrate ale tranzițiilor ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=0-4$).

T, K	Intensitățile integrate de FL a tranzițiilor $\text{Eu}(\text{III})$				
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
10.7	2.1183	21.1348	367.9323	4.7150	12.5226
50	1.9608	20.7041	361.6521	5.3115	12.2244
100	1.8360	20.3745	356.3481	5.5462	12.2980
150	1.7759	20.0654	352.0475	5.3984	12.9192
200	1.3223	19.9642	361.8700	5.2203	13.1090
300	0.9097	20.0554	352.4475	5.2984	12.9192

Tabelul 2 Parametrii fotoluminescenței al compusului $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$

T = 10.7 K	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
λ , nm	580.4075	589.9373	611.7868	651.4420	704.6708
S, nm	2.5325	21.1965	238.0805	1.8158	8.0813
$\bar{\lambda}$, nm	580.4480	593.4420	614.7017	653.7654	699.9826
$S(^5D_0 \rightarrow ^7F_i)/S(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	0.1194	1	11.2320	0.0856	0.3812
$A_{0 \rightarrow i}(i = 0, \dots, 4)$	5.8773	50	582.4034	4.7298	22.5777
β , %	0.95	8.12	94.6		3.66

Tabelul 3. Parametrii optici și FL ai $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ (300 K)

E_g , eV	$\Delta\lambda$, nm	η , %	A_r , s^{-1}	Ω_2 , cm^2	Ω_4 , cm^2
3.10	5.6030	53.46	1165.58	8.91×10^{-19}	9.63×10^{-20}

Tabelul 2 ilustrează câțiva parametri optici și fotoluminescenți ai compusului $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ determinați din datele experimentale. Acești parametri sunt următorii: probabilitatea de tranziție radiativă A_{rad} , durata de viață a FL τ_{exp} , η eficiența cuantică intrinsecă, parametrii de intensitate S_j și semilățimea $\Delta\lambda_{FWHM}$ a tranziției $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Profilul de dezintegrare FL înregistrat la 300 K sub excitație laser pulsată 337 nm prezintă dezintegrare biexponențială. Fig. 12 ilustrează profilul cinetic a FL înregistrat pentru linia de emisie la 615 nm. Timpii de viață caracteristici sunt 0,18 ms și 0,36 ms. Cel mai probabil mecanism pentru a explica această dezintegrare biexponențială este de transfer invers de la metal la starea triplet a ligandului organic.

Pentru ionii lantanidelor trivalente în matricea gazdă, există patru mecanisme diferite de excitare: excitarea directă a ionilor RE prin tranziții $4f \rightarrow 4f$ și excitarea prin matrice prin transfer de sarcină sau transfer de energie. Luminescența mare la COC $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ cu benzile înguste de emisie, împreună cu duratele de viață lungi, fac compusul atractiv pentru potențiale diverse aplicații în optoelectronică și necesități biologice medicale.

5.4. Sinteza și caracterizarea compusului coordonativ $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$

Compusul preparat este stabil în aer pentru o perioadă lungă de timp (Fig. 13), este solubil în etanol, metanol, eter, dimetilformamidă și dimetilsulfoxid, dar este insolubil în apă. Structura moleculară propusă a complexului $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ este ilustrată în Fig. 14.

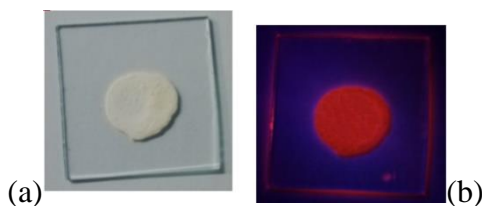


Fig.13. Fotografii care reprezintă mostra de pulbere $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$: (a) proba în lumina zilei; (b) proba la iradiere cu lumină albastră 405 nm

5.5. Metoda de caracterizare a complexului $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$

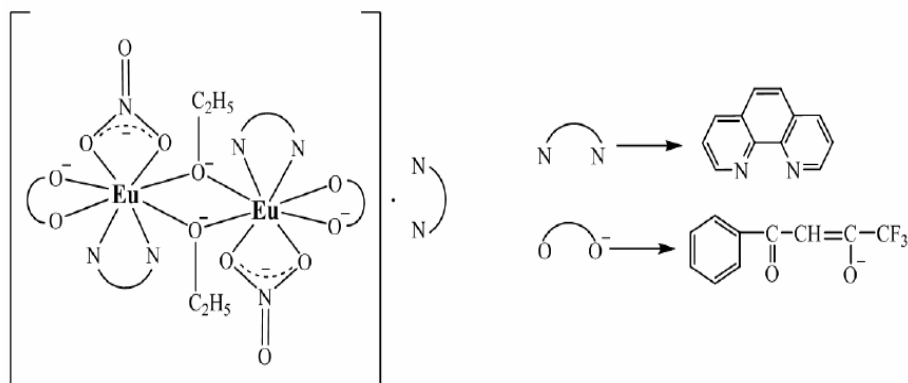


Fig.14. Structura moleculară propusă pentru complexul $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$

5.6. Spectrele de absorbție în infraroșu

Benzile de absorbție înregistrate în spectrele IR la 1180 și 1135 cm^{-1} sunt atribuite oscilațiilor de valență ale grupului CF_3 , ν_{as} și, respectiv, ν_{s} . Înregistrarea benzii de absorbție la 731 cm^{-1} și 700 cm^{-1} confirmă prezența ligandului btfa în complexul $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$. Radicalii de etil (C_2H_5) au fost identificați în complex după prezența benzilor de absorbție la 1459 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ și 1377 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, 1473 cm^{-1} (oscilații în foarfece de CH_2), și 1470 cm^{-1} și 1466 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_2)$. Ionii de azotat NO_3^- sunt evidențiați de benzi puternice de absorbție la 1489 cm^{-1} și 1290 cm^{-1} , precum și de o bandă caracteristică la 1026 cm^{-1} .

Componenta de o-fenantrolină în complex a fost identificată prin înregistrarea benzilor de absorbție la $3061\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CH})$; 1637 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$; și 1575 , 1498 și 1441 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$ în inelul aromatic, precum și prin prezența benzilor de absorbție $\delta(\text{CH})$ la 847 cm^{-1} și 767 cm^{-1} .

Prezența în complexul $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ a monoanionilor de benzoil trifluoracetona (btfa) este confirmată prin înregistrarea unei benzi puternice de absorbție la 1610 cm^{-1} . Această bandă poate fi atribuită grupei carbonil, fiind slăbită de rezonanța dintre legăturile $\text{C}-\text{O}-\text{M}$ și $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{M}$ ca urmare a formării inelului pseudo-aromatic în cadrul coordonării ligandului btfa la ionul $\text{Eu}(\text{III})$. În spectrul IR al btfa, banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ poate fi observată ca o absorbție puternică la 1600 cm^{-1} , care în stare solidă conține legături intramoleculare de hidrogen. În spectrul IR al complexului, această bandă este foarte intensă și e deplasată la o frecvență mai mare, la 1610 cm^{-1} . Deplasarea acestei benzi în complex și apariția unei benzi noi la 460 cm^{-1} , în raport cu spectrul ligandului, indică coordonarea btfa cu ionul europiu(III) prin intermediul atomilor de oxigen. Alte benzi noi care apar în spectrul complexului în regiunea $560\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ în comparație cu spectrele o-fenantrolinei și btfa, și anume la 554 , 433 și 418 cm^{-1} , pot fi atribuite altor legături $\text{Eu}-\text{O}$ cu ioni NO_3^- și punți OC_2H_5 .

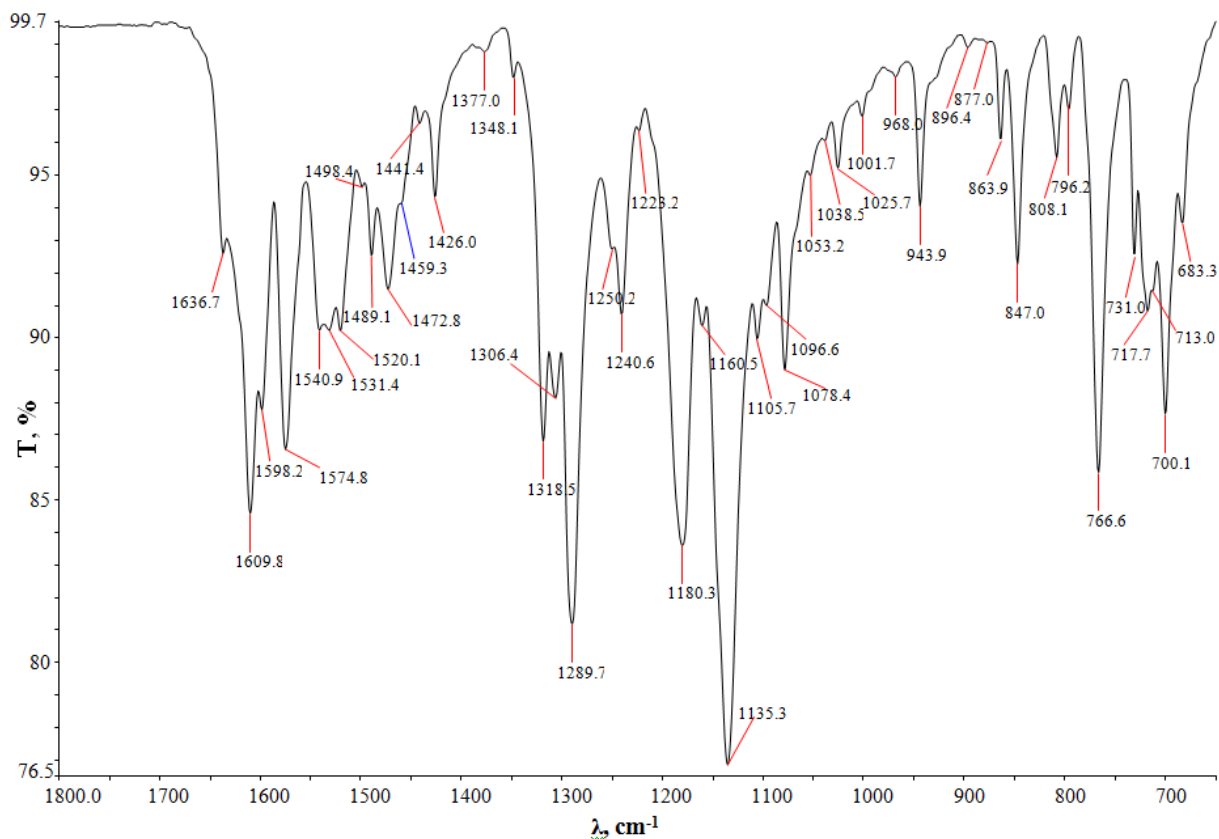


Fig. 15. Spectrul IR al complexului $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$

Banda de absorbție $\nu(\text{C}=\text{N})$ din spectrul *o*-fenantrolinei monohidrat apare la 1646 cm^{-1} , în timp ce în spectrul complexului, banda se deplasează la o frecvență mai mică de 1637 cm^{-1} , care demonstrează indirect coordonarea moleculelor de *o*-fenantrolină la ionul europiu(III). Banda la 1637 cm^{-1} este legată de oscilațiile de întindere $\nu(\text{C}=\text{N})$, valoarea ei fiind tipică pentru grupa funcțională imină coordonată cu ionii Ln(III). Coordonarea acestui ligand cu atomul de metal este dovedită direct de banda de intensitate medie la 517 cm^{-1} . Caracterul spectrului de absorbție IR este în concordanță bună cu structura moleculă propusă a compusului (Fig. 15).

