MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris C.Z.U: 539.21:537.621(043.2)

PRODAN LILIAN

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

134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teza de doctor în științe fizice

Autorul:

Semnătura

Conducător științific:

Semnătura

Byfgr.

Țurcan Vladimir, dr. hab., cercet.conf., 01.04.10 – Fizica semiconductorilor și dielectricilor

CHIŞINĂU, 2018

CUPRINS

LISTA ABREVIERILOR	3
ADNOTARE	4
INTRODUCERE	7
1. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SEMICONDUCTORILOR MAGNETICI AB_2X	K4
CU STRUCTURA DE TIP SPINEL	13
1.1. Noțiuni generale despre compușii semiconductori magnetici cu structura spin	nel 13
1.2. Structura cristalină și magnetică a compușilor cu structura de tip spinel	16
1.3. Proprietățile magnetice și electronice ale compușilor spinel	19
1.4. Frustrații magnetice în compușii spinel	26
1.5. Faza supersolidă în compușii magnetici	36
2. CREȘTEREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR	
MAGNETICI FRUSTRAȚI ACr_2S_4 ($A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu$)	38
2.1. Creșterea, structura și compoziția chimică a cristalelor ACr ₂ S ₄	38
2.2. Proprietățile magnetice și elastice ale compușilor magnetici frustrați ACr ₂ S ₄	43
2.2.1. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului $MnCr_2S_4$ 2.2.2. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului ternar HgCr_2S_4 2.2.3. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului CoCr_2S_4 2.2.4. Proprietățile magnetice ale sistemului Fe _{1-x} Cu _x Cr_2S_4	44 66 74 79
2.3. Proprietățile electrice și galvanomagnetice ale monocristalelor Fe _{1-x} Cu _x Cr ₂ S ₄	4 86
2.4. Concluzii la Capitolul 2	90
3. SINTETIZAREA ȘI CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE	
ALE COMPUȘILOR SPINEL ÎN BAZA PĂMÂNTURILOR RARE	92
3.1. Obținerea compușilor $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ cu structura de tip spinel	92
3.2. Analiza compoziției chimice și a structurii compușilor ternari $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$	94
3.2.1. Analiza compoziției chimice utilizând microsonda electronică	94
3.2.2. Difracția cu raze X	96
3.3. Proprietățile magnetice ale compușilor magnetici frustrați $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$	99
3.4. Căldura specifică pentru probele Fe _{1+x} Sc _{2-x} S ₄	109
3.5. Structura și proprietățile magnetice ale compușilor Cd <i>Ln</i> ₂ <i>X</i> ₄	113
3.6. Concluzii la Capitolul 3	119
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	122
MULŢUMIRI	125
BIBLIOGRAFIE	126
Anexe	138

LISTA ABREVIERILOR

- A poziția tetraedrică
- B poziția octaedrică
- X pozițiile anionice
- g factorul de despicare spectroscopică,
- μ_B magnetonul lui Bohr
- J_{s-d} integrala de schimb s-d
- k vectorul de undă
- M magnetizare
- M_S magnetizarea spontană
- S spin, moment magnetic
- T_C temperatura Curie
- T_N temperatura Néel
- *u* parametrul anionic
- χ susceptibilitatea magnetică
- ZFC susceptibilitatea magnetică măsurată la răcire în câmp magnetic zero
- FC susceptibilitatea magnetică măsurată la răcire în câmp magnetic
- M_r magnetizarea remanentă

 $\Delta v/v_0$ – viteza ultrasunetului

- $\Delta \alpha$ atenuarea ultrasunetului
- a_0 parametrul rețelei cristaline
- C_m constanta Curie-Weiss
- $\Theta_{\rm CW}$ temperatura Curie-Weiss
- PM ordonarea paramagnetică
- AFM ordonarea antiferomagnetică
- FM ordonarea feromagnetică
- SS starea supersolidă
- MR magnetorezistența
- CW Curie-Weiss
- J-T Jahn-Teller
- Y-K Yafet-Kittel

