

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII  
INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ**

**Cu titlu de manuscris  
C.Z.U: 539.21:537.621(043.3)**

**PRODAN LILIAN**

**FENOMENE MAGNETICE ȘI GALVANOMAGNETICE ÎN  
COMPUȘII SPINEL ÎN BAZA METALELOR DE TRANZIȚIE**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Rezumatul tezei de doctor în științe fizice**

**CHIȘINĂU, 2019**

**Teza a fost elaborată** în cadrul Laboratorului Fizica Compușilor Semiconductori  
“S. Rădăuțanu” al Institutului de Fizică Aplicată

**Conducător Științific:**

**ȚURCAN Vladimir** dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cer., Institutul de Fizică Aplicată

**Referenți oficiali :**

**SIDORENCO Anatolie** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, academician al AȘM

**ȚIULEANU Dumitru** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Universitatea Tehnică a Moldovei, membru corespondent al AȘM

**Componenta consiliului științific specializat :**

**CULIUC Leonid** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Institutul de Fizică Aplicată, academician al AȘM, *președinte*

**NATEPROV Alexandr** dr. în șt. fiz.-mat., conf. cer., Institutul de Fizică Aplicată, *secretar științific*

**CLOCHIȘNER Sofia** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. cer., Institutul de Fizică Aplicată, *membru al CȘS*

**MUNTEAN Fiodor** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, *membru al CȘS*

**NEDEOGLO Dumitru** dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ., Universitatea de Stat din Moldova, *membru al CȘS*

**RUSU Emil** dr. hab. în șt. tehn., conf. un., Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”, *membru al CȘS*

**URSACHI Veaceslav** dr. hab. în șt. fiz.-mat., conf. cer., Secția de Științe Inginerești și Tehnologice a AȘM, *membru al CȘS*

**Susținerea va avea loc la data de 11.03.2019 ora 14<sup>00</sup>  
în ședința Consiliului Științific Specializat D 134.01-01  
din cadrul Institutului de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, MD – 2028, Chișinău, RM.**

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Centrală “A. Lupan”, (str. Academiei 5a, MD – 2028, Chișinău, RM), și pe pagina web a ANACEC (anacip.md).

Autoreferatul a fost expediat la 06.02.2019

**Secretar științific**  
al CȘS D 134.01-01



**NATEPROV Alexandr,**  
dr., conf. cer.

**Conducător științific**



**ȚURCAN Vladimir,**  
dr. hab., conf. cer.,

**Autor**



**PRODAN Lilian**

## REPERELE CONCEPTUALE ALE TEZEI

### Actualitatea și importanța problemei abordate

Compușii magnetici cu structura de tip spinel joacă un rol important pentru fizica și ingineria dispozitivelor de stocare a informației pe noi principii. Cercetarea acestor materiale este importantă din punct de vedere a aprofundării cunoștințelor generale despre fenomene magnetice și electronice, care sunt puternic corelate și se manifestă printr-un șir de efecte remarcabile, precum ar fi magnetorezistența gigant, multifericitate, diferite stări cuantice, etc.

În căutarea stărilor cuantice a materiei, în ultimii ani au fost intens investigați compușii spinel cu compoziția  $AB_2X_4$ . Complexitatea structurală a rețelei de tip spinel cu două poziții diferite de cationi, în combinație cu frustrațiile geometrice a subrețelei de tip „pyrochlore” (pozițiile  $B$ ) și a frustrațiilor de tip „bond” a subrețelei de tip diamant (pozițiile  $A$ ) creează un teren fascinant pentru interacțiunea gradelor de libertate de spin, orbitale și structurale.

La începutul secolului XXI, datorită descoperii efectelor de magnetorezistență colosală, magnetocapacitate colosală și a fenomenului de multifericitate, ia amploare cercetarea compușilor cu structura de tip spinel. Interesul cercetărilor fundamentale, cât și a celor aplicative, se datorează potențialului sporit de aplicare a acestor materiale pentru designul dispozitivelor spintronice și magneto-optice de generație nouă. Prin urmare, investigarea calcogenizilor ternari  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare, candidații ideali pentru studierea fenomenelor de frustrații magnetice, justifică actualitatea și importanța acestei tematici.

### Scopul și obiectivele cercetării

Cercetările în cadrul tezei în cauză au drept scop elaborarea proceselor tehnologice de obținere a probelor policristaline (poli-) și monocristaline (mono-) ale compușilor cu structura spinel normală de tip  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare, precum și investigarea proprietăților structurale, magnetice, electronice și elastice ale acestora, în scopul evidențierii stărilor magnetice de bază, efectelor de frustrații magnetice și corelațiilor spin-orbitale și spin-rețea în aceste materiale.

Pentru realizarea acestui scop a fost necesar de a trasa următoarele **obiective**:

- Obținerea probelor policristaline și monocristaline stoichiometrice ale compușilor  $AB_2X_4$  cu structura de tip spinel normală;
- Cercetarea proprietăților fizice ale materialelor într-un interval larg de temperaturi și câmpuri magnetice;
- Elucidarea mecanismelor de tranziții structurale, stărilor magnetice de bază, interacțiunilor de schimb între ionii magnetici și a cuplajului spin-rețea în aceste materiale.

### Noutatea științifică

În urma studiului proprietăților fizice ale compușilor de tip  $AB_2X_4$  pot fi enumerate următoarele noutăți științifice:

- Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de creștere și obținute probe poli- și monocristaline cu structura perfectă ale compușilor spinel  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare;
- A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, elastice și electronice ale compușilor magnetici  $AB_2X_4$  într-un interval larg de temperaturi ( $1.5 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ ), câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și câmpuri magnetice pulsatorii (până la 120 T);
- Au fost determinați parametrii structurali și magnetici principali ( $\alpha_0$ ,  $\chi(S)$ ,  $T_N$ ,  $T_C$ ,  $p_{eff}$ ,  $\Theta_{CW}$ ,  $C_m$ ) ale probelor policristaline și monocristaline obținute, care descriu stările fizice de bază ale acestor materiale;
- Măsurătorile magnetizării compusului magnetic frustrat  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ , în câmpuri magnetice de până la 120 T, au evidențiat un platou de magnetizare neobișnuit de rigid, în urma polarizării complete a momentelor ionilor de crom fără contribuție din partea spinilor ionilor de mangan. Ordonarea antiferomagnetică (AFM) a subsistemului de mangan în acest compus se stabilește pe toată regiunea platoului. La mijlocul platoului  $\sim 40 \text{ T}$ , unde câmpul magnetic extern compensează câmpul de schimb indus de subrețeaua de crom, spinii de mangan se decuplează de la subrețeaua de crom, ceea ce rezultă în propagarea ultrasunetului fără împrăștiere;
- În premieră, în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ , a fost propusă o descriere a structurii spinilor ionilor de mangan în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  în analogie cu modelul cuantic bozonic gaz-rețea. În rezultat au fost depistate șase tranziții de fază magneto-structurale: spin superfluid - spin supersolid ( $\sim 10 \text{ T}$ ), spin supersolid - solid ( $\sim 25 \text{ T}$ ), solid - spin supersolid ( $\sim 50 \text{ T}$ ), spin supersolid – spin superfluid ( $\sim 70 \text{ T}$ ), simetrice față de câmpul 40 T, precum și tranziția spin superfluid - lichid la  $\sim 80 \text{ T}$ , unde se atinge magnetizarea de saturație;
- S-a stabilit că cuplajul magnetoelectric joacă un rol important în compusul frustrat  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ , care duce la renormalizarea proprietăților acustice la tranziția în fază cu ordonare ferimagnetică;
- Cercetările proprietăților magnetice și elastice au contribuit decisiv la construirea în premieră a diagramelor de fază  $H-T$ , care prezintă informații clare despre originea tranzițiilor magneto-structurale complexe în compușii ternari  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$  și  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ ;
- Cercetarea probelor monocristaline din sistemul  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  a demonstrat că substituirea

agentului de transport clor cu cel de brom duce la creșterea semnificativă a temperaturii de tranziție în starea magnetică ordonată și la manifestarea efectului de magnetorezistență colosală de ~8% la temperaturi mai mari de temperatura camerei, fapt care este important din punct de vedere al aplicării acestor materiale în dispozitive spintronice fără utilizarea agenților de răcire;

- Rezultatele cercetărilor structurale, magnetice și a căldurii specifice ale compusului magnetic frustrat  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  au demonstrat cu certitudine că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric este cea de tip “spin-orbital liquid”, iar sugestiile din literatură în privința ordonării magnetice se datorează fazei secundare cu surplus de Fe;
- Pentru prima dată au fost obținute monocristale perfecte a lantanizilor  $\text{CdLn}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ) în baza pământurilor rare, în care cercetările împrăștierii cu neutroni au evidențiat starea cuantică de tip “spin-ice” dipolar cu prezența unui gaz Coulomb de monopoli magnetice.

### **Aprobarea rezultatelor**

Rezultatele obținute în cadrul tematicii tezei au fost publicate în reviste științifice de profil, precum: Science Advances (IF 11.51), Physical Review Letter (IF 8.84), Physical Review B (IF 3.84), Low Temperature Physics (IF 1.04); Moldavian Journal of the Physical Sciences.

De asemenea, o parte din aceste rezultate au fost prezentate în formă de rapoarte la următoarele foruri științifice: The 16<sup>th</sup> International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics, The University of Tokyo, Japan, Tokyo (2018); The 9<sup>th</sup>, 8<sup>th</sup> and 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, R. Moldova, Chisinau, (2018, 2016, 2014); Conferința științifică internațională „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, R. Moldova, Cahul, (2018, 2017, 2016); Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society. Humboldt Kolleg, open workshop. R. Moldova, Chisinau, (2017); Conferința științifică internațională a studenților și masteranzilor “Viitorul ne aparține”, ediția a VI-a. UnASM, R. Moldova, Chișinău (2016); Conferința științifică a doctoranzilor “Tendențe contemporane ale dezvoltării științei: Viziuni ale tinerilor cercetători”, ediția a IV-a și a V-a. UnASM, R. Moldova, Chișinău (2015, 2016); Sesiunea națională de comunicații studențești. USM, R. Moldova, Chișinău (2015); The 5<sup>th</sup> Conference of the Physicists of Moldova. UTM, R. Moldova, Chisinau (2014).

### **Importanța teoretică și valoarea aplicativă**

Elaborările proceselor tehnologice de obținere a probelor policristaline și monocristaline cu compoziția chimică bine stabilită și structura perfectă, efectuate în cadrul acestei lucrări, au o importanță semnificativă în știința și tehnologia materialelor. Informația nouă obținută privind

influența tipului agentului de transport asupra proprietăților magnetice de bază, particularităților interacțiunilor de schimb, și mecanismelor de cuplaj spin-rețea, permite de a aprofunda înțelegerea fenomenelor fizice în materiale cu corelații spin-orbitale și spin-rețea puternice, ceea ce permite optimizarea parametrilor magnetici și structurali ale materialelor pentru aplicații în spintronică. Fabricarea în premieră a monocristalelor din sistemul  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  cu magnetorezistență colosală, care se manifestă la temperatura camerei, precum și a calcogenizilor  $\text{CdLn}_2\text{Se}_4$  în baza pământurilor rare, demonstrează valoarea semnificativă a elaborărilor tehnologice efectuate în prezenta lucrare.