5.7. Spectrul de excitație

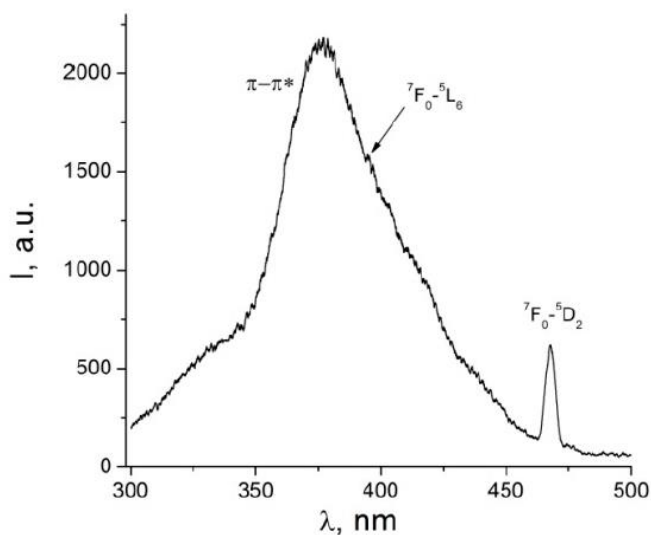


Fig. 16. Spectrul de excitație al complexului $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ la 300 K pentru tranziția ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ la 612 nm

Spectrul de excitație al complexului a fost înregistrat la temperatura de cameră (300 K) prin monitorizarea emisiei la 612 nm, corespunzătoare tranziției ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a ionului Eu(III) (Fig. 16).

Tranziția ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a ionului Eu(III) este considerată ca fiind una hipersensibilă la simetria locală a ionului Eu(III), și reprezintă o structură fină, determinată de influența câmpului electric molecular al ligandului asupra nivelului degenerat ${}^7\text{F}_2$ al ionului Eu(III).

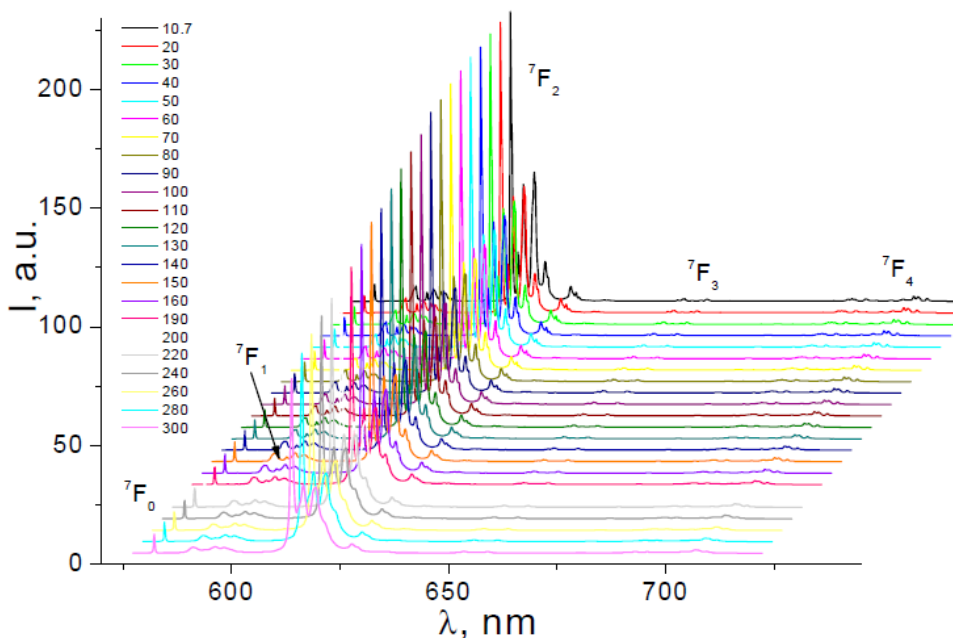


Fig. 17. Spectrele de emisie FL ale probei de pulbere măsurate la diferite temperaturi ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)

Micsorarea temperaturii duce la scăderea lățimii de bandă și creșterea intensității picurilor de

emisie, ceea ce se datorează interacțiunii slabe electron-fonon a centrului de luminescență.

Odată cu micșorarea temperaturii, pe lângă o mică deplasare a poziției picurilor benzilor de emisie, se poate observa îngustarea scabă a liniilor de emisie. Dependența de temperatură a intensității integrate pentru diferite benzi de emisie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-4$) este ilustrată în Fig.24. Pentru toate benzile de emisie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$, intensitatea integrată pare a fi constantă și nu observăm micșorarea luminescenței odată cu creșterea temperaturii. O astfel de dependență a intensității integrate în raport cu temperatura poate fi explicată prin faptul că tranzițiile atomice interne au loc în învelișul $4f$ a ionului și nu sunt afectate de variația temperaturii în intervalul 10,7-300 K.

Tabelul 4. Parametrii tranzițiilor de fotoluminescență ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i = 0,1,2,3,4$) pentru compuşii mononucleari de coordonare bazați pe Eu(III) $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2 \cdot \text{phen}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm (pulbere)).

T = 10.7 K	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
λ , nm	580.4075	589.9373	611.7868	651.4420	704.6708
S, nm	2.5325	21.1965	238.0805	1.8158	8.0813
$\bar{\lambda}$, nm	580.4480	593.4420	614.7017	653.7654	699.9826
$S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i)/S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$	0.1194	1	11.2320	0.0856	0.3812
$A_{0 \rightarrow j}, (i = 0, \dots, 4)$	5.8773	50	582.4034	4.7298	22.5777
β , %	0.95	8.12	94.6		3.66

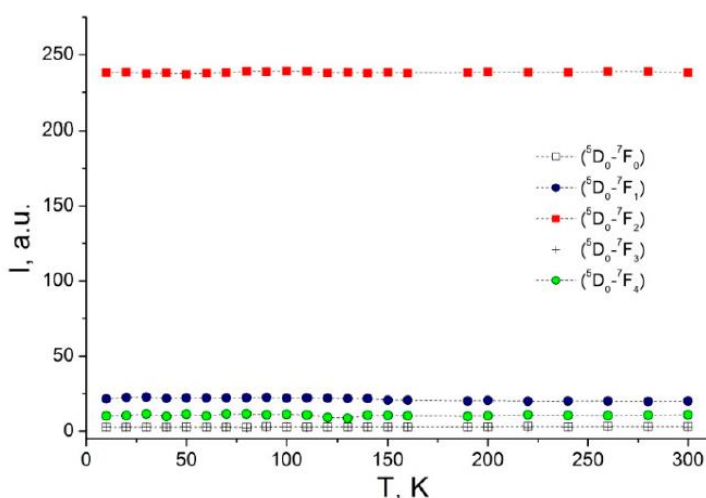


Fig. 25. Dependența de temperatură a intensității integrate pentru diferite tranziții ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0-4$).

Raportul $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ rămâne neschimbat pe măsură ce temperatura scade de la 300 K la 10,7 K, ceea ce sugerează lipsa transformărilor de structură. Relaxarea temporală a luminescenței

a fost monitorizată la 612 nm în probe de pulbere sub excitarea impulsurilor laser de 337 nm (Fig. 25).

Din Fig.25 găsim $I_T/I_{MD} = 14,95$ și timpul de viață radiativă τ_r calculat din (3), se află a fi 1,35 ms. Timpul de viață τ_r este legat de randamentul cuantic intrinsec Q_{Eu} și timpul de viață observat τ_{obs} al luminiscentei prin ecuația de mai jos:

$$Q_{Eu} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_r} \quad (4)$$

Randamentul cuantic intrinsec Q_{Eu} calculat din (4) este egal cu 55,1%. Randamentul cuantic Q total al luminescenței este determinat de eficiența transferului energiei de la ligand către metal η_{sens} (eficiența sensibilizării) și randamentul cuantic intrinsec Q_{Eu} prin ecuația de mai jos:

$$Q = \eta_{sens} \times Q_{Eu} \quad (5)$$

Randamentul cuantic total al luminiscentei Q al complexului, măsurat prin metoda sferei de integrare, s-a dovedit a fi egal cu 49,2%. Din ecuația (5) eficiența sensibilizării s-a calculat a fi $\eta_{sens} = 89,3 \%$. Randamentul cuantic și timpul de viață al luminiscentei pentru complexul sintetizat $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ sunt comparabile cu datele experimentale raportate în literatură, în special cele, care conțin ligandul 1,10-fenantrolină.

5.8. Procedeu de obținere a compoziției amorfe luminifore $As_2S_3:Eu(DBM)_3Phen$

Scopul lucrării a fost obținerea compoziției amorfe luminifore pe baza As_2S_3 și $Eu(DBM)_3Phen$ pentru amplificarea proprietăților de sensibilitate și de asemenea pentru înscriere a informației holografice, aplicarea ei în domeniul optoelectronicii, etc.

Sinteza directă a As_2S_3 cu ionii de Europiu are o luminescență foarte mică. În lucrare se descrie o metodă nouă de obținere a compoziției amorfe în formă de straturi subțiri cu proprietăți luminifore. Filmele subțiri pe substrat de sticlă optică a compoziției amorfe $As_2S_3:Eu(DBM)_3Phen$ a fost obținute prin metoda coevaporării simultane termice în vid ($2 \cdot 10^{-5}$ mm. Hg) din 2 evaporatori din tantal: „cvasi-închis” pentru As_2S_3 în formă de luntre pentru $Eu(DBM)_3Phen$. În afară de aceasta, instalația de vid VUP-4 a fost echipată cu înregistrarea și menținerea constantă a temperaturilor evaporatorilor în timpul evaporării ceea ce a asigurat menținerea unei viteze de condensare constante pe perioada de evaporare. Distanța dintre evaporator și substrat a fost egală cu 21 cm. Filmele amorfe transparente au fost obținute cu grosimile în intervalul $125 \div 1000$ nm.

Pe Fig.27 este prezentată mostra compoziției amorfe $As_2S_3: Eu(DBM)_3Phen$ divizată în 2 părți cu 2 grosimi diferite: 0.9 și 3 μm de partea stânga și dreapta respectiv. La iluminare mostrelor cu lumină violetă (450 – 500 nm) apare o luminescență abundanță în domeniu roșu. După cum se observă mostra are luminescență mai slabă și la lumina de zi.

Pe Fig. 28 este prezentat spectrul de FL a mostrei cu grosimea de 3 μm la excitarea cu laserul de $\lambda_{exc}=405$ nm. Maximul FL este la 614 nm iar semilățimea îi mai mică decât 10 nm, ceea ce se poate apreciat ca luminescența laser.