ADNOTARE

la teza "*Fenomene magnetice și galvanomagnetice în compușii 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 compușilor magnetici AB_2X_4 și cercetării proprietăților fizice ale acestora. Folosind metoda reacțiilor chimice de transport au fost crescute monocristale perfecte ale compușilor calcogenizi cu compoziția AB_2X_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd; B = Cr, Sc, Er, Yb; X = S, Se), în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare. Pentru prima dată au fost obținute probe monocristaline ale lantanizilor Cd Ln_2Se_4 (Ln = 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 FeSc₂S₄ a demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice și a evidențiat faza secundară impuritară în probele nestoichiometrice Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ cu exces de fier. Excesul de fier din faza secundară cu un profil regular al difracției corespunde unor vacanțe ordonate a sulfurii de fier cu compoziția apropiată politipului 5C a pirotitei Fe₉S₁₀.

Cercetarea proprietăților magnetice într-un interval larg de temperaturi (1.5 K \leq T \leq 700 K), câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și de impuls (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 compușilor magnetici frustrați ACr_2S_4 (A = 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: 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.

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 = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd; B = Cr, Sc, Er, Yb; X = S, Se), have been successfully grown. The single crystalline samples of Cd Ln_2Se_4 (Ln = 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 FeSc₂S₄ samples confirmed pure spinel structure of the stoichiometric samples and the evidenced the secondary phase in the non-stoichiometric Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ 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 Fe₉S₁₀.

Study of the magnetic properties in a large range of temperature ($2 \le T \le 700$ 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 ACr_2S_4 (A = 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 Лилианом 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 соединениях *АВ*₂*X*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 FeSc₂S₄ 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 5С пиротита. Исследование магнитных свойств в широком интервале температур ($2 \le T \le 700$ 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", спинрешёточные взаимодействия, распространение ультразвука, магнето-структурный переход, магнитные обменные взаимодействия.

6

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemei abordate

Compușii magnetici cu structura de tip spinel joacă un rol important pentru ingineria dispozitivelor de stocare a informației pe principii noi. Cercetarea acestor materiale este necesară pentru aprofundarea cunoștințelor generale despre fenomene magnetice, optice și electronice, care sunt corelate puternic și se manifestă printr-un șir de efecte neobișnuite în aceste cristale. Interpretarea teoretică a acestor proprietăți în mare măsură depinde de cunoștințele fundamentale a caracteristicilor structurale ale cristalelor: parametrii rețelei cristaline, distanțele și unghiurile dintre ioni, parametrii poziționali ai anionilor, care determină magnitudinea interacțiunilor de schimb magnetic.

În căutarea stărilor cuantice a materiei, compușii spinel cu frustrații magnetice, cu formula generală AB_2X_4 , au fost investigați intens în ultimii ani. Complexitatea structurală a rețelei de tip spinel cu două poziții diferite de cationi, în combinație cu frustrațiile geometrice a subrețelei de tip pyroclor (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, orbită și structurale. Și anume, datorită schimbului magnetic competitiv, frustrațiile magnetice sunt responsabile pentru stările magnetice de bază de tip spin liquid, spin-orbital liquid, spin-ice, și spin-orbital glass precum și pentru comportamentul multiferoic observat în aceste materiale.

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

<u>Scopul și obiectivele tezei</u>

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 = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd; B = Cr, Sc, Er, Yb; X = 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 specimenelor într-un interval larg de temperaturi şi câmpuri magnetice;

• Elucidarea mecanismelor de tranziții structurale, stărilor magnetice de bază, interacțiunilor de schimb între ionii magnetici și a cuplajului spin-rețea în aceste materialele.