### **Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere**

- Substituirea agentului de transport clor cu cel de brom în procesul de creștere a monocristalelor  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  permite de a evita poluarea cu ionii de clor, ceea ce duce la creșterea semnificativă a temperaturii de tranziție în stare magnetică ordonată. Aceste probe manifestă efectul de magnetorezistență colosală (de ~8%) la temperaturi mai mari de temperatura camerei, ceea ce condiționează perspectiva lor pentru aplicații spintronice.
- Probele stoichiometrice  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  manifestă numai faza spinel pură evidențiată prin difracția cu raze X pe monocristale pe când probele nestoichiometrice  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  cu exces de fier demonstrează prezența fazei secundare de FeS. Faza secundară este responsabilă de efectele de ireversibilitate magnetică observate în cristalele nestoichiometrice. Datele cercetării magnetice și a căldurii specifice demonstrează definitiv că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  este starea de tip spin-orbital liquid.
- Măsurătorile magnetizării și propagării ultrasunetului în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  efectuate în câmpuri magnetice de până la 120 T evidențiază șase tranziții magneto-structurale și un platou ultrarigid, care este caracterizat de polarizarea completă a momentelor ionilor de crom fără contribuție din partea ionilor de mangan. Pe toată regiunea platoului ordonarea ionilor de mangan este antiferomagnetică. Structura de spini a ionilor de mangan poate fi descrisă în analogie cu sistemul cuantic de spini în cadrul modelului bozonic gaz-rețea, care include tranzițiile de fază spin superfluid-supersolid (la ~10 T), supersolid-solid (la ~25 T), solid-supersolid (la ~50 T), supersolid-superfluid (la ~70 T), care sunt simetrice față de câmpul 40 T, precum și tranziția superfluid-lichid la ~80 T, unde se atinge starea la saturație.
- Compușii  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) în baza pământurilor rare cu structura de tip spinel pot fi obținute în forma poli- și monocristalină fără impurități și fără inversie. Datele experimentale a cercetărilor proprietăților magnetice ale compușilor  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) pot sta la baza calculului schemelor nivelelor energetice ale ionilor de Ln. Cercetările

împrăștierii cu neutroni asupra probelor obținute arată că compușii ternari  $\text{CdEr}_2\text{S}_4$  și  $\text{CdEr}_2\text{Se}_4$  manifestă o stare de tip “spin-ice” dipolar, care găzduiește un gaz Coulomb de monopoli magnetice dezvoltate.

### **Metodologia cercetării științifice**

Realizarea obiectivelor propuse în cadrul acestei teze a fost posibilă datorită utilizării următoarelor metode și tehnici de cercetare:

- Metoda convențională în stare solidă a fost utilizată pentru sintetizarea materialelor policristaline ale compușilor spinel de tip  $AB_2X_4$ ;
- Metoda reacțiilor chimice de transport a fost folosită la creșterea probelor monocristaline ale calcogenizilor  $AB_2X_4$ , utilizând diferite condiții tehnologice: diferiți agenți de transport în cantități variabile, diferite gradiente de temperatură și diferite perioade de creștere.
- Metoda de sintetizare în plasmă de scânteii “Spark Plasma Sintering” (SPS) a fost utilizată pentru reducerea semnificativă a timpului de sintetizare a probelor;
- Calitatea și stoichiometria probelor a fost verificată prin difracția cu raze X pe atât pe probe monocristaline cât și pe probe policristaline și monocristaline în formă de pulbere.
- Spectrele difracției cu raze X au fost analizate utilizând programul FullProf Suite, iar parametrii structurali au fost calculați prin diferite modele structurale utilizând metoda Rietveld;
- Compoziția chimică a cristalelor a fost analizată prin spectroscopia cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (metoda WDS - Wavelength Dispersive X ray Spectroscopy);
- Proprietățile magnetice ale compușilor spinel  $AB_2X_4$ , au fost măsurate cu ajutorul magnetometrului SQUID (Quantum Design) MPMS-5.
- Tehnica cu ultrasunet a fost utilizată pentru investigarea interacțiunilor magnetoelastice prin analiza răspunsului materialelor cercetate la propagarea ultrasunetului în câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și pulsatorii (până la 62 T);
- Utilizarea tehnicii “single-coil” a permis efectuarea măsurătorilor magnetizării în câmpuri magnetice pulsatorii până la 120 T.

Aceste metode au un caracter complementar și permit obținerea informației fiabile despre starea magnetică fundamentală, transformările structurale și corelațiile spin-rețea.

### **Problema științifică soluționată**

Au fost elaborate și optimizate procesele tehnologice de obținere a cristalelor compușilor spinel  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) și obținute poli- și monocristale unifazice ale acestor materiale. Au fost efectuate cercetările proprietăților fizice și evidențiate stările magnetice de bază și mecanismele tranzițiilor magneto-structurale în materiale

cu corelații spin-orbitale și spin-rețea puternice, ceea ce a permis de a soluționa problema de optimizare a parametrilor magnetici și structurali necesari pentru aplicații în spintronică.

### **Volumul și structura tezei**

Teza constă din introducere, 3 capitole, concluzii generale, recomandări, bibliografie și 7 anexe. Aceasta conține 118 pagini de text de bază, 96 figuri, 3 tabele și 183 titluri bibliografice.

**Cuvinte-cheie:** compuși magnetici, frustrații magnetice, structura de tip spinel, reacții chimice de transport, moment magnetic, calcogenizi, lantanizi, metale de tranziție, pământuri rare, starea supersolidă, starea superfluidă, starea spin-ice, spin-orbital liquid, corelații spin-rețea, propagarea ultrasunetului, tranziții magneto-structurale, interacțiuni de schimb magnetic.

### **SINTEZA CAPITOLELOR**

Compartimentul **Introducere** din cadrul acestei lucrări constă din actualitatea și importanța temei abordate, scopul și obiectivele tezei, importanța teoretică și valoarea aplicativă a rezultatelor obținute, aprobarea acestor rezultate, precum și sumarul capitolelor tezei.

**Capitolul 1** este dedicat analizei situației în domeniu. Sunt prezentate noțiuni de bază, caracteristice compușilor spinel cu formula generală  $AB_2X_4$ , precum și principalele realizări în actualul domeniu de cercetare. De asemenea, sunt prezentate proprietățile structurale, magnetice și electronice ale compușilor din familia  $AB_2X_4$ , majoritatea cercetate anterior pe probe policristaline.

În **Capitolul 2** sunt prezentate rezultatele proceselor de obținere a cristalelor compușilor magnetici frustrați cu compoziția  $ACr_2S_4$  (unde  $A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu$ ) și studiul proprietăților fizice ale acestora într-un interval larg de temperaturi și câmpuri magnetice.

Astfel, pentru obținerea probelor monocristaline a compușilor spinel  $ACr_2S_4$  au fost utilizate diferite condiții tehnologice, în urma cărora au fost obținute monocristale octaedrice și în formă de plăci cu mărimea cuprinsă între 1 și 8 mm. S-a stabilit că forma, volumul și calitatea exterioară a cristalelor, iar în unele cazuri și proprietățile fizice, sunt strict dependente de agentul de transport, gradientul de temperatură și timpul de creștere. S-a observat, că în cazul gradientelor de temperatură  $\Delta T > 60$  °C și raportul transportor-material mai mare de 1/7, în majoritatea cazurilor, procesul de transport este prea rapid, ceea ce duce la formarea defectelor exterioare, concreștere sau forma neregulată. În cazul  $\Delta T < 20$  °C și raportul 1/12 procesul de transport este lent, respectiv, crește perioada de creștere iar monocristalele obținute sunt foarte mici (de obicei  $\leq 0.8$  mm ) sau în formă de plăci.

Cristalele obținute au fost supuse analizei structurale prin difracția cu raze X. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei utilizând difractometrului STADI-P (STOE&CIE) cu



sursa de radiație monocromatică cu lungimea de undă  $\lambda = 154.056$  pm a liniei Cu  $K_{\alpha}$ . Datele experimentale au fost analizate prin metoda convențională Rietveld, utilizând programul FullProf Suite, în care intensitatea măsurată este comparată cu profilul calculat după modelul teoretic al rețelei cristaline de tip spinel. În total, în cadrul acestui capitol au fost analizate peste 50 de probe, atât policristaline cât și monocristaline, în care a fost stabilită structura spinel normală și lipsa impurităților. În total au fost calculați 12 parametri structurali, care caracterizează celula elementară cubică și prezintă informație suficientă pentru descrierea calitativă a structurii materialelor. Rezultatele cercetării structurale pentru sistemul  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  demonstrează o scădere a parametrului rețelei cristaline  $a_0$  odată cu creșterea concentrației  $x$ , fenomen care se datorează substituției cationilor de Fe cu cationii de Cu, ceea ce duce la creșterea interacțiunilor de superschimb, care sunt sensibile la schimbarea distanțelor interatomice [1,2].

Cercetarea proprietăților magnetice și elastice ale compușilor magnetici frustrați cu formula generală  $ACr_2S_4$  ( $A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu$ ), a fost efectuată atât pe probe policristaline cât și monocristaline într-un interval de temperaturi de la 1.5 K la 700 K în câmpuri magnetice statice de până la 17 T și câmpuri magnetice de impuls până la 120 T.

Utilizând legea Curie-Weiss a fost determinată temperatura asimptotică Curie-Weiss (CW) pentru compusul  $MnCr_2S_4$ . S-a stabilit că temperatura CW pentru proba policristalină are valoare  $\Theta_{CW} = + 23$  K, iar pentru proba monocristalină  $\Theta_{CW} = + 12$  K. Prin urmare, conform teoriei frustrațiilor magnetice în compușii cu structura de tip spinel, valoarea scăzută a temperaturilor Curie-Weiss semnalizează interacțiuni de schimb antiferomagnetic (AFM) și feromagnetic (FM) competitive și aproape compensate, tipice pentru frustrații puternice de tip “bond”[3], care caracterizează interacțiunea dintre momentele magnetice. Semnul acestei constante caracterizează schimbul magnetic dominant, feromagnetic, sau antiferomagnetic, iar valoarea acesteia caracterizează mărimea integralei de schimb magnetic.

Pentru a evidenția particularitățile interacțiunilor de schimb în compusul dat, au fost efectuate cercetări detaliate a propagării ultrasunetului în câmpuri magnetice puternice de ordinea câmpurilor moleculare, care influențează considerabil interacțiunile dintre ionii magnetici. Figura 1(a) prezintă schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului  $\Delta v/v$ , iar Figura 1(b) demonstrează atenuarea ultrasunetului  $\Delta \alpha$  în funcție de câmp magnetic aplicat de-a lungul axei  $\langle 111 \rangle$  pentru diferite temperaturi de la 1.5 la 16.5 K. În această figură câmpurile critice, care indică tranzițiile în faze magnetice la 11, 25 și respectiv 50 T, sunt marcate ca anomalii 1, 2 și 3. Cu creșterea câmpului, după o creștere inițial neesențială în câmpuri de până la 0.3 T, viteza ultrasunetului descrește slab până la tranziția de fază magnetică la 11 T, unde manifestă un salt neesențial (anomalia 1). În contrast, faza dintre câmpurile critice de 11 și 25 T este caracterizată

printr-o reducere extraordinară a modului acustic longitudinal. În acest regim de câmpuri magnetice, structura de spini a ionilor de mangan influențează puternic rețeaua, și exact la tranziția în regim de platou, viteza ultrasunetului manifestă o anomalie magneto-structurală impresionantă, care se manifestă printr-o creștere gigant cu 6 % (anomalia 2), ceea ce indică spre o creștere bruscă a constantei elastice. Între câmpurile 25 și 50 T, ultrasunetul longitudinal de asemenea manifestă un platou rigid, după ce urmează o anomalie în formă de treaptă (anomalia 3). În câmpuri magnetice mai mari de 50 T,  $\Delta v/v$  manifestă o descreștere continuă a modului acustic până la cele mai mari câmpuri aplicate în cadrul acestor experimente. Aceste măsurători demonstrează corelația puternică a instabilităților structurale cu aranjarea spinilor de mangan și anume că platoul de magnetizare în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  este stabilizat de distorsiunile structurale. O analiză mai detaliată a platoului structural arată un minim superficial în apropiere de 40 T, indicând o anomalie magnetică suplimentară (anomalia 4), care nu se manifestă în magnetizare. La temperaturi  $T > 5$  K, mai sus de tranziția YK, apare o caracteristică adițională în viteza ultrasunetului în câmpuri joase (anomalia 5). Această anomalie manifestă o histereză pronunțată în experimentele cu câmp magnetic de impuls. În contrast, măsurătorile în câmp magnetic static nu arată nici o histereză, iar anomaliile sunt deplasate semnificativ spre câmpuri mai mici. Cu creșterea temperaturii, anomalia 5 se deplasează spre câmpuri mai mari și într-un final se combină cu anomalia 1. De notat faptul că în funcție de temperatură câmpul critic al anomaliilor 1 rămâne constant, în timp ce celelalte anomalii suferă deplasări semnificative. La 11 K, anomalia 2, caracterizată printr-o anomalie de tip treaptă la temperaturi mai joase, este extinsă pe un interval de câmpuri de la 18 la 25 T, cu o schimbare clară a înclinației la 22 T. Anomalia 4 devine mult mai pronunțată și extinsă cu creșterea temperaturii, după cum este indicat de liniile punctate din Figura 1(a). La  $T > 20$  K, toate anomaliile devin difuze și pierd caracteristicile unor tranziții de fază bine definite.