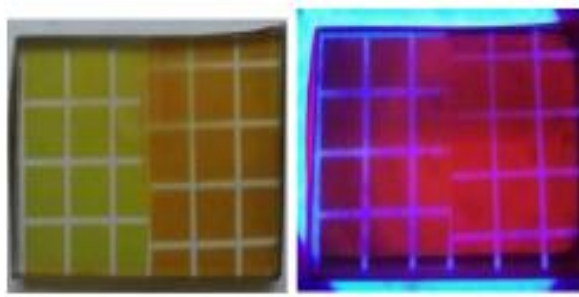


Fig. 27. Fotirafia probei la iluminare cu lumina vizibilă (a) și violeta(b).

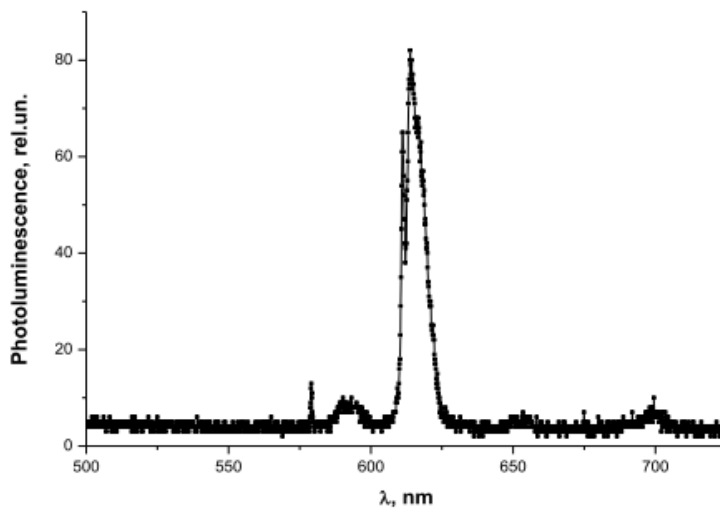


Fig. 28. Spectrul de fotoluminescență a compoziției $As_2S_3: Eu(DBM)_3Phen$. $\lambda_{ex}=405$ nm, $T=300$ K.

Anul 2023

Rezultate obținute:

5.9. Sinteza compozitului sticlos $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ și studiu proprietăților fizice

Se sintetizează semiconductorul sticlos nanostructurat $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ și s-au obținut filme subțiri din acest material. Proprietățile fizice și structurale ale materialului în vrac și ale straturilor subțiri au fost caracterizate folosind microscopia electronică SEM-EDX, difracția XRD și micro-Raman. Investigațiile detaliate au arătat natura amorfă și omogenă a probelor. S-a determinat numărul mediu de coordonare al compozitului de 2,4 și perechea de electroni singuri de 3,2.

Semiconductorul de calcogenură amorfă $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ a fost sintetizat și s-au obținut filme bazate pe acesta. Investigațiile XRD și imagini optice au arătat că natura amorfă și omogenă a probelor.

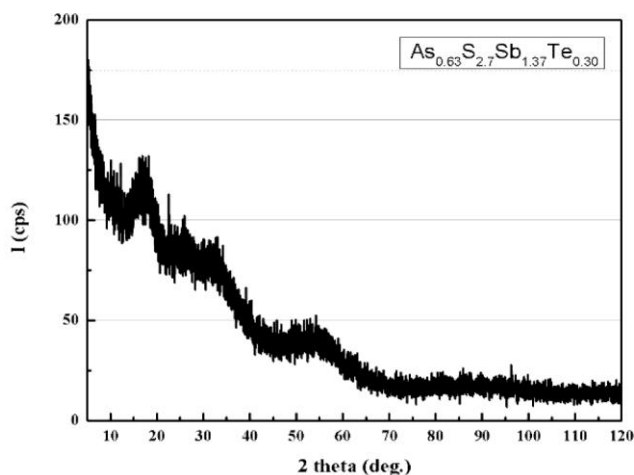


Fig. 1. XRD patterns for bulk material of

Iradieria filmelor cu lumină duce la o deplasare paralelă a transmisiei spectrului la intervalul IR. Materialele cu compoziție $As_{0.63}S_{2.7}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ au un nivel ridicat transparența optică au o transparență optică ridicată, ceea ce le face să promită pentru aplicații în dispozitive de memorie holografică, înregistrator optic de amplitudin e și fază, procesare optică unități și altele.

Tab1. Analiza cantitativă și distribuția elementară a

Elements:	<i>S</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>
Calculated, %	13.93	25.55	49.23	11.29
Average measured, %	12.73	25.05	50.06	11.72

compozitului

S-a observat o distribuție uniformă a elementelor, ceea ce demonstrează omogenitatea materialului.

Compoziția filmelor subțiri reproduce practic compoziția în vrac. Materialul amorf posedă atât omogenitate bună, cât și transparență optică ridicată.

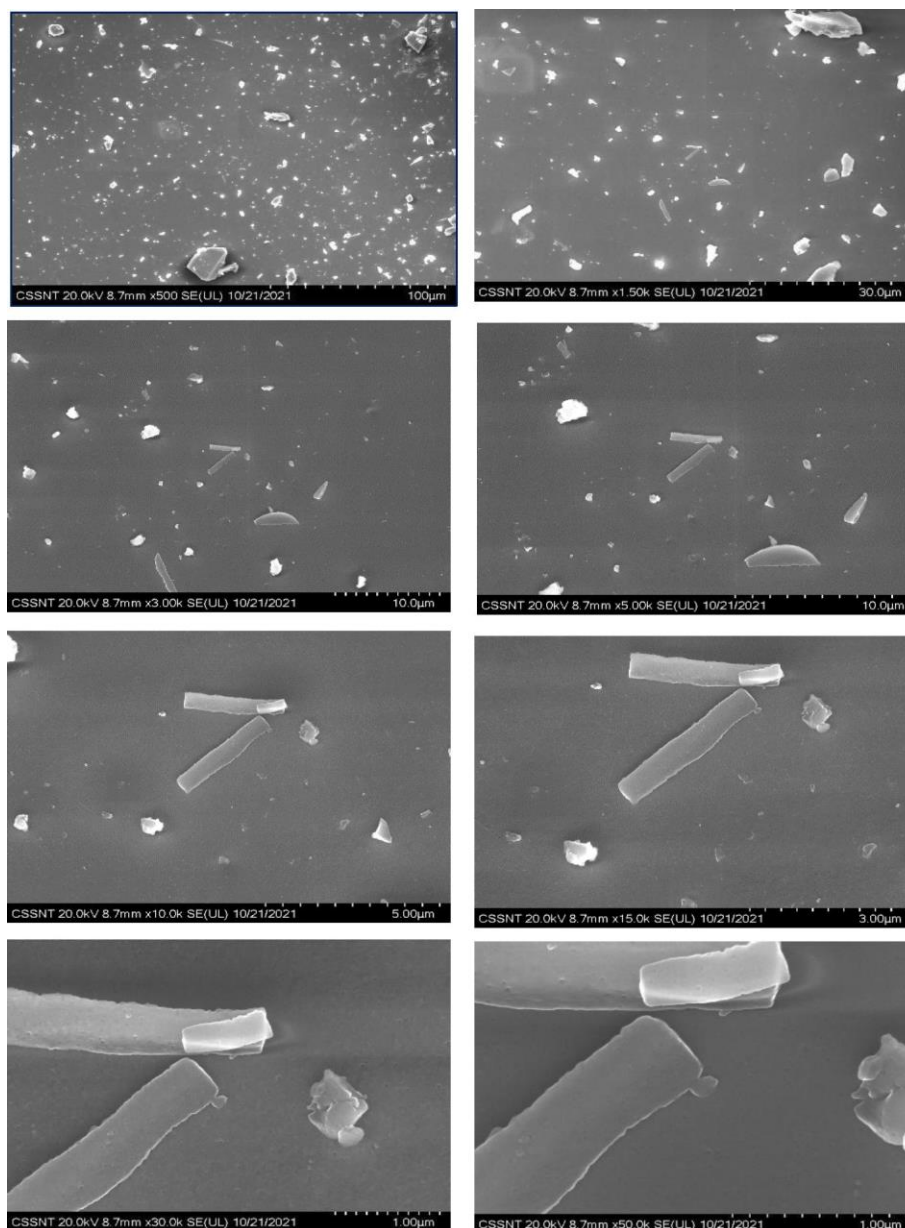


Fig.2. Imaginile de electroni secundari au fost obținute la diferite mărimi: 500x, x1.5K, x3K, x5K, x10K, x15K, x25K, x50K și x100K