Noutatea științifică

1. Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de creștere și obținute probe poliși monocristaline cu structura perfectă ale compușilor spinel AB_2X_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd; B = Cr, Sc, Er, Yb; X = S, Se) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare;

2. A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, elastice și electronice ale compușilor magnetici ternari AB_2X_4 într-un interval larg de temperaturi (1.5 K \leq T \leq 700 K), câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și câmpuri magnetice de impuls (120 T);

3. Pentru probele mono- și policristaline obținute au fost determinați parametrii structurali și magnetici principali (α_0 , x(S), T_N , T_C , p_{eff} , Θ_{CW} , C_m), prin intermediul cărora se pot explica stările fizice de bază ale acestor materiale;

4. Măsurătorile magnetizări compusului magnetic frustrat $MnCr_2S_4$, în câmpuri magnetice de până la 120 T, au evidențiat un platou de magnetizare neobișnuit de rigid, care este caracterizat de polarizarea completă a momentelor ionului de crom fără contribuție din partea spinilor ionilor de mangan. Ordonarea AFM a subsistemului de mangan în acest compus este stabilită pe toată regiunea platoului. La mijlocul platoului ~ 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 rezultă în propagarea ultrasunetului fără împrăștiere;

5. În premieră, pentru compușii cu structura spinel, a fost propusă o descriere a structurii de spin a manganului în compusul MnCr₂S₄ în analogie cu sistemul cuantic de spini prin modelul bozonic gaz-rețea. În rezultat au fost descrise șase tranziții de fază magneto-structurale: superfluid-supersolid (~10 T), supersolid-solid (~25 T), solid-supersolid (~50 T), supersolid-superfluid (~70 T), care sunt simetrice fața de câmpul 40 T și starea superfluid-lichid la ~80 T, unde se atinge starea magnetică de saturație;

 S-a stabilit că cuplajul magnetoelectric joacă un rol important în compusul frustrat CoCr₂S₄, care duce la renormalizarea proprietăților acustice la tranziția în fază cu ordonare ferimagnetică; 7. Cercetările proprietăților magnetice și elastice au contribuit decisiv la construirea în premieră a diagramelor de fază, care prezintă informații clare despre originea tranzițiilor magnetostructurale complexe pentru compușii ternari MnCr₂S₄, HgCr₂S₄, CoCr₂S₄;

8. Cercetarea probelor monocristaline din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ a demonstrat că substituirea agentului de transport clor cu agentul de brom duce la creșterea semnificativă a temperaturii de tranziție în starea magnetică ordonată și la manifestarea efectului de magnetorezistență colosală de ~8%, fapt care are loc la temperaturi mai mari de temperatura camerei;

9. Rezultatele cercetărilor structurale, magnetice și a căldurii specifice ale compusului magnetic frustrat $FeSc_2S_4$ 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 de impuritate a surplusului de Fe. Aceste rezultate demonstrează relația strânsă dintre efectele de ireversibilitate magnetică și faza secundară formată de excesul de Fe;

10. Cercetările împrăștierii cu neutroni asupra probelor policristaline $CdEr_2S_4$ și $CdEr_2S_4$ au evidențiat starea cuantică de tip spin-ice dipolar, care găzduiește un gaz Coulomb de monopoluri magnetice dezvoltate.

Importanța teoretică și valoarea aplicativă

Elaborările proceselor tehnologice de obținere a probelor poli- și monocristaline cu compoziția chimică unifazică și structura perfectă, efectuate în cadrul acestei lucrări, au o importanță mare în tehnologia și știința materialelor. Informația nouă 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 puternice, ceea ce permite optimizarea parametrilor magnetici și structurali ale materialelor pentru aplicații în spintronică. Obținerea monocristalelor din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ cu magnetorezistență colosală, care se manifestă la temperatura camerei, precum și obținerea în premieră a calcogenizilor $CdLn_2Se_4$, demonstrează valoarea semnificativă a elaborărilor tehnologice efectuate în lucrarea prezentă.

Datele experimentale noi privind fenomenele de frustrații, 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 compuşi.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere

• Substituirea agentului de transport clor cu cel de brom în procesul de creștere a monocristalelor $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ 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 $FeSc_2S_4$ manifestă numai faza spinel pură evidențiată prin difracția cu raze X pe monocristale pe când probele nestoichiometrice $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ 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 $FeSc_2S_4$ este starea de tip spin-orbital liquid.