Corespunzător, atenuarea ultrasunetului demonstrează caracteristici semnificative la toate tranzițiile magnetice (Figura 1(b)). Aceste anomalii sunt slab pronunțate la temperatura de 1.5 K dar devin dominante la  $T > 5$  K. Evoluția atenuării este extrem de neobișnuită și arată o magnitudine considerabilă la tranzițiile în platoul structural: Cele două maxime în apropiere de 20 și 50 T, care delimitează platoul structural, cu siguranță corespund atenuării critice la tranziții de fază magnetică. La 1.5 și 6 K, atunci când aceste tranziții se manifestă printr-o creștere sau descreștere de tip treaptă în viteza ultrasunetului, atenuarea arată un maxim îngust. La temperaturi mai înalte, atunci când aceste tranziții devin mai difuze, maximul atenuării se deplasează spre câmpuri mai mici și respectiv mai mari.

În baza rezultatelor experimentale ca: dependența de câmp magnetic a magnetizării,

dependențele de câmp magnetic a vitezei și atenuării ultrasunetului și a efectelor magnetocalorice măsurate la diferite temperaturi, a fost construită diagrama de fază ( $H, T$ ) extinsă în câmpuri magnetice externe de până la 120 T pentru compusul ternar  $MnCr_2S_4$  ( Figura 2).

În câmp magnetic zero și mai jos de tranziția ferimagnetică, momentele ionilor de crom sunt aliniată de-a lungul câmpului extern. Totuși, componentele longitudinale ale spinilor ionilor de mangan sunt cuplate antiferomagnetic cu componentele transversale încă dezordonate. La temperaturi joase ( $T < 5$  K) și câmpuri joase ( $\mu_0 H < 11.5$  T), structura de spini Yafet-Kittel (YK) triunghiulară este configurația de spini general acceptată [6,7]. Ea este urmată de o tranziție magnetică la 11 T cu creșterea abruptă a magnetizării, indicând o nouă configurație de spini. Existența unei structuri triunghiulare înclinate a fost propusă anterior de Plumier [5,6]. Totuși, absența oricărei anizotropii magnetice substanțiale confirmă faptul că momentele ionilor de crom rămân permanent paralele cu câmpul extern și că doar spinii înclinați a ionilor de mangan se rotesc în raport cu direcția câmpului. Creșterea pantei de magnetizare în câmpuri puternice poate fi înțeleasă, admitând faptul că una din subrețele de Mn este orientată parțial în direcția câmpului extern, rezultând într-o structură de spini, după cum este indicat în diagrama de fază (Figura 2). În această configurație, momentele longitudinale și transversale ale manganului arată ordonare AFM, cu momentele net ale manganului încă aliniată antiparalel spinilor de crom. În regiunea de platou de la 25 la 50 T, momentele cromului sunt complet polarizate și aranjate feromagnetic, fără contribuția spinilor de mangan asupra componentei longitudinale a magnetizării. În acest regim, momentele manganului stabilesc o ordonare AFM ideală fără nici o înclinare între subrețelele de Mn. În ceea ce privește platoul de magnetizare, este necesar de menționat că la temperaturi ridicate, se observă o creștere nesemnificativă a magnetizării, care rezultă din excitațiile termice ale magnonilor. La cele mai joase temperaturi, această înclinație este redusă semnificativ din cauza înghețării magnonilor AFM. Aceasta arată exact alinierea coliniară a spinilor de Mn paralel câmpului extern, în caz contrar, înclinarea magnetizării nu va fi nulă, independentă de temperatură datorită înclinării subrețelelor de Mn. În apropiere de 40 T, apare un regim de fază neobișnuit. Marginile acestuia sunt indicate printr-o relaxare a modei acustice la aproximativ 40 T și însoțită de o suprimare a atenuării ultrasunetului de tip „gap”. Este evident, că la 40 T, propagarea undelor sonore nu este perturbată de sistemul de spini al manganului. S-a presupus că la 40 T, câmpul extern compensează exact câmpul de schimb Cr-Mn, iar spinii de mangan sunt complet decuplați de spinii de Cr. S-a ajuns la concluzia că structura de spini AFM ideală a momentelor de mangan rămâne neschimbată de-a lungul regiunii de platou, dar în regiunea subsistemelor decuplate, spinii de mangan devin neefectivi în atenuarea și viteza ultrasunetului: Interacțiunile de schimb Cr-Mn sunt complet compensate de

câmpul extern, și orice cuplaj magnetoelastic dintre doi ioni este efectiv zero. Cu creșterea temperaturii, acest regim fără împrăștiere se lărgiște deoarece excitațiile termice concurează adițional cu câmpul de schimb. Cu creșterea de mai departe a câmpurilor, dincolo de regimul de platou, apare o structură de spini inversată, de această dată cu momentul magnetic net al subrețelelor de mangan aliniat paralel momentelor de crom [7,8].

Secvența structurii de spini a ionilor de mangan în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  poate fi descrisă în analogie cu sistemul cuantic de spini prin modelul bozonic gaz-rețea [8,9]. Sa ținut cont de faptul că Hamiltonianul de spini al compusului  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ , discutat anterior în literatură, nu conține termeni de anizotropie, care la prima vedere, ar trebui să fie esențiali pentru a elabora o analogie. Totuși, în afară de termenii de schimb Heisenberg Mn-Mn, Mn-Cr, Cr-Cr, Hamiltonianul conține schimbul biquadratic, care indică spre importanța cuplajului spin-rețea [5]. În lucrarea lui Penc *et al.* [10] s-a demonstrat că în magneți frustrați, combinarea câmpului magnetic extern și cuplajul spin-rețea asigură o cale alternativă spre formarea fazei supersolide, chiar și în absența anizotropiei magnetice. Rezultatele obținute în lucrarea noastră indică faptul că acesta poate fi cazul pentru compusul spinel  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ , unde are loc competiția puternică a interacțiunilor de schimb AFM și FM, care duc la frustrării de tip „bond” împreună cu cuplajul puternic spin-rețea evidențiat prin experimentele cu ultrasunet.

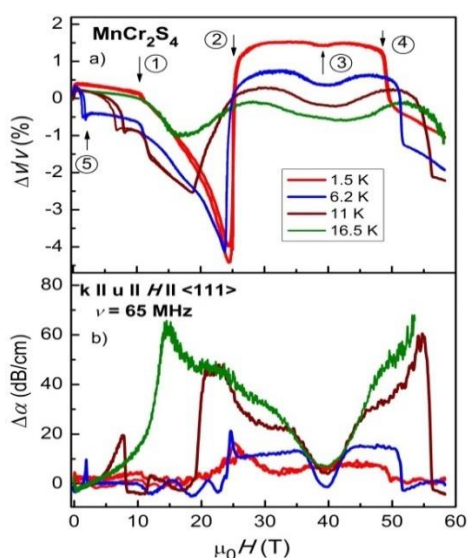


Fig. 1. Dependențele de câmp: (a) a vitezei  $\Delta v/v$  și (b) a atenuării  $\Delta\alpha$  ultrasunetului în proba monocristalină  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  la diferite temperaturi.

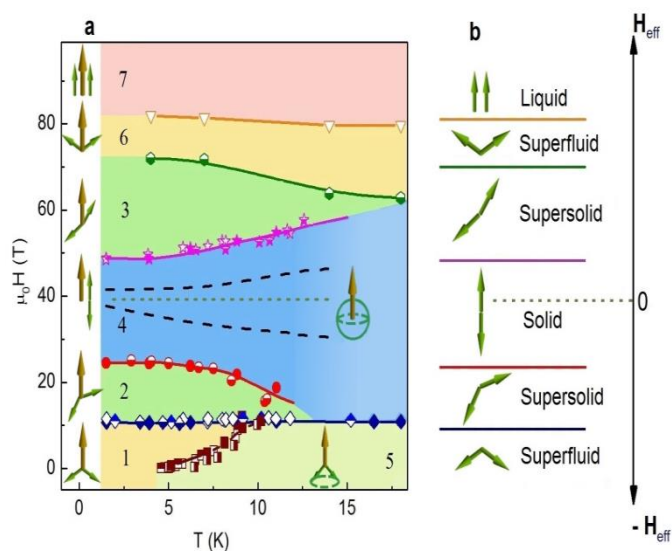


Fig. 2. Diagrama de fază  $(H, T)$  pentru compusul spinel  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . a) Granițele fazelor indicate de anomaliiile 1-7. b) Aranjarea spinilor de mangan, conform modelul cuantic gaz-rețea.

Coresponderea marcantă de diagrama de fază arătată în Figura 2(a) cu prezicerile teoretice (Figura 2(b)), ne-a condus la ipoteza că faza supersolidă extinsă poate avea loc în câmpuri magnetice externe mai jos și mai sus de regiunea platoului de magnetizare [11]. Reieșind din considerentele de simetrie, faza paramagnetică și starea feromagnetică câmp-polarizată este asociată cu starea lichidă fără nici un fel de ordonare diagonală la distanțe mari (DLRO) sau ordonare la distanțe mari off-diagonale (ODLRO). Teoretic, faza supersolidă cu realizarea simultană a DLRO și ODLRO este așteptată să se manifeste la limitele de fază a stării cristaline, care se află în vecinătatea platoului de magnetizare, deoarece tranzițiile directe dintre faza cristalină și cea superfluidă sunt interzise de simetrie. S-a presupus că aceste faze intermediare apar în compusul  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  la limitele platoului de magnetizare. Stările intermediare manifestă regimuri de tip “spin-flop” extinse, unde subrețele de Mn înclinate se apropie treptat de starea AFM coliniară.

Conform modelului propus de Penc *et al*, [10], acest fapt rezultă din combinația cuplajului puternic spin-rețea cu un câmp magnetic extern, care acționează asupra spinilor frustrați a ionilor de Mn. Acest lucru este evidențiat și de schimbările puternice observate în viteza ultrasunetului, demonstrând implicarea cuplajului rețelei și în special a cuplajului spin-rețea, care este important pentru stabilirea fazei supersolide. Cuplajul puternic spin-rețea de asemenea ar trebui să fie responsabil pentru platoul de magnetizare ultra-rigid. În câmpuri mai mari de 60 T diagrama ( $H, T$ ) a compusului spinel  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  conține două stări suplimentare, separate prin limitele fazelor 6 și 7. În rezultat, diagramă de fază este complet simetrică, față de câmp de 40 T, care corespunde câmpului de compensare a câmpului molecular indus de subrețeaua ionilor de Cr.

Ordonarea longitudinală AFM a momentelor ionilor de Mn corespunde ordonării cristaline ideale a modelului cuantic gaz-rețea. Această regiune de ordonare pur cristalină, care se extinde în câmpuri de peste 25 T, pentru creșterea și descreșterea câmpurilor, este limitată de marginea fazelor 2 și 3. În aceste limite se manifestă o așa numita stare supersolidă în care coexistă ordonarea magnetică longitudinală și transversală. Fazele supersolide de pe ambele părți sunt intermediare între ordonarea cristalină și superfluidă. Ultima corespunde fazelor cu spinii de mangan înclinați, doar cu ordonare AFM transversală. În câmpuri joase, această stare corespunde structurii YK, iar în câmpuri magnetice puternice corespunde structurii YK “inverse”. Această stare se manifestă între limitele fazei 1 și 6. În Figura 2 este clar documentat că fazele supersolide sunt suprimate odată cu creșterea temperaturii, cauzată de extinderea puternică a fazei solide. Odată cu creșterea câmpurilor magnetice, puțin peste 80 T, apare o fază spin-polarizată, caracterizată de aranjarea paralelă atât a spinilor de crom cât și a spinilor de mangan față de câmpul extern.

În Figura 3(a) este arătată dependența de temperatură a magnetizării și derivata acesteia, pentru compusul ternar  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ , măsurate în diferite câmpuri magnetice. Pentru cele mai slabe câmpuri magnetice (0.01 T), magnetizarea manifestă o dependență de temperatură nemonotonă cu o creștere puternică a magnetizării mai jos de 70 K urmată de un maxim larg la 30 K și o descreștere semnificativă la temperaturi mai joase de temperatura de ordonare AFM. Temperatura de tranziție  $T_N = 23$  K corespunde maximului derivatei magnetizării, care demonstrează o anomalie abruptă la această temperatură. Cu creșterea câmpurilor această anomalie se deplasează spre temperaturi mai joase, ceea ce este caracteristic și ultrasunetului. În câmpuri magnetice mai mari de 1 T dependența de temperatură a magnetizării demonstrează doar o creștere monotonă cu scăderea temperaturii indicând o stare feromagnetică indusă.