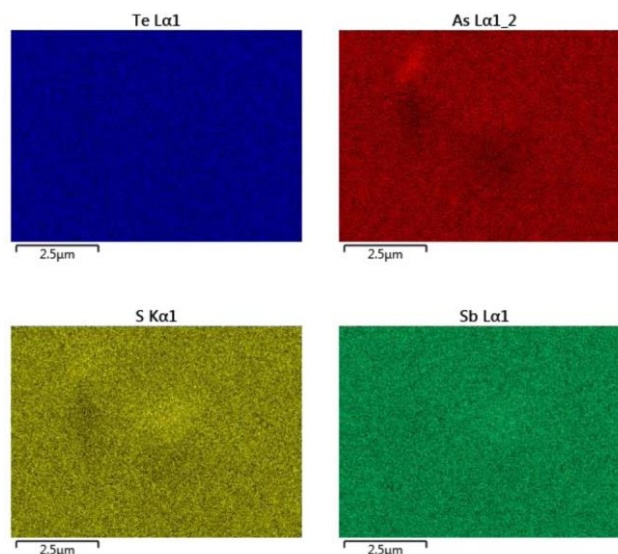
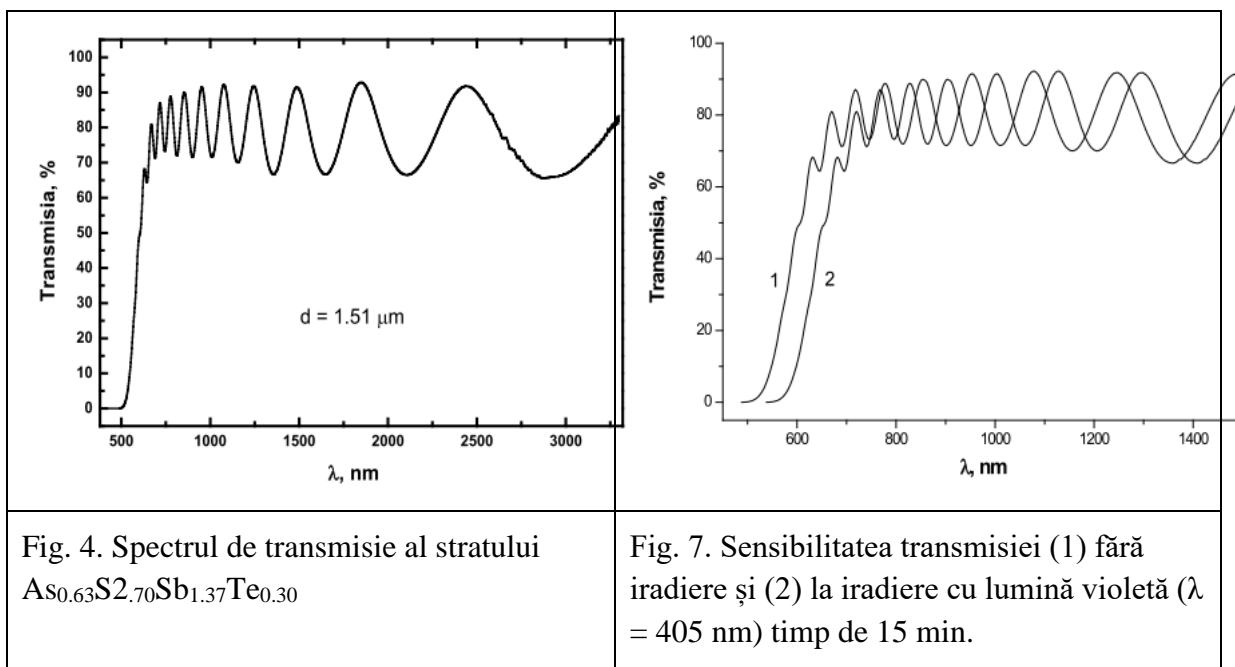
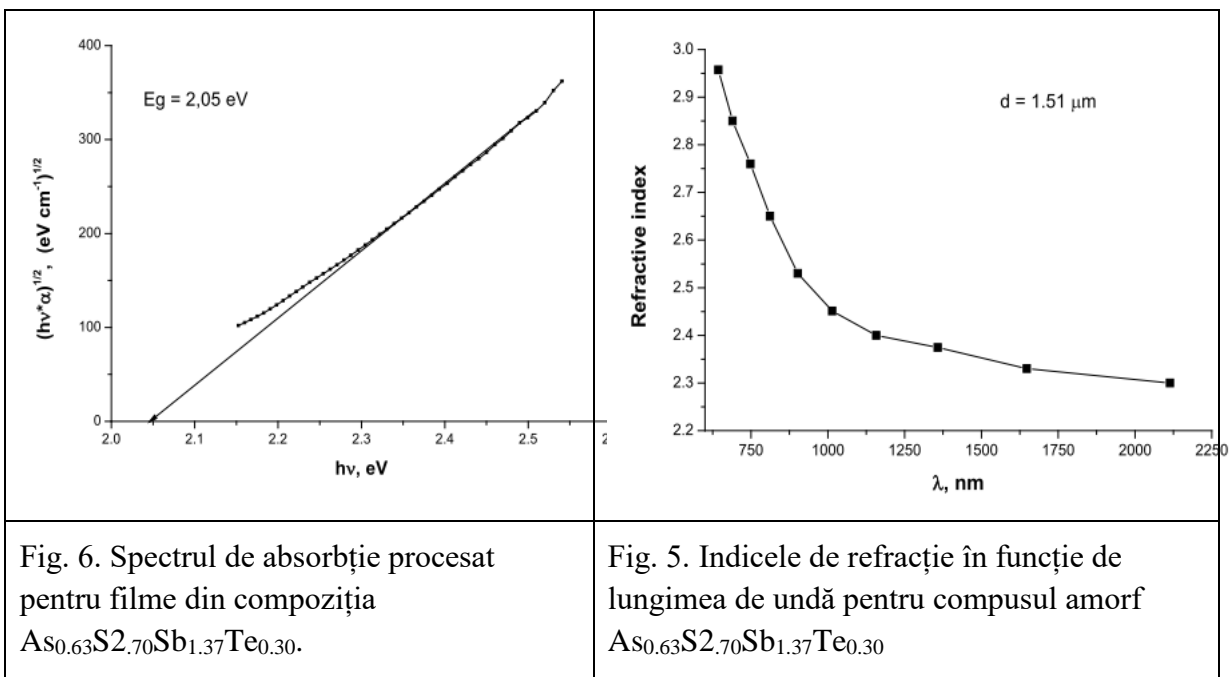


Fig. 3. Imaginile hărții și distribuția elementelor pe aceeași arie de pulbere de $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$. Maparea a fost analizată la mărirea x20K (color online)

Spectrul de transmisie optică în gama UV-Vis de filme subțiri $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ arată o bună transparență în spectrul interval 0,7-3,5 μm cu un singur prag de absorbție la 2,05 eV și cu indice de refracție în infraroșu 2.3.





Au fost investigate modificările fotoinduse în spectrul de transmisie sub iluminare UV. Dispersia indicelui de refracție a fost obținută pentru un interval spectral larg. Din spectrul de absorbție interpretat ca tranziții optice indirecte s-a obținut valoarea de 2,05 eV a benzii optice interzise. Filmele subțiri obținute din materialul sintetizat au avut schimbări mari de transmisie fotoinduse sub iradiere UV. Din acest motiv, compusul amorf $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$ poate fi propus pentru aplicare în dispozitive de memorie și medii de înregistrare.

5.10. SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENȚI $Eu_x(Cht)_{1-x}$

Complexii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pe bază de chitosan (Cht) și europiu trivalent au fost sintetizați prin reacție termică directă dintre $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ și Cht în soluții de apă distilată și caracterizați prin spectroscopiile IR și fotoluminescență (FL). Vizualizarea microscopică a suprafeței materialului și straturilor subțiri a dezvăluit o omogenitate bună, fără nici o separare de fază. Spectrele de emisie prezintă benzile înguste caracteristice ale ionului Eu^{3+} și banda largă cu maximumul la 480 nm atribuită lui Cht ca gazdă polimerică și ligand a Eu^{3+} . În concluzie, complexii $Eu_x(Cht)_{1-x}$ pot fi utilizați ca un nou material luminescent pentru aplicarea în medicină, biologie, optoelectronică.

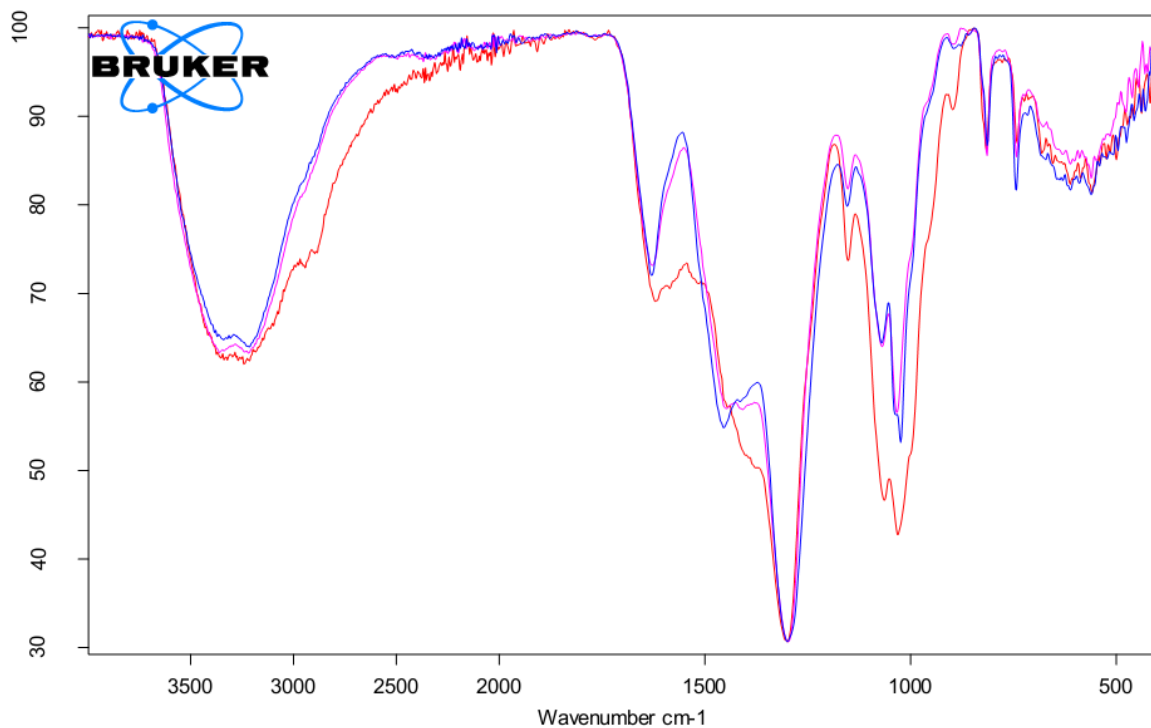


Fig.8. Spectrele IR al complexelor chitosanului $\text{Eu}_x(\text{Chit})_{1-x}$: roșu ($x=0.3$), galben ($x=0.5$), violet ($x=0.6$).

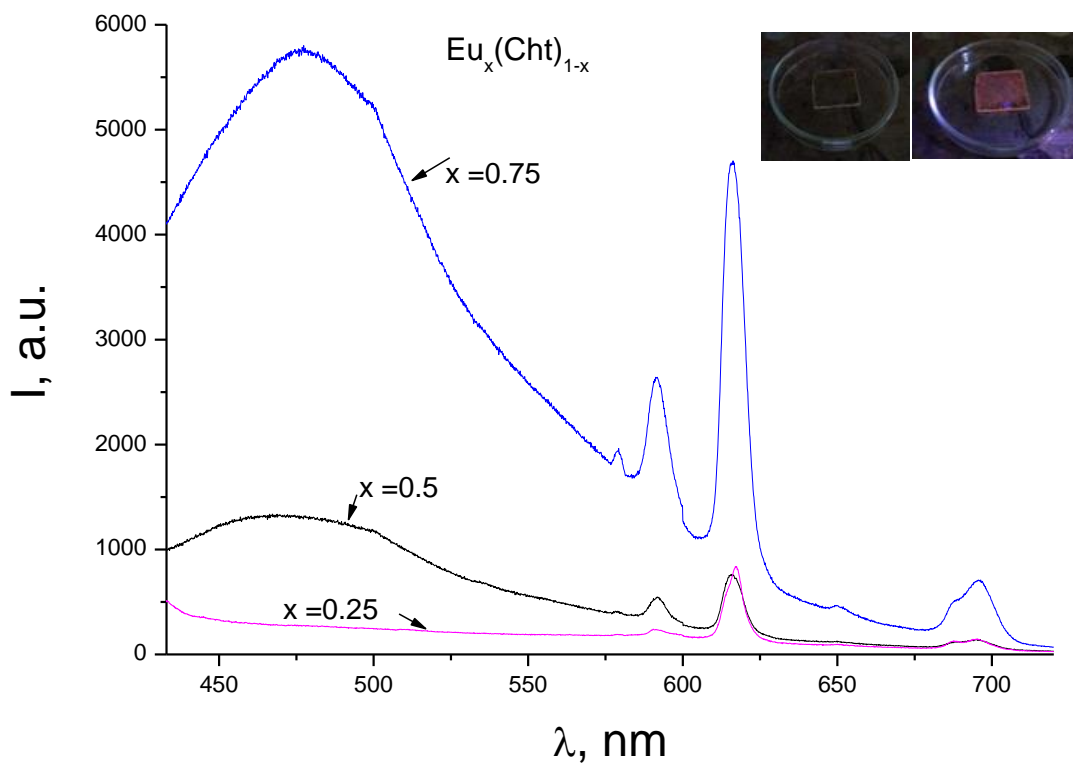


Fig. 9. Spectrele de FL a probelor depuse pe support de sticlă prin metoda casting și imaginile

probei la iluminare fără și cu lumina UV

Tab. 2. Maximele spectrelor micro-Raman

Powder, cm^{-1}	Thin films, cm^{-1}
86.68	81.54
105.76	-
131.36	132.12
168.63	176.35
238.90	236.85
310.52	309.30
643.54	-

Din analiza spectrelor de FL și IR se propune schema de sinteză a complexului $\text{Eu}_x(\text{Cht})_{1-x}$ și formarea legăturilor chimice a lui.