Figura 3(b) reprezintă dependența de temperatură a schimbării relative a vitezei ultrasunetului,  $\Delta v/v$ , (a) și atenuarea ultrasunetului,  $\Delta\alpha$ , (b), pentru proba monocristalină  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ , măsurată în diferite câmpuri magnetice aplicate de-a lungul axei  $\langle 111 \rangle$ . S-a observat că odată cu scăderea temperaturii mai jos de 100 K în câmp magnetic zero, viteza ultrasunetului demonstrează o creștere continuă, care se datorează efectelor anarmonice caracteristice materialelor solide. La temperatura de 24 K viteza ultrasunetului manifestă o tranziție de tip treaptă, în apropiere de starea magnetică ordonată, urmată de o creștere omogenă cu scăderea de mai departe a temperaturii. Valoarea semnificativă de 0.3 % a tranziției observate în caracteristica vitezei sunetului, la atingerea stării AFM, indică un cuplaj magneto-elastic puternic, care are loc în acest compus. Tranziția în starea AFM cu ordonare la distanțe mari este însoțită de o anomalie ce se manifestă printr-un maxim ascuțit în atenuarea ultrasunetului  $\alpha$  (vezi Figura 2.21(b) din textul de bază). La aplicarea câmpului magnetic de 0.3 T dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului devine nemonotonă. Anomalia observată la  $T_N$  se transformă într-un minim care se deplasează puternic spre temperaturi mai joase, reflectând suprimarea temperaturii de tranziție. Anomalia în atenuarea ultrasunetului de asemenea este deplasată spre temperaturi mai joase la aplicarea câmpului magnetic în corelație cu datele vitezei ultrasunetului. Pe lângă anomalia de la  $T_N$  ambele caracteristici,  $\Delta v/v$  și  $\alpha$ , manifestă o anomalie adițională, care se deplasează spre temperaturi înalte odată cu creșterea câmpurilor magnetice. În câmpuri mai sus de 1 T dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului își păstrează caracterul monoton, demonstrând doar o creștere continuă cu scăderea temperaturii.

Anomaliile observate în dependențele de temperatură și câmp magnetic ale proprietăților acustice și a magnetizării compusului spinel  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ , care documentează tranziții de fază, sunt reprezentate în diagrama de fază  $H-T$  (vezi Figura 4).

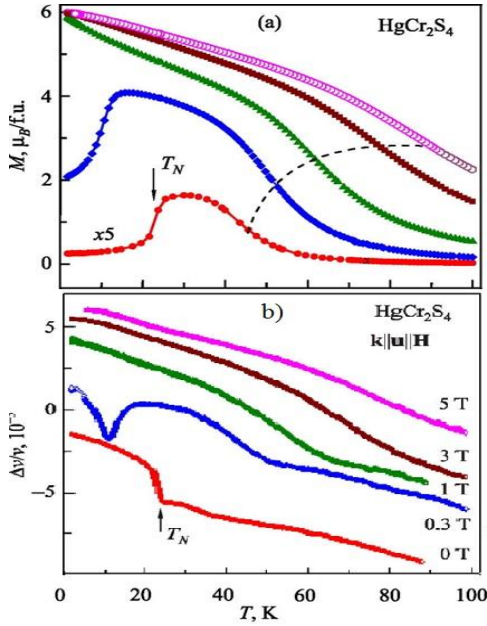


Fig. 3. (a) Dependența  $M(T)$  și (b)  $\Delta v/v(T)$  pentru proba  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ .

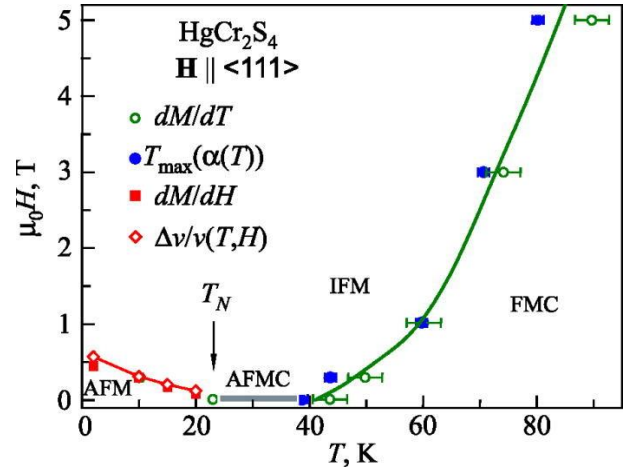


Fig. 4. Diagrama de fază  $H$ - $T$  a compusului spinel  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ .

La temperaturi mai mici de 23 K se stabilește faza antiferomagnetică în câmpul zero. Faza AFM este suprimată în mod continuu la aplicarea câmpului magnetic așa cum se observă în anomaliile din proprietățile acustice și magnetice la scăderea temperaturii [12]. În câmpuri mai mari de 1 T starea AFM este complet suprimată și se formează o stare feromagnetică indusă (FMI). Mai sus de 40 K, anomaliile în viteza și atenuarea ultrasunetului se lărgesc, iar în magnetizare indică o fază la temperaturi înalte, care separă starea FM indusă și starea magnetică dezordonată la distanțe mici. Această stare este în mod clar diferită de starea paramagnetică adevărată, care este stabilită la temperaturi mult mai mari decât cel de  $\sim 250$  K, așa cum se poate deduce din abaterea susceptibilității magnetice de la legea Curie-Weiss [13]. Între 23 și 40 K o regiune îngustă marchează faza antiferomagnetică cu ordonare la distanțe mici. Figura 5 reprezintă viteza ultrasunetului în dependență de câmpul magnetic, măsurată la diferite temperaturi, pentru proba monocristalină  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ . Saltul din caracteristica vitezei ultrasunetului se păstrează în starea ordonată până la temperaturi de 200 K. De notat că schimbarea totală a vitezei ultrasunetului în câmp magnetic (aproximativ  $10^{-3}$ ) este mult mai mică decât schimbarea vitezei de la temperatura camerei până la 1.5 K în câmp magnetic zero (aproximativ  $3 \times 10^{-2}$ ).

În Figura 6 este construită diagrama de fază  $H$ - $T$  cu pozițiile anomaliilor obținute din datele măsurătorilor cu ultrasunet. Rezultatele obținute marcate prin pătrate negre corespund salturilor în viteza ultrasunetului (Figura 6) iar triunghiurile reflectă schimbările anomaliilor în dependență de temperatură a  $\Delta v/v$  în câmpuri magnetice aplicate. Temperatura de ordonare

ferimagnetică  $T_N = (222 \pm 2)$  K în cazul câmpului  $H = 0$ , este dedusă din magnetizare precum și din viteza ultrasunetului. Câmpul magnetic contribuie la deplasarea temperaturii  $T_N$  spre temperaturi mai mari cu aproximativ 4 K/T (pentru  $\mu_0 H < 1$  T).

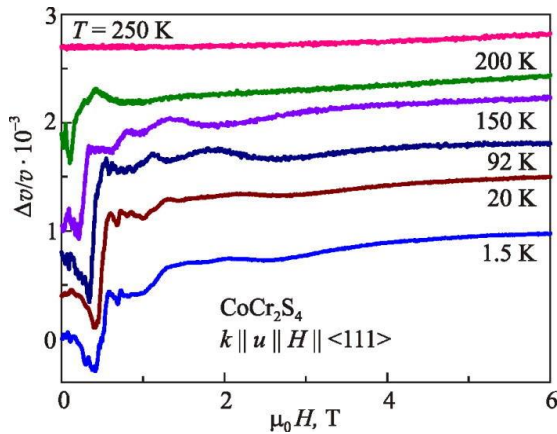


Fig. 5. Dependenta de câmp magnetic a vitezei ultrasunetului pentru proba  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ .

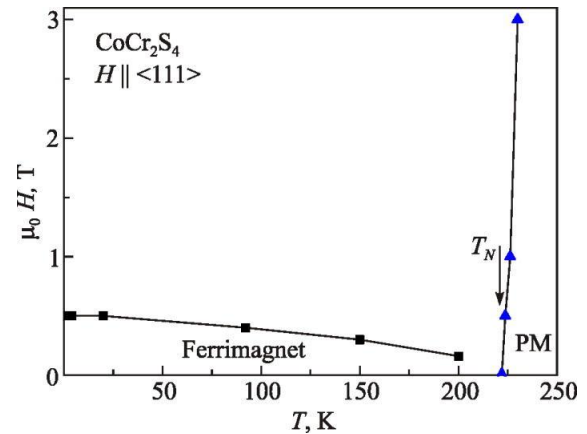


Fig. 6. Diagrama de fază  $H$ - $T$  pentru compusul ternar  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ .

După cum a fost notat în Ref. [14], în sistemul  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  odată cu creșterea concentrației  $x$  crește concentrația ionilor de Cl, iar diferența dintre temperatura Curie  $T_C$  pentru probele monocristaline și policristaline poate fi atribuită influenței ionilor de Cl, care având un electron în plus în comparație cu ionul de S, schimbă esențial câmpul cristalin intern. Problema pătrunderii transportorului în cristale a fost rezolvată prin înlocuirea agentului de transport Cl (raza ionică 181 pm) cu agent de transport pe bază de Br, care datorită razei ionice mult mai mari (196 pm) nu are spații libere pentru a înlocui ionii de S sau pentru a penetra în interstiții.

În Figura 7 este prezentat rezultatul studiului comparativ dintre proprietățile magnetice ale compușilor din sistemul magnetic  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , cu diferite concentrații de substituție ( $x$ ) a ionilor de fier (Fe) cu ionii de cupru (Cu) în pozițiile tetraedrice, obținuți prin diferite metode, precum și influența metodei de obținere asupra proprietăților magnetice ale acestora. S-a constatat, că creșterea substituției ionilor de Fe cu ionii de Cu duce la creșterea considerabilă a temperaturii de tranziție  $T_C$  într-o stare magnetică ordonată la distanță mare. În cazul concentrațiilor de substituție mici ( $x \leq 0.4$ ) temperaturile de tranziție sunt practic comparabile. Pentru concentrațiile de substituție  $x \geq 0.5$ ,  $T_C$  pentru probele monocristaline crescute cu Br sunt mult mai aproape de valorile temperaturii critice a probelor policristaline și cu o valoare de  $\sim 60$  K mai mare decât temperatura de tranziție a probelor monocristaline crescute cu Cl.

Așadar, creșterea monocristalelor  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  cu  $T_C$  comparabile cu temperaturile de tranziție ale probelor policristaline evidențiază importanța obținerii probelor monocristaline fără



impurități de clor și importanța acestora din perspectivă aplicativă [15].

Pentru a clarifica starea magnetică de bază a sistemului cercetat, a fost luată în considerație teoria câmpurilor moleculare pentru compușii ferimagnetici, propusă de Néel [16]. Prin urmare, conform modelului ferimagnetismului cu două subrețele magnetice, susceptibilitatea paramagnetică pentru  $T > T_C$  este descrisă prin expresia:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(T - \theta_{CW})}{C_m} - \frac{\xi}{T - T_C} \quad (1)$$

unde, primul termen descrie comportamentul asimptotic la temperaturi înalte, iar al doilea termen descrie comportamentul hiperbolic în apropiere de tranziția magnetică.

Pentru compusul de bază  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , s-a stabilit că valoarea temperaturii  $\theta_{CW} = -247$  K și este în bună concordanță cu valorile raportate anterior în literatură [17]. Semnul negativ al temperaturii Curie-Weisse indică dominarea interacțiunilor AFM. De asemenea, s-a stabilit că substituția ionilor în pozițiile tetraedrice duce la creșterea valorii negative a temperaturii  $\theta_{CW}$  până la concentrația  $x = 0.5$ , după care, odată cu creșterea de mai departe a concentrației  $x$  aceasta descrește esențial (vezi Figura 8). S-a presupus că această schimbare a temperaturii asimptotice poate fi legată de diferența metodei de evaluare a datelor experimentale. Schimbarea nemonotonă a temperaturii asimptotice Curie-Weiss presupune schimbarea specifică a interacțiunilor de superschimb AFM și FM. Creșterea valorii negative a  $\theta_{CW}$  care are loc în regiunea stării de bază izolatoare indică că schimbările interacțiunilor de superschimb FM sunt mai mici decât a celor AFM. Iar în regiunea stării de bază metalice o influență considerabilă poate avea interacțiunea de tip RKKI (Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida) datorită creșterii esențiale a concentrației purtătorilor de sarcină, care duc la creșterea interacțiunilor FM.

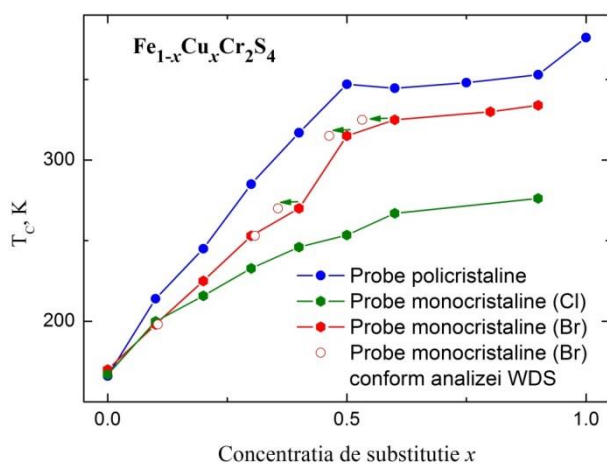


Fig. 7. Dependenta  $T_C$  de concentrația de  $x$  pentru probe  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

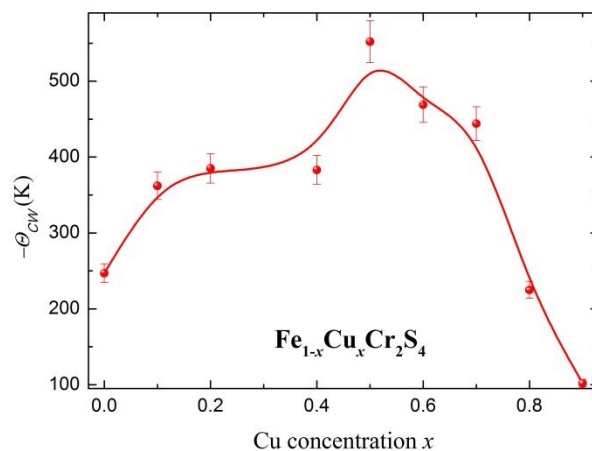


Fig. 8. Temperatura asimptotică  $\theta_{CW}$  în funcție de  $(x)$  pentru probe  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,

Din perspectiva utilizării practice, proprietățile galvanomagnetice ale compușilor  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  au fost cercetate doar pentru probe cu temperaturi de ordonare magnetică comparabile cu temperatura camerei. Conform Figurii 8, efectul de magnetorezistență colosală (MRC), pentru compusul monocristalin  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , are o valoare de ~8% în câmp de 9 T.

De menționat că această valoare este în bună concordanță cu valoarea prezentată în lucrarea [18] pentru probele policristaline  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

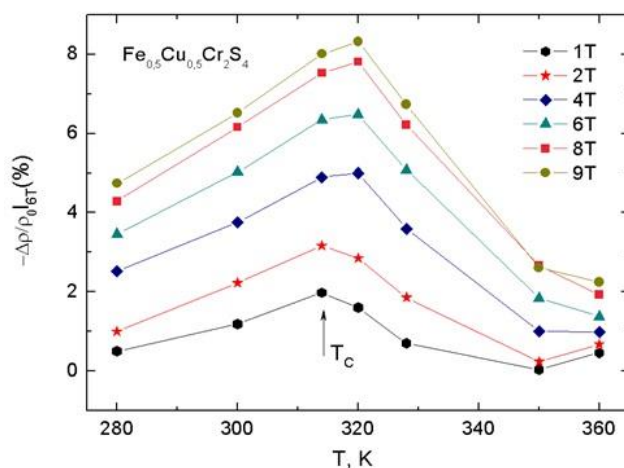


Fig. 8. Dependența de temperatură a MR probei monocristaline  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

**Capitolul 3** este dedicat studierii proceselor de sintetizare a compușilor spinel în baza pământurilor rare și cercetării proprietăților lor fizice. În cadrul acestui capitol sunt prezentate rezultatele proceselor tehnologice de obținere a probelor poli- și monocristaline ale compușilor spinel  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  și a lantanizilor  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$  (unde  $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) cu compoziția chimică bine controlată.

Probele monocristaline ale lantanizilor  $\text{CdLn}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$ ), obținute în premieră, au fost crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport. În urma experimentelor de creștere au fost determinate condițiile tehnologice de creștere și obținute cristale ale calcogenizilor  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$ , în baza pământurilor rare. S-a constatat că, doar utilizarea iodului în calitate de agent de transport este potrivită pentru creșterea monocristalelor stoichiometrice ale acestor compuși. În rezultat au fost obținute monocristale în formă de octaedre cu dimensiuni de până la 1.5 mm.

Studiul difracției cu raze X pentru probele monocristaline ale compusului ternar  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  a stabilit compoziția chimică unifazică cu structura de tip spinel normală și simetria  $Fd\bar{3}m$ , corespunzătoare probei stoichiometrice ideale. În contrast, imaginea difracției pentru proba nestoichiometrică  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  ( $x = 0.23$ ) evidențiază clar prezența a două faze. Analiza rezultatelor difracției demonstrează că 1558 din cele 1721 de reflecții observate corespund fazei

spinel (aproape 90.7 %), iar 159 (aproximativ 9.3 %) corespund unei faze minoritare.

Faza impuritară a fost indexată într-un sistem cubic cu o valoare înaltă a constantei rețelei cristaline de 1482 pm. S-a observat, că la colectarea datelor experimentale pentru o durată mai îndelungată, reflecțiile de intensitate mai mică devin vizibile, iar constanta rețelei cristaline este mult mai mare ( $a \approx 2974$  pm). Compusul nestoichiometric  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$  este cunoscut prin manifestarea unei varietăți de superstructuri care depind de condițiile de preparare și devierea de la stoichiometrie [19,20]. De asemenea, este necesar de remarcat faptul că parametrul constantei rețelei cristaline a fazei secundare în probele noastre nestoichiometrice este aproape de acel al structurii politipului 5C de pirotită  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$  [21]. Imaginea difracției cu raze X pentru două faze distincte, observate în proba nestoichiometrică, este prezentată în Figura 9.

În baza rezultatelor analizei structurale a probelor nestoichiometrice  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$ , care oferă dovezi clare ale coexistenței fazei principale spinel și a fazei secundare a sulfurii de fier, au fost reanalizate datele analizei compoziționale obținute prin metoda WDS, în urma cărora s-a obținut un acord rezonabil între valoarea fazei principale și celei secundare în probele policristaline nestoichiometrice și datele obținute prin metoda difracției pe probe monocristaline [22]. În limita preciziei metodei de analiză WDS, compoziția probelor policristaline nestoichiometrice poate fi descrisă printr-un model cu două faze cu descreșterea concentrației fazei principale precum  $(1 - x/2)\text{FeSc}_2\text{S}_4$  și creșterea concentrației fazei secundare precum  $(3x/1.8)\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  care are loc odată cu creșterea excesului de Fe.

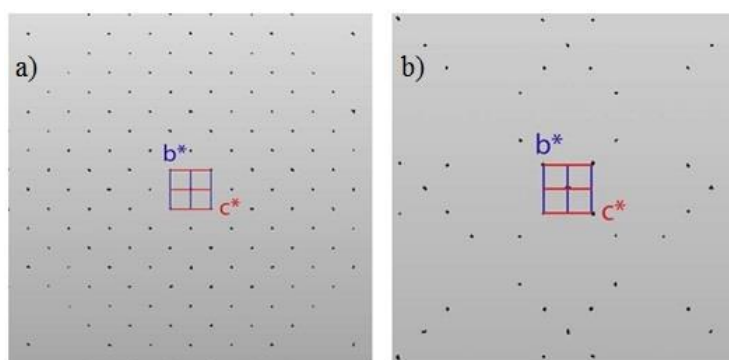


Fig. 9. Deconvoluția imaginii experimentale a difracției cu raze X pentru proba monocristalină cu exces de fier ( $x = 0.23$ ). (a) Faza spinel  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ , (b) faza secundară  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ .

În urma analizei rezultatelor cercetării magnetice s-a observat comportamentul caracteristic legii Curie-Weiss, care se manifestă într-un intervalul foarte larg de temperaturi de la 10 la 400 K. Pentru probele stoichiometrice  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  s-a evidențiat o valoare nesemnificativă a susceptibilității independente de temperatură. Valoarea acesteia este estimată la un nivel de  $\sim 0.3 \cdot 10^{-3}$  emu/mol. Aceste probe conțin doar o singură fază, și susceptibilitatea măsurată poate fi

atribuită unei susceptibilități intrinseci a compusului stoichiometric  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ . Susceptibilitatea ajunge la saturație în câmpuri puternice și la cele mai mici temperaturi. În același timp, a fost observat că la temperaturi mai sus de 6 K, susceptibilitatea probelor stoichiometrice este complet independentă de câmp. În contrast, susceptibilitatea probelor cu exces de fier este dependentă de câmp în intervalul de temperaturi de la 10 la 400 K. Pentru a satura contribuția impuritară, asupra magnetizării acestor probe a fost necesară aplicarea unui câmp magnetic mai înalt. Diferența semnificativă a valorilor susceptibilității pentru câmpuri de 1 și respectiv 5 T este demonstrată în Figura 10.

Măsurătorile susceptibilității în intervalul câmpurilor magnetice joase au evidențiat un contrast clar în comportamentul probelor stoichiometrice și nestoichiometrice (Figura 11). S-a observat că susceptibilitatea ambelor probe poli- și monocristaline a compusului stoichiometric  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  manifestă doar o creștere monotonă cu descreșterea temperaturii. Pentru probele stoichiometrice nu a fost detectată diferența dintre datele ZFC și FC ceea ce ne vorbește despre un nivel neeligibil al dezordinii magnetice. Un comportament similar a fost observat în probele cu 5 % deficit de fier. În contrast, pentru probele cu exces de fier a fost evidențiată o ireversibilitate magnetică puternică, care a fost reflectată de o diferență pronunțată între curbele ZFC și FC care sugerează un comportament de tip spin-glass.

S-a notat că valorile susceptibilității probelor nestoichiometrice la temperaturi înalte sunt similare cu acele valori documentate în Ref. [23,24]. Luând în considerație comportamentul feromagnetic al susceptibilității la aplicarea câmpului magnetic observat în probele poli- și monocristaline cu exces de fier, am atribuit acest efect fazei secundare, determinate prin difracția cu raze X asupra probelor monocristaline [22].

Pentru a clarifica originea fazei magnetice secundare existente în probele cu exces de Fe, măsurătorile susceptibilității au fost extinse până la temperaturi de 700 K. Datele măsurate la încălzire documentează o fază de tranziție magnetică la  $T_C = 580$  K cu o histereză termică de  $\sim 20$  K pe ciclul de răcire. Mai sus de  $T_C$ , susceptibilitatea acestei probe respectă legea Curie, fapt care indică o adevărată stare paramagnetică. De notat faptul că un rezultat foarte asemănător a fost raportat anterior pentru compusul ferimagnetic  $\text{Fe}_{0,902}\text{S}$  [21]. Aceste rezultate sugerează că faza magnetică secundară, detectată în probele nestoichiometrice, poate fi asociată cu faza  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ , unde  $\delta = 0.098$ , compoziție asemănătoare politipului 5C a pirotitei  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .

Pentru a înțelege originea comportamentului magnetic diferit al probelor cu compoziție stoichiometrică și nestoichiometrică, cercetarea a fost focusată pe studiul proprietăților magnetice la temperaturi joase. A fost determinat că probele poli- și monocristaline ale compusului stoichiometric  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  manifestă o creștere liniară a magnetizării cu creșterea

câmpului și nu se evidențiază efectul de histereză, pe când probele cu exces de fier manifestă o histereză semnificativă a magnetizării cu creșterea magnetizării remanente și a câmpului coercitiv, ambele crescând cu creșterea excesului de fier. Bucla histerezei se închide în câmp magnetic mai mare de 3 T, care este comparabil cu câmpul de saturație al fazei ferimagnetice a sulfurii de fier. Dependența de temperatură a magnetizării remanente  $M_r$ , măsurate în probele cu cea mai mare concentrație  $x = 0.24$  demonstrează o descreștere abruptă a  $M_r$  la temperatura de 10 K și un maxim la aproximativ 20 K urmată de o descreștere continuă la temperaturi înalte. Rezultate obținute în cadrul acestei lucrări indică spre relația dintre efectele de ireversibilitate magnetică și faza secundară formată de excesul de Fe.