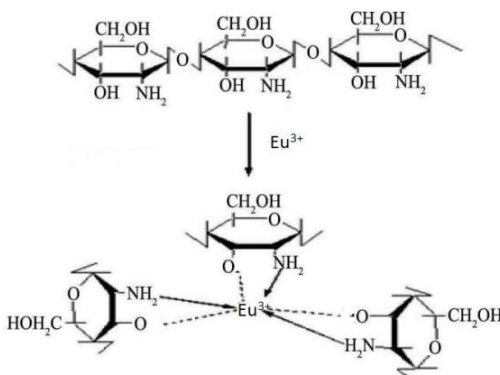


Fig. 10. Schema de sinteză a complexului $\text{Eu}_x(\text{Cht})_{1-x}$

5.11. Straturi Sol-Gel pe bază de ITO care conțin complexe de pământuri rare pentru celule solare și optoelectronice obținute la temperaturi joase

A fost dezvoltată metodă sol-gel pentru sinteza filmelor ITO cu nanocristale $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} ($\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+}) încorporate, care prezintă o acoperire pe suprafața unei celule solare fotovoltaice. Nanocristalele au fost introduse într-o matrice bazată pe ITO. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (ITO) este un semiconductor cu o bandă interzisă de 3,0–4,3 eV, oferind o transmisie mare în regiunea luminii vizibile.

Este prezentată o metodă nouă de sinteză a materialelor organice-anorganice nanocompozite dopate cu elemente de pământuri rare. Au fost determinate modurile optime de formare a straturilor de polimer compozit. S-a stabilit influența compoziției inițiale și a modurilor de tratament termic asupra grosimii, aderenței și proprietăților optice ale filmelor rezultate.

Au fost efectuate studii ale topografiei suprafeței și ale proprietăților spectrale și luminescente ale filmelor polimerice rezultate.

A fost dezvoltată tehnica de sinteză a filmelor sol-gel ITO cu nanocristale $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} încorporate care prezintă o strălucire de lungă durată pe suprafața unei celule solare fotoelectrice.

Metoda Pechini asigură intensitatea luminescenței filmelor ITO cu nanocristale $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$,

Yb^{3+} de 4 ori mai mare decât metoda de depunere chimică.

Dezvoltarea unei tehnici de sinteză a filmelor sol-gel ITO cu nanocristale $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} încorporate prezintă o acoperire de lungă durată pe suprafața unei celule solare fotoelectrice. Au fost studiate proprietățile straturilor de ITO pentru aplicare ulterioară în optoelectronică și energie solară.

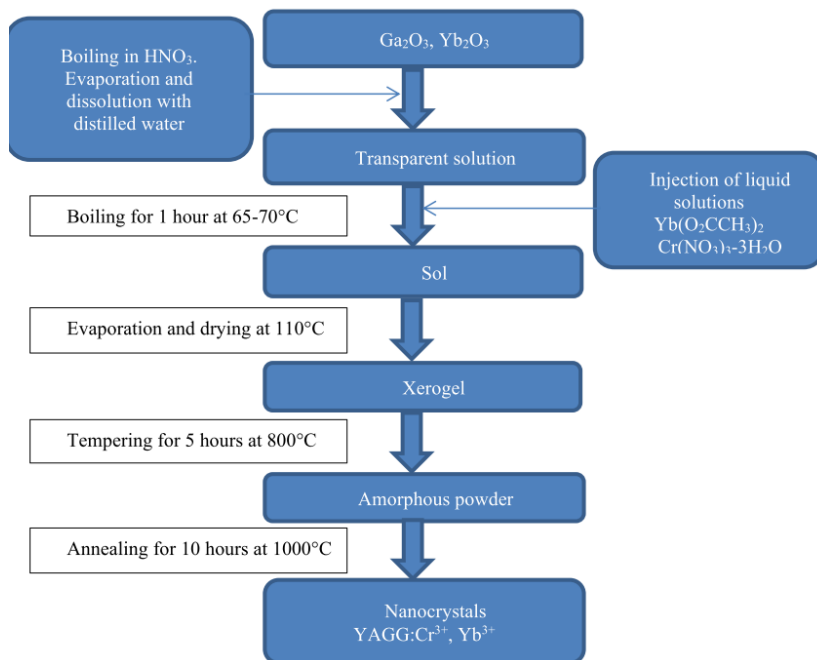


Fig. 11. Schema producției de nanocristale $\text{YAGG}:\text{Cr}^{3+}$, Yb^{3+} .

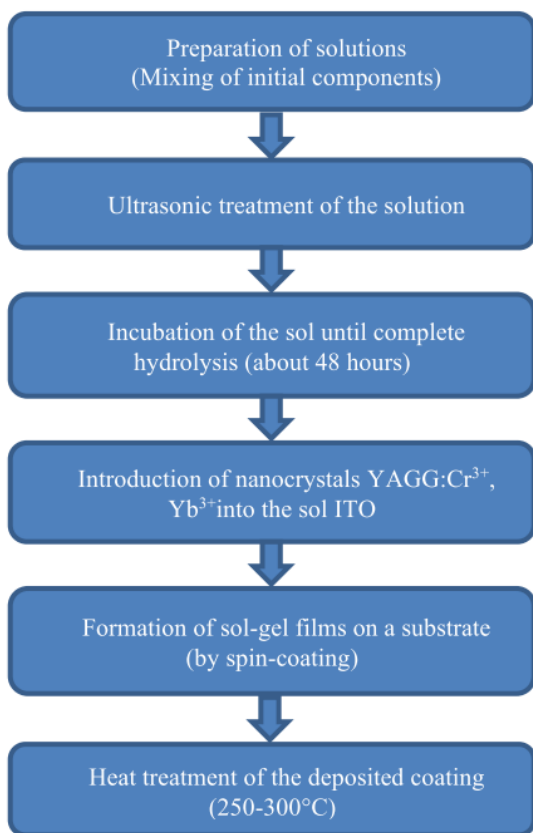


Fig. 12. Tehnica de realizare a acoperirilor sol-gel prin introducerea de nanocristale

Concentrația lui polivinilbuterol, Wt, %	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Viscozitatea, mm ² /s	1.67	1.84	2.16	3.41	5.45	6.83	8.12	9.2	11.73

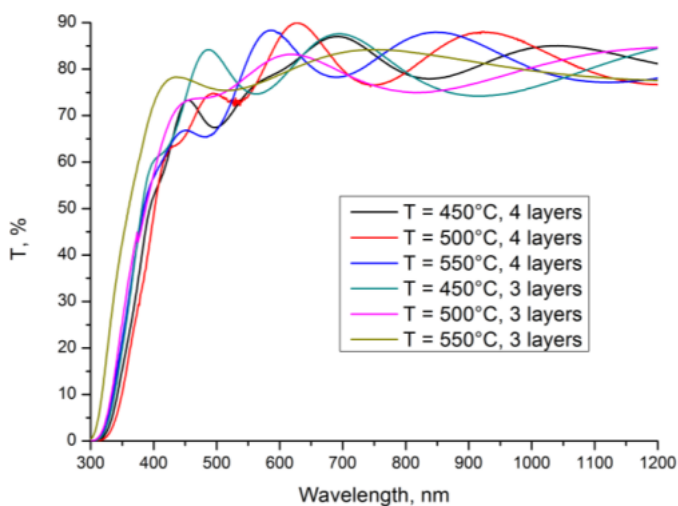


Fig.13. Spectrele de transmisie ale straturilor ITO

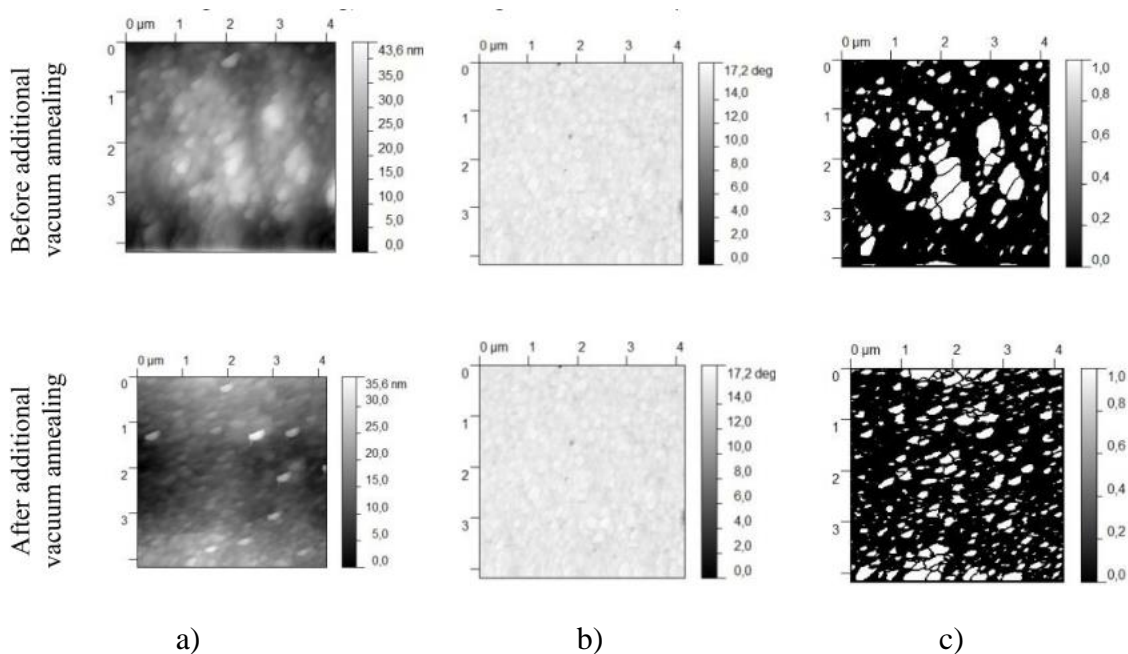


Fig. 14. Imagini AFM tipice ale suprafeței unei probe de ITO: a topografie, b contrast de fază, c marcarea granulelor. Zona de scanare a fost de 4×4 μm. Înainte de recoacere suplimentară în vid. După recoacere suplimentară în vid.

5.12. Studiul matricelor nanocompozitelor pe baza de pământuri rare și obținerea unor elemente practice pe baza lor.

Nanocompozitele pe baza de pământuri rare și obținerea unor elemente practice pe baza sticlelor calcogenice, , polimerilor PEPC, polyvinylbuteral, chitosan.