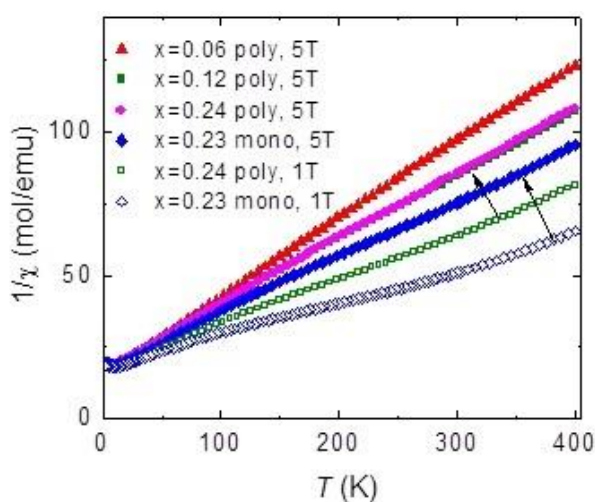


Fig. 10. Dependentele inversului susceptibilității  $1/\chi(T)$  măsurate în câmp de 5 T și 1 T pentru  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$ .

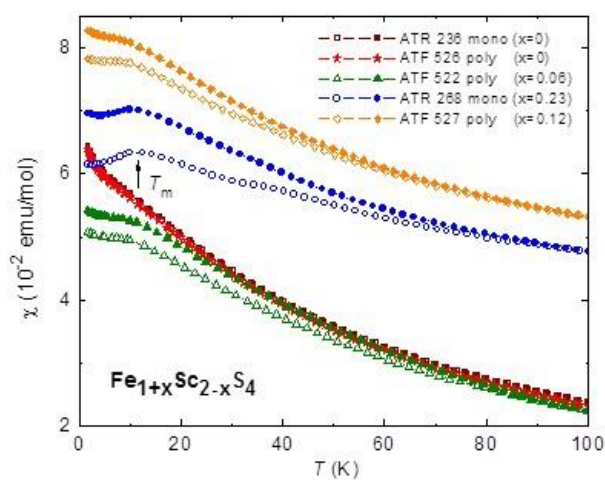


Fig. 11. Dependentele  $\chi(T)$  pentru probe cu stochiometrie diferită, măsurate la răcire în câmp magnetic și în lipsa acestuia.

Studiile susceptibilității la curent alternativ  $ac$ , efectuate într-un interval de frecvențe 1-1000 Hz, de asemenea au evidențiat un comportament diferit pentru probele stoichiometrice și nestoichiometrice. În probele stoichiometrice, susceptibilitatea este independentă de temperatură și crește continuu odată cu descreșterea temperaturii, similar datelor la curent continuu  $dc$ , indicând absența ordonării magnetice. În contrast, susceptibilitatea probei cu exces de fier  $x = 0.23$  manifestă un comportament nemonoton cu un maxim larg la temperatura de 11 K. Susceptibilitatea acestei probe la fel nu este dependentă de frecvență. Comportamentul susceptibilității observat este în dezacord cu cel al susceptibilității pentru compușii cu ordonare de tip “spin-glass” sau „cluster-glass”, care manifestă o dependență de temperatură și frecvență pronunțată [25]. În realitate, comportamentul susceptibilități  $ac$  și  $dc$  observat în probele cu surplus de fier la temperaturi mai jos de 20 K sugerează ordonarea antiferomagnetică sau un

comportament magnetic anomal datorită fazei secundare detectate în aceste probe. Un comportament magnetic similar celui din probele nestoichiometrice a fost raportat recent de autorii lucrărilor [26,27] pentru pirotita monoclinică la temperaturi joase. S-a demonstrat că acest comportament se datorează interacțiunilor la interfața a două superstructuri coexistente 4C și 5C\* ale compusului  $\text{Fe}_{6,6}\text{S}_8$  care rezultă din schimbarea anizotropiei magnetocristaline [26,27].

Studiul căldurii specifice a compusului  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  a stabilit că entropia calculată din căldura specifică reziduală pentru probele stoichiometrice monocristaline ajunge la saturație având o valoare de  $R\ln(10)$ , consecvent cu cea așteptată pentru gradele de libertate ale spinului  $R\ln(2S + 1)$  și a celui orbital  $R\ln 2$ . Devierile de la valoarea  $R\ln(10)$  observate pentru entropia probelor nestoichiometrice mai sus de 100 K probabil poate fi atribuită fazei secundare. În cele din urmă, a fost arătată o contribuție Schotky care reflectă nivele electronice de jos ale ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$ , unde gradele de libertate de spin și orbită sunt cuplate. Schema nivelului energetic corespunde stării de bază “spin-orbital-singlet”, cu primul “triplet” excitat.

Rezultatele cercetărilor structurale, magnetice și a căldurii specifice ale compusului magnetic frustrat  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  au demonstrat definitiv că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric este starea de tip “spin-orbital liquid”, iar sugestiile evidenței de ordonare magnetică se datorează fazei secundare a surplusului de Fe.

Analiza structurală a calcogenizilor  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), prin difracția cu raze X pe pulbere a evidențiat doar faza ternară și lipsa impurităților. Utilizând metoda convențională Rietveld, au fost calculați parametrii structurali principali, care corespund structurii de tip spinel normale cu simetria  $Fd\bar{3}m$ . În limita preciziei de calcul a modelului Rietveld, în materialele cercetate nu a fost depistată inversia dintre cationii de Cd și Er sau Yb.

Dependența liniară a inversului susceptibilității probelor poli- și monocristaline ale compușilor  $\text{CdLn}_2\text{X}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) demonstrează lipsa oricărei ordonări magnetice până la cele mai mici temperaturi măsurate, iar valorile negative a temperaturilor asimptotice CW indică dominarea interacțiunilor antiferomagnetice și prezența efectelor de frustrații magnetice puternice în acești compuși. Valorile experimentale pentru momentele magnetice efective corespund valorilor teoretice așteptate pentru ionii lantanizilor  $\text{Ln}^{3+}$ .

Măsurătorile magnetizării în funcție de câmp magnetic pentru aceleași probele au demonstrat că magnetizarea acestor compuși nu ajunge la saturație în cele mai mari câmpuri aplicate (5 T), iar odată cu creșterea temperaturii aceasta scade (vezi Figura 12 și 13).

Cercetările împrăștierii cu neutroni asupra probelor policristaline arată că compușii ternari  $\text{CdEr}_2\text{S}_4$  și  $\text{CdEr}_2\text{Se}_4$  manifestă o stare de tip “spin-ice” dipolar. Această fază găzduiește un gaz Coulomb de monopoluri magnetice dezvoltate. Cercetarea dinamicii monopolurilor în compușii

$\text{CdEr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) prin magnetometria la curent alternativ *ac* și spectroscopia de neutroni cu ecou de spini, precum și verificarea Hamiltonianului câmpului electric cristalin al ionilor de  $\text{Er}^{3+}$ , efectuată prin împrăștierea inelastică a neutronilor, a demonstrat că calculul ratei de salt al monopolului magnetic reproduce cantitativ dinamica rapidă a procesului de relaxare [28].

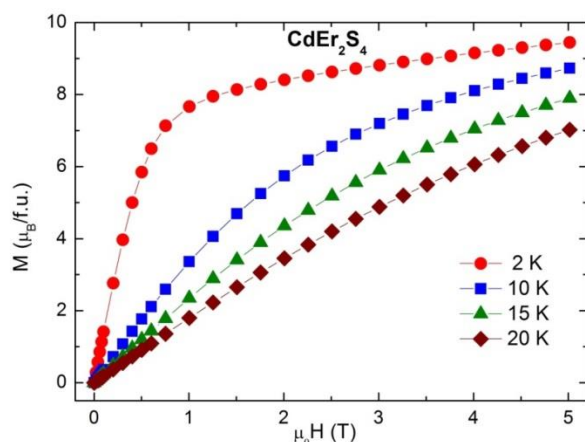


Fig. 12. Curbele de magnetizare a probei monocristaline  $\text{CdEr}_2\text{S}_4$  la diferite temperaturi.

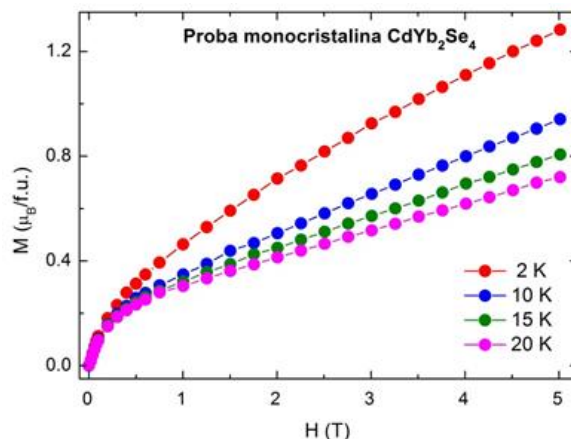


Fig. 13. Curbele de magnetizare a probei monocristaline  $\text{CdYb}_2\text{Se}_4$  la diferite temperaturi.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Conform scopului și obiectivelor propuse spre realizare în cadrul tematicii actualei teze de doctor pot fi enumerate următoarele concluzii:

- Au fost stabilite regimurile tehnologice de creștere și obținute probe policristaline și monocristaline cu structura perfectă ale compușilor spinel  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn}, \text{Hg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ;  $B = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare;
- A fost evidențiată structura de tip spinel normală și lipsa impurităților în probele cercetate. În cazul compusului  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ , analiza structurală efectuată pe probe monocristaline a demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice și a evidențiat faza secundară impuritară în probele nestoichiometrice  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  cu exces de fier. S-a demonstrat că faza secundară, care arată un profil regulat al difracției cu raze X, corespunde unor vacanțe ordonate în sulfura de fier cu compoziția apropiată poltipului 5C a pirotitei  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ;
- Au fost calculați parametrii structurali și magnetici principali ( $\alpha_0$ ,  $x(\text{S}, \text{Se})$ ,  $T_N$ ,  $T_C$ ,  $p_{\text{eff}}$ ,  $\theta_{\text{CW}}$ ,  $C_m$ ) ale probelor de tip  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn}, \text{Hg}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ;  $B = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Er}, \text{Yb}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ), care în majoritatea cazurilor erau cunoscuți doar pentru probe policristaline;
- A fost observat un platou de magnetizare neobișnuit de rigid în compusul magnetic frustrat  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . Acesta este caracterizat de polarizarea completă a momentelor magnetice a ionilor de

crom fără contribuție din partea spinilor de mangan. S-a observat că, la mijlocul platoului, la aproximativ 40 T, unde câmpul magnetic extern compensează câmpul de schimb indus de subrețeaua de crom, spinii de mangan se decuplează de la subrețeaua de crom, ceea ce condiționează propagarea fără împrăștiere a ultrasunetului [7];

- Cercetarea compusului  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  în câmpuri magnetice de până la 120 T a evidențiat prezența a șase tranziții magneto-structurale. Folosind modelul cuantic gaz-rețea aceste tranziții au fost asociate cu tranzițiile superfluid-supersolid ( $\sim 10$  T), supersolid-solid ( $\sim 25$  T), solid-supersolid ( $\sim 50$  T), supersolid-superfluid ( $\sim 70$  T), care sunt simetrice față de câmpul 40 T. Starea superfluidă trece în cea lichidă la  $\sim 80$  T unde se atinge starea magnetică la saturație [7];
- Schimbarea susceptibilității magnetice și a vitezei ultrasunetului în funcție de temperatură și câmp, observate în compusul  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$  la temperaturii sub 60 K, a fost atribuită dominației fluctuațiilor feromagnetice, iar maximum depistat în susceptibilitate și atenuare la  $T_N \approx 23$  K, se datorează tranziției de fază în stare cu ordonarea antiferomagnetică [12];
- S-a stabilit că cuplajul magnetoelectric în compusul magnetic  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  duce la renormalizarea proprietăților acustice la tranziția în fază cu ordonare ferimagnetică;
- Am demonstrat că substituirea agentului de transport clor cu cel de brom în procesul de creștere a probelor monocristaline din sistemul  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  duce la creșterea semnificativă a temperaturii de tranziție în starea magnetică ordonată și la manifestarea efectului de magnetorezistență colosală la temperaturi mai mari de temperatura camerei, fapt este important pentru aplicații practice [15];
- S-a demonstrat că susceptibilitatea probelor nestoichiometrice  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  cu exces de fier ( $x > 0$ ) manifestă o dependență semnificativă de câmp la temperaturi înalte, ceea ce indică spre o contribuție magnetică adițională datorită fazei secundare detectate prin difracția cu raze X. Aceasta manifestă o ireversibilitate magnetică pronunțată mai jos de 80 K urmată de o despicare clară a curbelor ZFC și FC și apariția unui efect de histereză magnetică în magnetizare. S-a demonstrat experimental că faza secundară cu exces de Fe manifestă o tranziție într-o stare paramagnetică la temperaturi mai sus de 580 K. Rezultatele experimentale obținute au demonstrat că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  este starea de tip „spin-orbital liquid” [22].