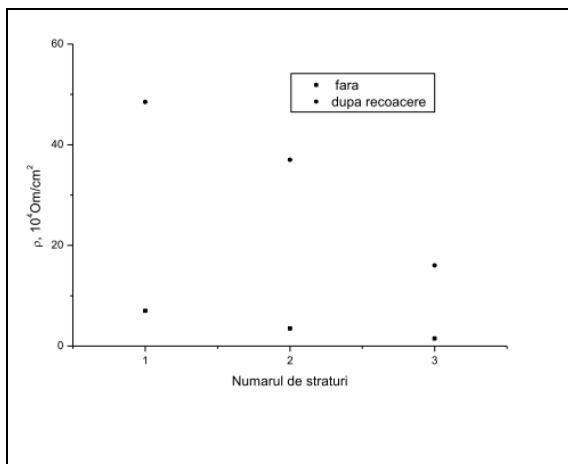


Fig.15 Rezistivitatea straturilor de ITO în funcție de temperatura de recoacere și numărul straturilor

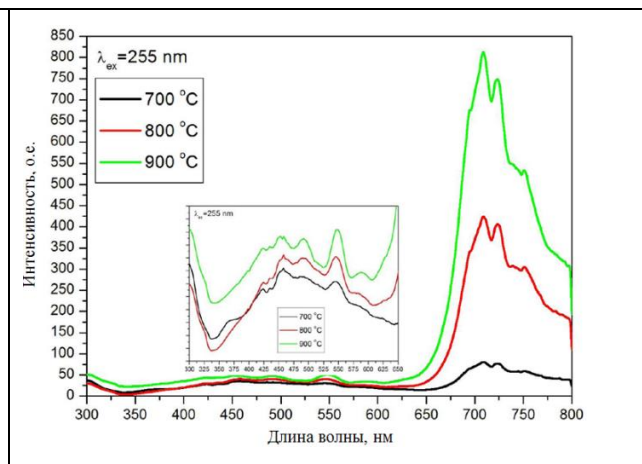


Fig. 16 – Spectrele de luminescență ale filmelor ITO sol-gel cu ZnGa₂O₄ : nanocristale Cr³⁺, Yb³⁺: λ ex = 255 nm

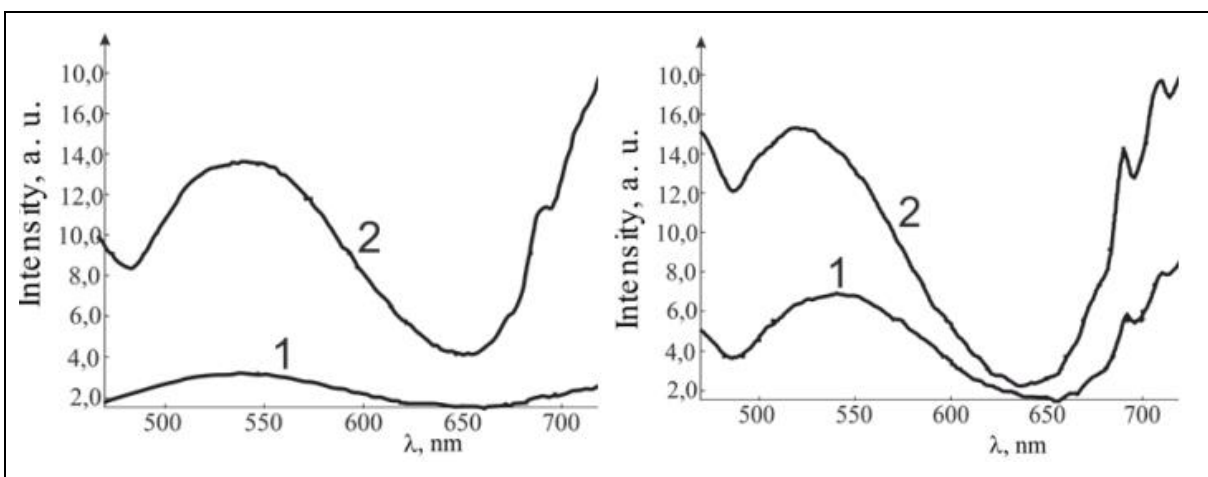


Fig.17. Spectrele de luminescență ale compozitelor ITO cu nanocristale YAGG:Cr³⁺, Yb³⁺ (precipitare chimică): $\lambda_{exc} = 325$ nm (1); $\lambda_{exc} = 435$ nm (2)

Fig. 18. Spectrele de luminescență ale compozitelor ITO cu nanocristale YAGG:Cr³⁺, Yb³⁺ ($\lambda_{exc} = 435$ nm): precipitare chimică (1); Pechini (2).

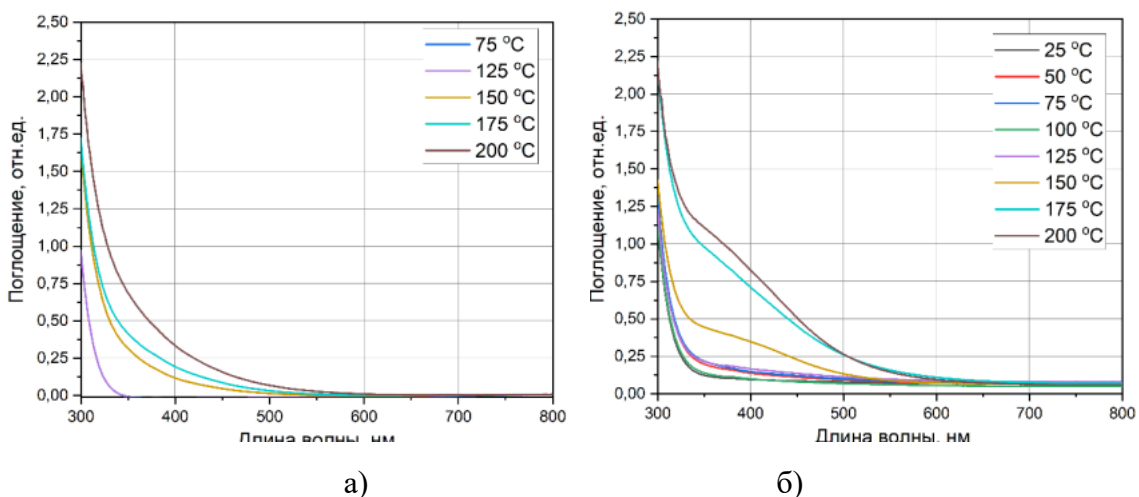


Fig.19. Spectrele de absorbție ale filmelor polivinilbutiral depuse: a) cu alcool butilic; b) cu alcool izopropilic

În spectrul de catodoluminescență al uneia dintre pulberile care conține ioni de europiu apar benzi de luminescență asociate cu Eu^{3+} și o bandă largă cu maxim la aproximativ 460 nm (Fig. 21). Când se iau în considerare tranzițiile Eu^{3+} de la nivelul $^5\text{D}_0$ din spectru, se poate stabili că acesta este caracteristic unui compus de oxid amorf, unde Eu^{3+} ocupă poziții predominant apropiate de simetria C_{2v} .

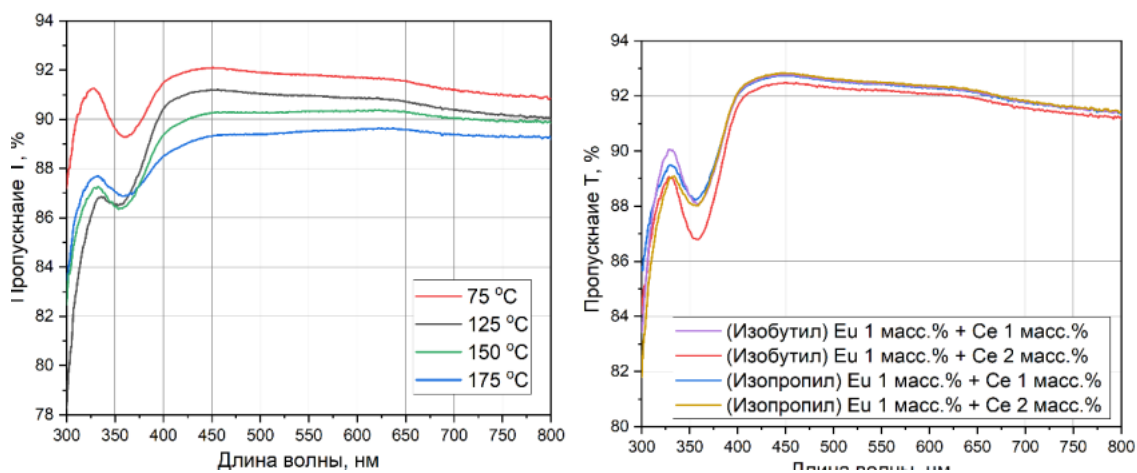


Fig. 20. Spectrele de absorbție ale peliculelor polivinilbutiral care conțin compuși pământuri rare de europiu și ceriu: a) în funcție de temperatura de prelucrare; b) în funcție de compoziție

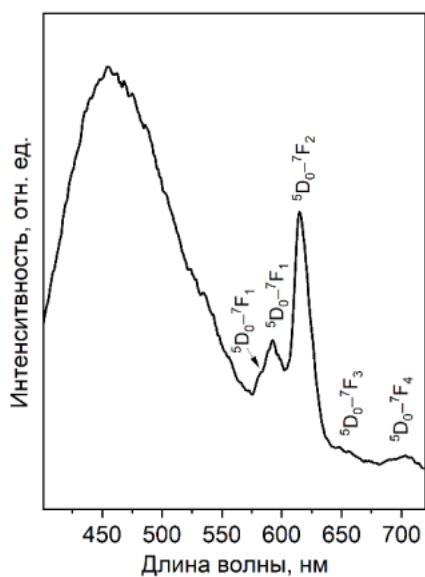


Fig. 21. Spectrul de luminescență al pulberii de europiu nanostructurate

Materialele nanocompozite cu complexe sticloase transparente cu elemente Eu, Yb de pământuri rare sunt posibile pentru utilizare în energia solară.

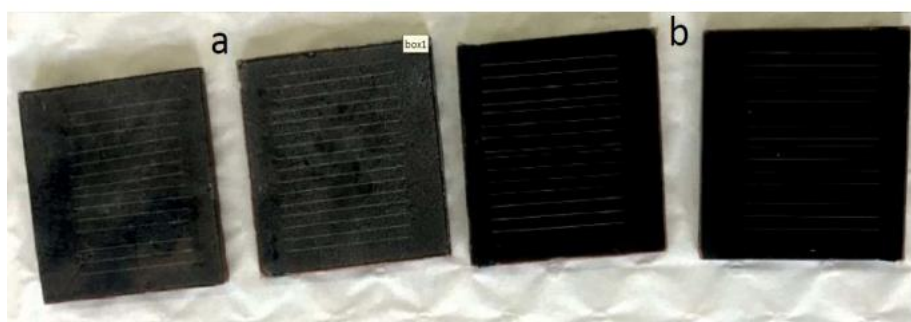


Fig. 22. Celule solare cu (a) și fără (b) când sursa de lumină externă a fost îndepărtată, celulele

solare cu o acoperire ITO depusă suplimentar cu nanocristale luminescente YAGG:Cr³⁺, Yb³⁺ au menținut o tensiune reziduală de până la 0,51 V timp de 30-60 de minute.

6. Descrierea colaborării între organizația din RM și organizațiile partenere după caz, proiecte de cercetare/activități comune cu partenerii naționali și externi (specificul și continuitatea colaborării)

Lucrare comună cu partenerii din Gomel Belarusi a fost pornită prin online-email, care a constat prin întocmirea planurilor comune de investigare, discuție și prezentare rezultatelor experimentelor comune la conferințe și jurnale internaționale. Ca rezultat, a fost prezentat un raport la conferința de la Constanța România.

1. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear [Eu(μ -OC₂H₅)(btfa)(NO₃)(phen)]₂phen and Mononuclear Eu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS în OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA, https://www.atom-n.ro/paper_register.php, 2nd PRIZE Has been awarded to Olga BORDIAN for presentation.

2. M. Iovu, V. Verlan, O. Bordian, I. Culeac, A. A. Popescu, and D. Savastru. Technology for obtaining the amorphous luminophore composition As₂S₃: Eu(DBM)₃Phen., Physics of Materials – PM 7 21 O.11. International Colloquium Physics of Materials'- PM-7, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, in collaboration with The Romanian Academy of Scientists on November 10-11, 2022. UPB Romania. Oral presentation. Physics of Materials – PM 7 1 VIRTUAL ABSTRACT BOOK – INVITED PAPERS, p. 21, 2022. <http://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics>

7. Diseminarea rezultatelor obținute în formă de publicații

1. O. Bordian, V. Verlan, M. Iovu, I. Culeac, V. Zubareva, M. Enachescu, D. Bojin, and A. Siminel. Photo luminescence Properties of Eu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Switzerland AG 2022, p. 84-91, 2022. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_12
2. Ion P. Culeac; Victor I. Verlan; Olga T. Bordian; Vera E. Zubareva; Mihail S. Iovu; Ion F. Bulhac; Nichita A. Siminel; Anatolii V. Siminel; Geanina Mihai; Marius Enachescu. Synthesis and Characterization of Coordination Compound [Eu(μ -OC₂H₅)(btfa)(NO₃)(phen)]₂phen with High Luminescence. CERTIFICATE OF ACCEPTANCE Certificate of

acceptance for the manuscript (nanomaterials-1787435) titled: Authored by: has been accepted in Nanomaterials (ISSN 2079-499 on 10 August 2022, IMPACT FACTOR 5.719 C Basel, August 2022, Nanomaterials 2022, 12, 2788. <https://doi.org/10.3390/nano12162788>

3. Ion P. Culeac; Victor I. Verlan; Olga T. Bordian; Vera E. Zubareva; Mihail S. Iovu; Ion F. Bulhac; Nichita A. Siminel; Anatolii V. Siminel; Geanina Mihai; Marius Enachescu. Synthesis and Characterization of Coordination Compound $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ with High Luminescence. Grafical abstract. (ISSN 2079-499 on 10 August 2022, IMPACT FACTOR 5.719 C Basel, August 2022, Nanomaterials 2022, 12, 2788. <https://doi.org/10.3390/nano12162788>.
4. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ and Mononuclear $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS in OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA https://www.atom-n.ro/paper_register.php Poster presentations OMN 200/120.
5. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ and Mononuclear $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS in OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA, Book of Abstracts Proceedings, OMN 200/120, https://www.atom-n.ro/paper_register.php, OMN 200/120
6. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Bulhac A.I., Zubareva V.E. Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ and Mononuclear $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS in OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA, https://www.atom-n.ro/paper_register.php, SPIE publication of article OMN 200/120, Будет в январе 2023.
7. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(btfa)(NO_3)(phen)]_2phen$ and Mononuclear $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS in OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA, https://www.atom-n.ro/paper_register.php, 2nd PRIZE Has been awarded to Olga BORDIAN for presentation.
8. Mihai Iovu, Victor Verlan, Olga Bordian, Marius Enachescu, Laura-Bianca Enache, Sabrina Rosoiu, Matei Bardeanu, Oana Andreea Lazar, Geanina Mihai. Synthesis of glassy compound $As_0.63S_2.70Sb_1.37Te_0.30$ and characterization of physical properties, JAOM.

Trimis și acceptat pentru publicare P1.

9. Mihai Iovu, Ion Culeac, Victor Verlan, Olga Bordian, Marius Enachescu, Oana Andreea Lazar. Synthesis and optical properties of the glassy compound $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$, trimis la Romania Chalcogenide Letters. Trimis P-publicare P2.
10. M. Iovu, V. Verlan, O. Bordian, I. Culeac, A. A. Popescu, and D. Savastru. Technology for obtaining the amorphous luminophore composition $As_2S_3: Eu(DBM)3Phen.$, Physics of Materials – PM 7 21 O.11. International Colloquium Physics of Materials'- PM-7, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, in collaboration with The Romanian Academy of Scientists on November 10-11, 2022.UPB Romania. Oral presentation. Physics of Materials – PM 7 1 VIRTUAL ABSTRACT BOOK – INVITED PAPERS, p. 21, 2022. <http://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics>
11. Iaseniuc, M. Iovu, S. Rosoiu, M. Bardeanu, L.-B. Enache, G. Mihai, O. Bordian, V. Verlan, I. Culeac, I. Cojocaru, M. Enachescu. General Characterizations As-S-Sb-Te Nanostructured Semiconductors. International Colloquium Physics of Materials'- PM-7, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, in collaboration with the Romanian Academy of Scientists on November 10-11, 2022.UPB Romania. VIRTUAL ABSTRACT BOOK – POSTER SESSION PAPERS. Synthesis and characterization of functional materials, Physics of Materials – PM 7, Poster presentation. [physicshttp://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics](http://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics)

Anul 2023

1. Iovu, M.; Culeac, I.; Verlan, V.; Bordian, O.; Enachescu, M.; Popescu, A.A.; Savastru, D.; Lazar, A. Synthesis and optical properties of the glassy compound $As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30}$. *Chalcogenide Lett.* 2023, 20(5), 387—392. Doi: [10.15251/CL.2023.205.387](https://doi.org/10.15251/CL.2023.205.387) (IF: 0,855)
2. Sergeev, S.A.; Robu, S.V.; Meshalkin, A.Yu.; Iovu, M.S. Stabilization of Diffraction Gratings Recorded in Poly-N-epoxypropylcarbazole Films Doped with Iodoform. *High Energ Chem.* 2023, 57(3), 265—269. Doi: [10.1134/S0018143923030128](https://doi.org/10.1134/S0018143923030128) (IF: 0,842).
3. Сергеев, С.А.; Робу, С.В.; Мешалкин, А.Ю.; Йову, М.С. Стабилизация дифракционных решеток, записанных в пленках поли-N-эпоксипропилкарбазола с добавкой йодоформа. *Химия высоких энергий.* 2023, 57(3), 224—229. Doi: [10.31857/S0023119323030129](https://doi.org/10.31857/S0023119323030129).
4. Verlan, V.I.; Culeac, I.P.; Bordian, O.; Iovu, M.S.; Bulhac, A.I.; Zubareva, V.E.; Semchenko, A. Pholuminescence properties of new dinuclear $[Eu(\mu_2-OC_2H_5)(bfta)(NO_3)(phen)]_2phen$ and mononuclear $Eu(TTA)_3(Ph_3PO)_2$ complexes. În: *Proc. SPIE, Vol. 12493, 2023. Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies XI, 2022, Constanta, Romania, p. 1249305-1—1249305-5*. Doi: [10.1117/12.1249305](https://doi.org/10.1117/12.1249305)
5. В.Е. Гайшун, А.В. Семченко, В. Верлан, Д.Л. Коваленко, В.В. Васькевич, О.И.

- Тюленкова, К.Д. Данильченко, А.А. Маевский, Ш.В. Юлдашев. EDN: НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ. Проблемы физики, математики и техники, № 4 (57), 2023 ISSN 2077-8708, 2023 1.
6. С.А. Хахомов 1 , А.В. Семченко 1 , В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Васькевич, К.Д. Данильченко, А.А. Маевский, В.В. Малютина-Бронская, Ш.В. Юлдашев, В. Верлан. EDN: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ. Проблемы физики, математики и техники, физика, № 4 (57), 2023 ISSN 2077-8708 УДК 539.23, DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_4_57_
 7. Iovu Mihail, Verlan Victor, Bordian Olga, Enachescu Marius, Popescu Aurelian, Savastru Dan, Enache Laura Bianca, Roşoiu Sabrina Patricia, Bardeanu M., Lazăr Oana Andreea, Mihai G. Synthesis of glassy composite As_{0.63}S_{2.70}Sb_{1.37}Te_{0.30} and its physical properties. Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications, Numărul 11-12(16) / 2022 / Pag. 538-544, ISSN 1842-6573 /ISSNe 2065-3824.
 8. Victor Verlan, Ion Culeac, Olga Bordian, Ştefan Robu. SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENŢI Eux(Cht)_{1-x}. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare prin Cercetare şi Inovare”*, 9-10 noiembrie 2023, Chişinău, CEP USM, Seria ”Ştiinţe ale naturii şi exacte”, 2023, acceptat pentru publicare., CZU 535.37+678.7.
 9. Khakhomov, A.V. Semchenko, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, A.A. Maevsky, K.D. Danilchenko, V.V. Malyutina-Bronskaya, Shavkat U. Yuldashev, Victor Verlan. ITO-Based Sol-Gel Layers Containing Rare Earth complexes for Solar Cells and Optoelectronics S.A. Recent Advances in Technology Research and Education: Proceedings of the 20th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia – 2023, in print.

8. Diseminarea rezultatelor obţinute în formă de prezentări (comunicări, postere, teze/rezumat/abstracte) la foruri ştiinţifice

1. O. Bordian , V. Verlan, M. Iovu, I. Culeac, V. Zub areva, M. Enachescu, D. Bojin, and A. Siminel. Photo luminescence Properties of Eu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ 5th International Conference on Nanotechnology and Biomedical Engineering, Switzerland AG 2022, p. 84-91, 2022.https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_12
2. Verlan V.I., Culeac I.P., Bordian Olga, Iovu M.S., Semchenko Alina. Photoluminescence Properties of New Dinuclear [Eu(μ₂-OC₂H₅)(btfa)(NO₃)(phen)]₂phen and MononuclearEu(TTA)₃(Ph₃PO)₂ Complexes. THE INTERNATIONAL CONFERENCE “ADVANCED TOPICS în OPTOELECTRONICS MICROELECTRONICS AND

NANOTECHNOLOGIES” ATOM-N 2022, ROMANIA, Book of Abstracts Proceedings, OMN 200/120, https://www.atom-n.ro/paper_register.php , OMN 200/120.