Prin urmare, procesele tehnologice de obținere a probelor policristaline și monocristaline cu structura spinel normală și stoichiometrie bine determinată, elaborate în cadrul acestei lucrări, au o importanță semnificativă pentru știința și tehnologia materialelor. Informația nouă privind influența tipului agentului de transport asupra structurii, proprietăților magnetice de bază și



a mecanismelor de cuplaj spin-rețea, contribuie substanțial la aprofundarea înțelegerii fenomenelor fizice fundamentale, care se manifestă în materiale magnetice cu corelații spin-orbitale și spin-rețea puternice. Optimizarea parametrilor structurali, magnetici și optici ale acestor materiale, are o importanță semnificativă în vederea aplicațiilor lor în dispozitive spintronice și magneto-optice de generație nouă.

Fenomenele de frustrații magnetice, observate în materialele cercetate, prezintă un interes deosebit din punct de vedere al aprofundării înțelegerii mecanismelor de tranziții magneto-structurale și stărilor magnetice de bază ale acestor compuși. Rezultatele privind descrierea originii acestor fenomene are un impact semnificativ în fizica sistemelor cu corelații electronice puternice.

Rezultatele obținute în lucrarea dată contribuie esențial la completarea bazei de date ale proprietăților fizice ale materialelor magnetice  $AB_2X_4$  cu structura spinel, care poate fi folosită de personalul ingineresc pentru designul dispozitivelor de stocare a informației în memorie magnetică. De asemenea, aceste rezultate pot fi folosite în calitate de material de curs, în cadrul ciclului doi de studii superioare (masterat) și anume în cadrul cursului de spintronică, astfel contribuind la pregătirea cadrelor didactice și viitorilor cercetători.

În rezultat, în urma analizei datelor experimentale și formulării concluziilor referitoare la realizările obținute în cadrul acestei lucrări, pot fi înaintate următoarele recomandări:

1. Pentru obținerea monocristalelor perfecte a compușilor din sistemul  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  cu parametri magnetici avansați, în procesul de creștere este necesar de a utiliza agentul de transport brom. Monocristale sistemului magnetic  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ , cu temperatura Curie mai mare de temperatura camerei, pot fi recomandate pentru designul dispozitivelor, spintronice care folosesc fenomenul de magnetorezistență colosală.
2. Diagramele de fază ale compușilor  $ACr_2S_4$ , construite în cadrul acestei teze, pot fi folosite pentru analiza teoretică a fenomenelor de frustrație în materiale magnetice cu corelații electronice puternice.
3. Datele măsurătorilor magnetice ale lantanizilor  $CdLn_2X_4$  ( $Ln = Er, Yb; X = S, Se$ ) pot fi folosite pentru calculul schemelor nivelurilor energetice ale ionilor metalelor pământurilor rare.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] **Prodan L.**, Felea V., Ţurcan, V., Influența agentului de transport asupra proprietăților fizice ale sistemului magnetic  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Conferința științifică internațională “Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, Cahul 7 iunie (2018).
- [2] **Prodan L.**, Felea V., Tsurkan V., Influence of transport agent on the physical properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  magnetic system. The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, p. 86 (2018).
- [3] **Prodan L.**, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  spinel, Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 15, N3-4 (2016).
- [4] Вонсовский С.В., Магнетизм. Москва, Наука, , стр. 313. (1971).
- [5] Plumier R., Étude de l’influence du terme d’échange biquadratique sur les comportements d’un spinelle ferrimagnétique normal en présence d’un champ magnétique intense. C. R. Acad. Sci. 271, 184 (1970).
- [6] Plumier R., The magnetic structure of sulfur spinel  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  under applied magnetic field. J. Phys. Chem. Solids 41, 871–873 (1980).
- [7] Tsurkan V., Zherlitsyn S., **Prodan L.**, *et al.*, Ultra-robust high-field magnetization plateau and supersolidity in bond-frustrated  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . Science Advances 3, e1601982 (2017).
- [8] Matsuda H., Tsuneto T., Off-diagonal long-range order in solids. Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 411–436 (1970).
- [9] Liu K-S. and Fisher M. E., Quantum lattice gas and the existence of a supersolid. Journal of Low Temperature Physics 10, 5-6, pp 655-683, (1973).
- [10] Penc K., Shannon N., Shiba H., Half-magnetization plateau stabilized by structural distortion in the antiferromagnetic Heisenberg model on a pyrochlore lattice. Physical Review Letter 93, 197203 (2004).
- [11] Miyata A., Nomura T., **Prodan L.** *et al.*, Yafet-Kittel model compound in ultra-high magnetic fields: Complete phase diagram of  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  up to 120 T. Submitted to PRL (2018).
- [12] Felea V., **Prodan L.**, Stefanet E., Cong P.T., Zherlitsyn S., and Tsurkan V., Ultrasound propagation in bond frustrated  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$  spinel in magnetic fields. Low Temperature Physics, v. 43, No. 5 (2017).
- [13] Zherlitsyn S., Tsurkan V., Zvyagin A. A., *et al.*, Novel phase transition and metastable regions in the frustrated magnet  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ . Physical Review B 91, 060406(R) (2015).
- [14] Tsurkan V., Groza J., Bocelli G., *et al.*, Influence of cation substitution on the magnetic properties of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ferrimagnet. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.

66, pp. 2040-2043 (2005).

[15] **Prodan L.**, The magnetic and structural properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  single crystals grown by chemical transport reactions. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol. 13, N3-4, pp. 144 – 147 (2014).

[16] Krupicka S., *Physik der Ferrites und der Verwandten Magnetischen oxide*. Academic Press, Vol. 1, Prag. pp. 197-2015 (1973).

[17] Țurcan V., Teza de doctor habilitat “Fenomene magnetice și de transport în semiconductori magnetici ternari  $\text{ACr}_2\text{X}_4$  ( $A = \text{Fe, Mn, Cu, Hg, Cd}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) ordonați și dezordonați”. IFA al ASM, Chisinau (2001). C.Z.U. 537.311.

[18] Fritsch V., Deisenhofer J., Fichtl R., *et al.*, Anisotropic colossal magnetoresistance effect in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Physical Review B* 67, 144419 (2003).

[19] Powell A. V., Vaqueiro P., Knight K. S., Chapon L. C., and Sánchez R. D., Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ : A powder neutron-diffraction study. *Physical Review B* 70, 014415 (2004).

[20] Wang H. and Salvesson I., A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures. *Phase Transitions* 78, 547 (2005).

[21] Elliot A. D., Structure of pyrrhotite 5C ( $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ ). *Crystallography B* 66, 271 (2010).

[22] Tsurkan V., **Prodan L.**, Felea V., *et al.*, Structure, magnetic susceptibility, and specific heat of the spin-orbital-liquid candidate  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ : Influence of Fe off-stoichiometry. *Physical review B* 96, 054417 (2017).

[23] Morey J. R., Plumb K. W., Pasco C, *et al.*, Growth and characterization of iron scandium sulfide ( $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ ). *Journal Crystal Growth* 454, 128 (2016).

[24] Plumb K. W., Morey J. R., Pasco C. M. *et al.*, Antiferromagnetic and Orbital Ordering on a Diamond Lattice Near Quantum Criticality. *Physical Review X* 6, 041055 (2016).

[25] Mydosh J. A., *Spin Glasses*. Taylor and Francis, London, (1993).

[26] Charilaou M., Kind J., Koulialias D., *et al.*, Magneto-electronic coupling in modulated defect-structures of natural  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . *Journal of Applied Physics*. 118, 083903 (2015).

[27] Koulialias D., Kind J., Charilaou M., *et al.*, *Geophysical Journal International*, 204, 961 (2016).

[28] Gao S., Zaharko O., Tsurkan V., **Prodan L.**, *et al.*, Dipolar spin ice states with a fast monopole hopping rate in  $\text{CdEr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{Se, S}$ ). *Physical Review Letters* 120, 137201 (2018).

## Lista publicațiilor la tema tezei de doctorat

### Articole în reviste științifice recenzate:

1. Gao S., Zaharko O., Tsurkan V., **Prodan L.**, Riordan E., Lago J., Fak B., Wildes A., Koza M. M., Ritter C., Fouquet P., Keller L., Canevet E., Medarde M., Blomgren J., Johansson C., Giblin S. R., Vrtnik S., Luzar J., Loidl A., Ruegg C., and Fennell T., Dipolar spin ice states with a fast monopole hopping rate in  $\text{CdEr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ). *Physical Review Letters* 120, 137201 (2018), *doi: 10.1103/PhysRevLett.120.137201*;
2. Tsurkan V., **Prodan L.**, Felea V., Filippova I., Kravtsov V., Günther A., Widmann S., Krug von Nidda H.-A., Deisenhofer J., and Loidl A., Structure, magnetic susceptibility, and specific heat of the spin-orbital-liquid candidate  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$ : Influence of Fe off-stoichiometry. *Physical Review B* 96, 054417 (2017), *doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054417*;
3. Felea V., Cong P.T., **Prodan L.**, Gritsenko Y., Wosnitza J., Zherlitsyn S., and Tsurkan V., Magnetic and acoustic properties of  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ . *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur*, v. 43, No. 11, pp. 1618–1621 (2017), *doi: 10.1063/1.5010313*;
4. Felea V., **Prodan L.**, Stefanet E., Cong P.T., Zherlitsyn S., and Tsurkan V., Ultrasound propagation in bond frustrated  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$  spinel in magnetic fields, *Low Temperature Physics*, v. 43, No. 5 (2017), *doi: 10.1063/1.4985206*;
5. Tsurkan V., Zherlitsyn S., **Prodan L.**, Felea V., Cong P. T., Skourski Y., Wang Z., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Wosnitza J., Loidl A., Ultra-robust high-field magnetization plateau and supersolidity in bond-frustrated  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . *Science Advances* 3, e1601982 (2017), *doi:10.1126/sciadv.1601982*;
6. **Prodan L.**, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  spinel, *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol. 15, N3-4 (2016), *ISSN 1810-648X*;
7. **Prodan L.**, The magnetic and structural properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  single crystals grown by chemical transport reactions. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, Vol. 13, N3-4, pp. 144 – 147 (2014), *ISSN 1810-648X*.

### Participări la foruri științifice internaționale și naționale:

1. Miyata A., Nomura T., **Prodan L.**, Felea V., Skourski Y., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Portugall O., Zherlitsyn S., Tsurkan V., Wosnitza J., and Loidl A., Complete phase diagram of Yafet-Kittel model compound  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ . În: *The 16<sup>th</sup> International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics*. The University of Tokyo, Tokyo, Japan, September (2018);
2. **Prodan L.**, Felea V., Tsurkan V., Influence of transport agent on the physical properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  magnetic system. În: *The 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and*

Condensed Matter Physics (MSCMP). Chisinau, R Moldova, September (2018);

3. Tsurkan V., **Prodan L.**, Felea V., Deisenhofer J., Krug von Nidda H.-A., Miyata A., Nomura T., Skourski Y., Zherlitsyn S., Portugall O., Wosnitza J., Loidl A., Frustrated magnetic spinels in ultra-high magnetic fields. În: The 9<sup>th</sup> MSCMP. Moldova, Chisinau, R. Moldova, September (2018);
4. **Prodan L.**, Felea V., Tsurkan V., Influența agentului de transport asupra proprietăților fizice ale sistemului magnetic  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ . În: Conferința științifică internațională „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, R. Moldova, Cahul, Iunie (2018);
5. **Prodan L.**, Felea V, Cong P-T., Skourski Z., Wang Z, Deisenhofer J., Krug von Nidda H-A., Zherlitsyn S., Tsurkan V., Wosnitza J., Loidl A., High-field magnetization and supersolidity in frustrated ferrimagnet  $MnCr_2S_4$ . În: Open workshop “Humboldt Kolleg on Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society”. R. Moldova, Chisinau, September (2017), p. 50;
6. **Prodan L.**, Felea V., Țurcan V. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului spinel  $CoCr_2S_4$ . În: Conferința științifică internațională „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, Moldova, Cahul, R. Moldova, Iunie (2017), pp. 272-276;
7. **Prodan L.**, Synthesis, structure and magnetic properties of  $MnCr_2S_4$  spinel. În: The 8<sup>th</sup> MSCMP, Chisinau, R. Moldova, September (2016), p. 86;
8. Felea V., **Prodan L.**, Stefanet E., Cong P.T, Zherlitsyn S. and Tsurkan V., Ultrasound propagation and magnetization studies of  $HgCr_2S_4$  in magnetic fields. În: The 8<sup>th</sup> MSCMP, Chisinau, R. Moldova, September (2016), p. 104;
9. **Prodan L.**, Stefanet E., Felea V., Turcan V., Proprietățile structurale, magnetice și electrice ale compusului semiconductor magnetic  $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ . În: Conferința științifică internațională „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, Moldova, Cahul, R. Moldova, Iunie (2016), pp. 363-366;
10. **Prodan L.**, Felea V., Turcan V., Sintetizarea, structura și proprietățile magnetice ale compusului spinel  $MnCr_2S_4$ . În: Conferința științifică internațională „Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, Moldova, Cahul, R. Moldova, Iunie (2016), pp. 367-370;
11. Felea V., **Prodan L.**, Stefanet E., Țurcan V., Proprietățile magneto-structurale ale compusului cu structura de tip spinel  $HgCr_2S_4$ . În: Conferința științifică internațională

„Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației”. Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu” din Cahul, Cahul, R. Moldova, Iunie (2016), pp. 370-373;

12. Stefanet E., **Prodan L.**, Felea V., Țurcan V., Creșterea și proprietățile magnetice ale compusului spinel  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ . În: Conferința științifică internațională a studenților și masteranzilor “Viitorul ne aparține”, ediția a VI-a. UnAȘM, Moldova, Chișinău, R. Moldova Mai (2016), p. 102 (2016);

13. Stefanet E., **Prodan L.**, Felea V., Țurcan V., Proprietățile structurale și magnetice ale compusului  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . În: Conferința științifică internațională a studenților și masteranzilor “Viitorul ne aparține”, ediția a VI-a. UnAȘM, R. Moldova, Chișinău, Mai (2016), p. 101 (2016);

14. **L. Prodan.**, Creșterea monocristalelor  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  cu structura spinel și cercetarea proprietăților magnetice și structurale. În: Conferința științifică a doctoranzilor “Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: Viziuni ale tinerilor cercetători”, ediția a IV-a, UnAȘM, Moldova, Chișinău, R. Moldova, Mai (2015), p.40;

15. Stefanet E., **Prodan L.**, Gasin P., Țurcan V., Creșterea și cercetarea proprietăților structurale și magnetice ale monocristalelor  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Sesiunea națională de comunicații studentești. USM, R. Moldova, Chișinău, Mai (2015), p.90;

16. **Prodan L.**, Magnetic and structural properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  single crystals grown by chemical transport reactions. În: The 5<sup>th</sup> Conference of the Physicists of Moldova, Chisinau, R. Moldova, October (2014), p.55;

17. **Prodan L.**, Felea V., Philippova I., Günther A., Tsurkan V.. Growth of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  single crystals and investigation of magnetic, structural and galvanomagnetic properties. În: The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, R. Moldova, September (2014), p. 117.

## ADNOTARE

la teza “*Fenomene magnetice și galvanomagnetice în compuşii spinel în baza metalelor de tranziție*” prezentată de către Lilian Prodan pentru a obține gradul de doctor în științe fizice. Teza a fost perfectată la Chișinău, este scrisă în limba română și constă din următoarele compartimente: introducere, 3 capitole, concluzii generale și recomandări, 183 titluri bibliografice, 118 pagini de text de bază, 96 figuri, 3 tabele și 7 anexe.

Lucrarea corespunde domeniului de studiu “Știința și tehnologia materialelor” și este dedicată elaborării tehnologiei de obținere a probelor poli- și monocristaline ale compuşilor magnetici  $AB_2X_4$  și cercetării proprietăților fizice ale acestora. Folosind metoda reacțiilor chimice de transport au fost crescute monocristale perfecte ale compuşilor calcogenizi cu compoziția  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ), în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare. Pentru prima dată au fost obținute probe monocristaline ale lantanizilor  $\text{CdLn}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Yb}$ ) cu structura de tip spinel. Analiza structurală efectuată prin difracția cu raze X pe probe în formă de pulbere a evidențiat structura de tip spinel normală și lipsa impurităților. Analiza structurală efectuată pe probe monocristaline ale compusului  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  a demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice și a evidențiat faza secundară impuritară în probele nestoichiometrice  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  cu exces de fier. Excesul de fier din faza secundară cu un profil regulat al difracției corespunde unor vacanțe ordonate a sulfurii de fier cu compoziția apropiată politipului 5C a pirotitei  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .

Cercetarea proprietăților magnetice într-un interval larg de temperaturi ( $1.5 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ ), câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și pulsatorii (până la 120 T) a permis de a obține informație nouă despre starea magnetică de bază a fiecărui compus cercetat. De asemenea, aceasta a permis de a determina valorile parametrilor magnetici și de a compara acestea cu valorile raportate anterior în literatură doar pe probe policristaline. În premieră au fost construite diagramele de fază ale compuşilor magnetici frustrați  $\text{ACr}_2\text{S}_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co}$ ), bazate pe cercetările proprietăților magnetice și elastice.

Rezultatele obținute sunt publicate în 24 lucrări științifice, dintre care 7 articole în reviste internaționale de profil și 17 teze la conferințe științifice internaționale și naționale.

**Cuvintele-cheie:** compuşii magnetici, frustrații magnetice, structura de tip spinel, reacții chimice de transport, moment magnetic, calcogenizi, lantanizi, metale de tranziție, pământuri rare, starea supersolidă, starea superfluidă, starea “spin-ice”, „spin-orbital liquid”, corelații spin-rețea, propagarea ultrasunetului, tranziții magneto-structurale, interacțiuni de schimb magnetic.

## SUMMARY

of the thesis “*Magnetic and galvanomagnetic phenomena in spinel compounds based on transition metals*” presented by Lilian Prodan for the Ph.D degree in Physical Sciences. The dissertation has been completed at Chisinau, is written in Romanian language and contains the following parts: introduction, three chapters, general conclusions and recommendations, 183 references, 118 pages of the main text, 96 figures, 3 tables, and 7 annexes.

The dissertation corresponds to the research field of “Materials sciences and technology” and is dedicated to elaboration of the technology of preparation of poly- and single crystals of the magnetic compounds of  $AB_2X_4$  and study of their physical properties. Using the chemical transport reactions method the perfect single crystals of the transition and rare-earth metals chalcogenides with composition  $AB_2X_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd}$ ;  $B = \text{Cr, Sc, Er, Yb}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ), have been successfully grown. The single crystalline samples of  $\text{CdLn}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Er, Yb}$ ) lanthanides were grown for the first time. The structural analysis by X-rays powder diffraction confirmed the normal spinel structure and the absence of impurities. X-ray single crystalline analysis of  $\text{FeSc}_2\text{S}_4$  samples confirmed pure spinel structure of the stoichiometric samples and the evidenced the secondary phase in the non-stoichiometric  $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$  samples with iron excess. The excess Fe forms a second phase with a regular diffraction pattern corresponding to a vacancy ordered iron sulfide with composition close to the 5C polytype of pyrrhotite  $\text{Fe}_9\text{S}_{10}$ .

Study of the magnetic properties in a large range of temperature ( $2 \leq T \leq 700 \text{ K}$ ), in static (up to 17 T) and pulse ( up to 120 T) magnetic fields allowed to obtain new information about the magnetic ground state of studied materials. The values of main magnetic parameters have been calculated and compared with the literature values. For the first time, the  $H$ - $T$  phase diagrams of the frustrated magnetic compounds of  $\text{ACr}_2\text{S}_4$  ( $A = \text{Mn, Hg, Co}$ ), based on the magnetic and elastic data, were evidenced.

The obtained results were published in 24 scientific publication, 7 – articles in the international scientific journals, 17 – as abstracts at national and international scientific conferences.

**Keywords:** magnetic compounds, magnetic frustration, spinel structure, chemical transport reactions, chalcogenides, lanthanide, transition metals, rare earth, supersolid state, superfluid state, spin-ice state, spin-orbital-liquid state, spin-lattice correlations, ultrasound propagation, magneto-structural transitions, magnetic exchange interactions.



## АННОТАЦИЯ

диссертационной работы “*Магнитные и гальваномагнитные явления в шпинельных соединениях на основе переходных металлов*”, представленной Лиляном Продан на соискание ученой степени доктора физических наук. Диссертация выполнена в г. Кишиневе, написана на румынском языке, и состоит из введения, 3 глав, выводов и рекомендаций, 183 ссылок, 154 страниц основного текста, 96 рисунков, 3 таблиц и 7 приложений.

Данная работа соответствует научному направлению “Наука и технология материалов” и посвящена разработке технологии получения поли- и монокристаллических образцов магнитных соединений  $AB_2X_4$  и исследованию их физических свойств. Методом химических транспортных реакций были выращены совершенные монокристаллы халькогенидов  $AB_2X_4$  на основе переходных и редкоземельных элементов ( $A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd$ ;  $B = Cr, Sc, Er, Yb$ ;  $X = S, Se$ ). Впервые были получены монокристаллические образцы лантаноидов  $CdLn_2Se_4$  ( $Ln = Er, Yb$ ) со структурой шпинели. Рентгеноструктурный анализ порошковых образцов выявил нормальную структуру шпинели и отсутствие примесей. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов  $FeSc_2S_4$  показал наличие однофазной шпинели в стехиометрических образцах и наличие второй фазы в нестехиометрических образцах с избытком Fe. Профиль дифракционных пиков второй фазы на рентгенограммах образцов с избытком железа соответствует упорядоченным вакансиям сульфида железа с составом близким к политипу 5C пиротита. Исследование магнитных свойств в широком интервале температур ( $2 \leq T \leq 700$  K), в статических (до 17 T) и импульсных (до 120 T) магнитных полях позволило получить новую информацию об основном магнитном состоянии изученных соединений. Были определены основные магнитные параметры и проведено сравнение их с литературными данными. Впервые были построены фазовые диаграммы фрустрированных магнитных соединений  $ACr_2S_4$  ( $A = Mn, Hg, Co$ ), основанные на полученных данных о магнитных и упругих свойствах изученных материалов.

Результаты исследований опубликованы в 24 работах, из которых 7 статей в международных научных журналах и 17 тезисов докладов на международных и национальных конференциях.

**Ключевые слова:** магнитные соединения, магнитные фрустрации, структура типа шпинели, химические транспортные реакции, магнитный момент, халькогениды, лантаноиды, переходные металлы, редкоземельные элементы, сверхтвердое состояние, сверхтекучее состояние, состояние “спин-аис”, состояние “спин-орбитал-ликвид”, спин-решёточные взаимодействия, распространение ультразвука, магнето-структурный переход, магнитные обменные взаимодействия.

**PRODAN LILIAN**

**FENOMENE MAGNETICE ȘI GALVANOMAGNETICE ÎN  
COMPUȘII SPINEL ÎN BAZA METALELOR DE TRANZIȚIE**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**Rezumatul tezei de doctor în științe fizice**

---

Aprobat spre tipar: 01.02.2019  
Hârtie ofset. Tipar ofset.  
Colii de tipar.: 2.0

Formatul hârtiei 60x84 1/16  
Tiraj 40 ex.  
Comanda nr. 59

---

**Tipografia “PRINT CARO” SRL**

**str. Astronom N. Donici 14, Chișinău, MD 2049**