3. M. Iovu, V. Verlan, O. Bordian, I. Culeac, A. A. Popescu, and D. Savastru. Technology for obtaining the amorphous luminophore composition As₂S₃: Eu(DBM)₃Phen., Physics of Materials – PM 7 21 O.11. International Colloquium Physics of Materials'- PM-7, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, in collaboration with The Romanian Academy of Scientists on November 10-11, 2022.UPB Romania. Oral presentation. Physics of Materials – PM 7 1 VIRTUAL ABSTRACT BOOK – INVITED PAPERS, p. 21, 2022. <http://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics>

4. O. Iaseniuc, M. Iovu, S. Rosoiu, M. Bardeanu, L.-B. Enache, G. Mihai, O. Bordian, V. Verlan, I. Culeac, I. Cojocar, M. Enachescu. General Characterizations As-S-Sb-Te Nanostructured Semiconductors. International Colloquium Physics of Materials'- PM-7, organized by the University POLITEHNICA of Bucharest, in collaboration with the Romanian Academy of Scientists on November 10-11, 2022.UPB Romania. Poster presentation. <http://aos.ro/editura/analeleaosr/annals-on-physics>

5.SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE A COMPLEXILOR POLIMERICI NOI LUMINESCENȚI Eux(Cht)_{1-x} Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare” -2023. USM, Moldova, 9-10 noiembrie 2023 Raport oral:

6.ITO-Based Sol-Gel Layers Containing Rare Earth complexes for Solar Cells and Optoelectronics.Recent Advances in Technology Research and Education: The 20th International Conference on Global Research and Education Inter-Academia – 2023, Japan, 2023. Raport oral

9. Protecția rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală

1, Este necesitate de protejare a rezultatelor obținute în formă de obiecte de proprietate intelectuală: Cercetările în domeniul Eu(Cht)₃;

2.Cercetările în domeniul nanocompozitelor de tipul polimer/compus organic coordinativi pe baza metalelor rare pentru aplicații în medicină și optoelectronică.

10. Materializarea rezultatelor obținute

Rezultatele cercetării în cadrul proiectului pot fi:

ca materiale didactice (manuale, ghiduri, compendii, etc.); produse și servicii noi; teze susținute (master/doctorat/habilitat); documente ale autorităților publice aprobate, etc. Forma de materializare poate fi organizarea unei direcții noi de producere pe baza rezultatelor proiectului, care poate aduce la impactul social și economic.

11. Dificultățile în realizarea proiectului

În realizarea proiectului au apărut dificultăți legate de posibilitatea de măsurare a mostrelor obținute pe proiect la diferite metodici necesare de măsurare care la moment nu le avem, de exemplu, măsurări la temperaturi joase, descifrarea structurii compusului nou la XRD, SEM, etc. Este necesar de inclus în cheltuieli deplasarea pentru efectuarea măsurărilor în România,

etc.

Imposibilitatea de a include în realizarea proiectului studenți și masteranți tineri. Așa au fost cerințele.

12. Concluzii .

Concluzie în română:

Au fost sintetizați și caracterizați prin spectroscopiile IR, optică și de fotoluminescență a compușilor organici coordonativi mononucleari $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ și dinuclear $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ și nanocompozitele polimerice pe baza lor. Spectrele de emisie au fost înregistrate în intervalul 300 K–10,7 K. Spectrul de fotoluminescență la toți cei 3 compuși și nanocompozite pe baza lor sunt practic identice și prezintă benzi caracteristice de emisie, atribuite tranzițiilor radiative interne $4f \rightarrow 4f$ ale ionului $\text{Eu}(\text{III})$, $5D_1 \rightarrow 7F_j$ și $5D_0 \rightarrow 7F_j$ ($j = 0-4$). Caracterul de despărțire al tranzițiilor $5D_0 \rightarrow 7F_j$ ($j = 0-4$) indică faptul că ionii de europiu sunt localizați într-un mediu înconjurător cu simetrie joasă. Pentru dinuclear $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ randamentul absolut, randamentul cuantic de fotoluminescență și sensibilizarea eficienței liganzilor au fost determinate a fi de 49,2 %, 55,1 % și 89,3 % respectiv.

S-a elaborat o metodă nouă de obținere a compoziției amorfe $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ în formă de straturi subțiri cu proprietăți luminofore. Compoziția poate fi aplicată pentru înscrierea informației optice, aplicare ei în diverse sisteme luminescente laser

Studiul proprietăților fizice a nanocompozitelor $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{Chitosan})_3$, PEPC/cu compuși organici mononucleari $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ și dinuclear $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ și acoperirile transparente a elementelor fotovoltaice solare cu Eu , Yb încadrați în SnO_2 au arătat perspectivitățile lor pentru aplicare în optoelectronică, elemente solare și medicină.

Tehnologiile avantajoase de obținere elaborate în proiect sunt la temperaturi joase și de tipul sol-gel. Aplicarea metodei de obținere Pechini a dat un impuls deosebit pentru tehnologia celulelor solare cu straturile transparente de SnO_2 cu Eu , Yb .

Conclusion in english:

They were synthesized and characterized by IR, optical and photoluminescence spectroscopies of mononuclear coordination organic compounds $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ and dinuclear $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ and polymer nanocomposites based on them. The emission spectra were recorded in the range 300 K–10.7 K. The photoluminescence spectrum of all 3 compounds and nanocomposites based on them are practically identical and show characteristic emission bands, attributed to the internal $4f \rightarrow 4f$ radiative transitions of the Eu ion(III), $5D_1 \rightarrow 7F_j$ and $5D_0 \rightarrow 7F_j$ ($j = 0-4$). The splitting character of the $5D_0 \rightarrow 7F_j$ transitions ($j = 0-4$) indicates that the europium ions are located in a low-symmetry environment. For dinuclear $[\text{Eu}(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{btfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ the absolute yield, photoluminescence quantum yield, and sensitizing ligand efficiency were determined to be 49.2%, 55.1%, and 89.3

% respectively.

A new method was developed to obtain the amorphous composition $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ in the form of thin layers with luminescent properties. The composition can be applied for recording optical information, its application in various laser luminescent systems

Study of physical properties of nanocomposites $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{Chitosan})_3$, PEPC/with mononuclear organic compounds $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Ph}_3\text{PO})_2$ and dinuclear $[\text{Eu}(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)(\text{bfa})(\text{NO}_3)(\text{phen})]_2\text{phen}$ and transparent coatings of solar photovoltaic cells with Eu, Yb encased in SnO_2 showed their prospects for application in optoelectronics, solar cells and medicine.

The advantageous obtaining technologies developed in the project are at low temperatures and of the sol-gel type. The application of the Pechini method gave a special impetus to the technology of solar cells with transparent layers of SnO_2 with Eu, Yb.

Conducătorul de proiect

Dr. Victor VERLAN

Data: _____

LS

Anexa nr. 2.3
la Contractul de finanțare
nr. 11/632 din 03 ianuarie 2022

DEVIZUL DE CHELTUIELI PE ANUL 2022

Denumirea codurilor economice	Codul economic	Total	Inclusiv	
			Buget (resurse generale), mii lei	Cofinanțare mii lei
Servicii	222	199,9	199,9	
Servicii neatribuite altor alinate	222990	9,7	9,7	-
Deplasări de serviciu	2227	10,2	10,2	
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	10,2	10,2	-
Servicii de cercetări științifice contractate cu alte organizații	222930	180,0	180,0	
Mijloace fixe	31	41,9	41,9	
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	41,9	41,9	-
Stocuri de materiale circulante	33	58,2	58,2	
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	58,2	58,2	-
Total		300,0	300,0	

Directorul Institutului de Fizică Aplicată M. Macovei
dr. hab. conf. **Macovei Mihai**
(numele, prenumele, semnătura)

Contabil (economist) Mitroșenco Larisa
(numele, prenumele, semnătura)

Conducătorul proiectului Verlan Victor
(numele, prenumele, semnătura)



DEVIZUL DE CHELTUIELI PE ANUL 2023

Denumirea codurilor economice	Codul economic	Total	Inclusiv	
			Buget (resurse generale), mii lei	Cofinanțare mii lei
Servicii	222	205.7	205.7	-
Deplasări de serviciu peste hotare	222720	21.9	21.9	-
Servicii de cercetări științifice contractate	222930	183.2	183.2	-
Servicii neatribuite altor aliniate	222990	0.6	0.6	-
Alte cheltuieli curente	281	2.5	2.5	-
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900	2.5	2.5	-
Mașini și utilaje	314	74.7	74.7	-
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	74.7	74.7	-
Materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335	17.1	17.1	-
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110	17.1	17.1	-
Total		300.0	300.0	

Rector/Directorul organizației _____ **Agor SAROV**
 (numele, prenumele, semnătura)

Contabil (economist) _____ **Lidia URSU**
 (numele, prenumele, semnătura)

Conducătorul proiectului _____ **Victor VERLAN**
 (numele, prenumele, semnătura)

Componența echipei proiectului

Cifru proiectului 22.80013.5007.6BL

Echipa proiectului conform contractelor de finanțare în anii 2022 - 2023						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Culeac Ion	1951	dr.	0.5	03.01.2022	31.12.2022
2.	Culeac Ion	1951	dr.	Fără remunerare	03.01.2023	-
3.	Cojocaru Ion	1951	dr.	0.5	03.01.2023	-
4.	Verlan Victor	1942	dr.	0.5	03.01.2022	-
5.	Sergheev Serghei	1949	dr.	0.5	03.01.2022	-
6.	Robu Ștefan	1948	dr.	0.5	03.01.2023	-
7.	Bordian Olga	1987	masterant	0.5	03.01.2022	-
8.	Zubareva Vera	1947	dr.	0.5	03.01.2022	31.12.2022
9.	Canarovschi Evghenii	1967	Licenta	0.5	03.01.2022	31.12.2022

Pondere tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	15%
---	-----

Conducătorul organizației

Contabil șef

Conducătorul de proiect



Data: 02.11.2023

dl Rector a USM Igor Șarov

Dr. Victor VERLAN

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI
CERCETĂRII AL
REPUBLICII MOLDOVA

UNIVERSITATEA DE STAT
DIN MOLDOVA

MD-2009, mun. Chișinău
str. A.Mateevici 60
tel.: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md



MINISTRY OF EDUCATION AND
RESEARCH OF
THE REPUBLIC OF MOLDOVA

MOLDOVA STATE UNIVERSITY

MD-2009, Chisinau
A.Mateevici str. 60
phone: (+373) 22244821, fax: 22244248
www.usm.md, email: rector@usm.md

CONSILIUL ȘTIINȚIFIC al USM

EXTRAS

din proces-verbal nr.2
al ședinței din 14 decembrie 2023
a Consiliului Științific al Universității de Stat din Moldova

Au fost prezenți: 14 membri din 15

Obiect de referință:

Aprobarea rapoartelor științifice finale ale proiectelor bi-multilaterale

Ca urmare a prezentării publice se aprobă rezultatele științifice finale (2022-2023), obținute în cadrul proiectului bilateral *Materiale nanocompozite care conțin complexe de pământuri rare pentru utilizare în optoelectronică și energie solară*, cu cifrul 22.80013.5007.6BL, conducător de proiect Victor VERLAN.

Președintele Consiliului Științific
profesor universitar

Secretar al ședinței



Georgeta Stepanov

Lilia Spînu