• Măsurătorile magnetizării și propagării ultrasunetului în compusul $MnCr_2S_4$ 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 fața de câmpul 40 T, precum și starea superfluid-lichid la ~80 T, unde se atinge starea la saturație.

• Compuşii $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, 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 $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se) pot sta la baza calculului schemelor nivelelor energetice ale ionilor de Ln. Cercetările împrăștierii cu neutroni asupra probelor obținute arată că compușii ternari $CdEr_2S_4$ și $CdEr_2Se_4$ manifestă o stare de tip spin-ice dipolar, care găzduiește un gaz Coulomb de monopoluri magnetice dezvoltate.

Aprobarea rezultatelor

Rezultatele obținute în cadrul tematicii tezei de doctorat au fost publicate în reviste științifice de profil, precum:

- Science Advances (Factor de impact 11.51);
- Physical Review Letter (Factor de impact 8.84);
- Physical Review B (Factor de impact 3.84);
- Low Temperature Physics (Factor de impact 1.04);

• Moldavian Journal of the Physical Sciences (Categoria C).

De asemnea, o parte din aceste rezultate au fost prezentate în formă de rapoarte la următoarele foruri științifice:

• The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics, The University of Tokyo, Japan, Tokyo (2018).

• The 9th, 8th and 7th 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 "Tendințe 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 5th Conference of the Physicists of Moldova. UTM, R. Moldova, Chisinau (2014).

<u>Sumarul capitolelor tezei</u>

Capitolul 1 este dedicat analizei situației în domeniu. Sunt prezentate noțiuni generale, care caracterizează compușii AB_2X_4 cu structura de tip spinel, precum și principalele realizări și lacune în actualul domeniu de cercetare. De asemenea sunt prezentate proprietățile structurale, magnetice și electronice ale compușilor din familia AB_2X_4 , majoritatea cercetate pe probe policristaline.

În **Capitolul 2** sunt prezentate rezultatele obținerii probelor poli- și monocristaline ale compușilor ACr_2S_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu), în baza metalelor de tranziție. Rezultate analizei structurale ale acestor materiale au evidențiat structura de tip spinel normală și lipsa impurităților. Cercetarea proprietăților magnetice și elastice ale compușilor ACr_2S_4 (A = Mn, Hg, Co), într-un interval larg de temperaturi ($T \le 400 \text{ K}$) și câmpuri magnetice statice (până la 17 T) și de impuls (până la 120 T), au permis în premieră de a construi diagramele de fază pentru aceste materiale magnetice. Cercetarea probelor monocristaline din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ a demonstrat că substituire agentului de transport clor cu agentul de transport brom contribuie la creșterea semnificativă a temperaturei de tranziție în starea magnetică ordonată și manifestarea efectului de magnetorezistență colosală de ~8%, care se manifestă la temperaturi mai mari de temperatura camerei.

Rezultatul experimentelor de sintetizare și cercetare a proprietăților fizice ale compușilor spinel în baza pământurilor rare sunt prezentate în **Capitolul 3**. Difracția cu raze X asupra probelor monocristaline au demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice $FeSc_2S_4$ și au evidențiat faza secundară impuritară în probele nestoichiometrice $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ cu exces de fier. Excesul de fier din faza secundară cu un profil regular al difracției corespunde unor vacanțe ordonate în sulfura de fier cu compoziția apropiată celei de piroclor 5C a pirotitei (Fe_9S_{10}). Susceptibilitatea probelor nestoichiometrice cu exces de fier (x > 0) manifestă o dependență semnificativă de câmp magnetic la temperaturi înalte, ceea ce indică spre o contribuție magnetică adițională datorită prezenței fazei secundare. De asemenea sunt prezentate în premieră rezultatele obținirei probelor monocristaline $CdLn_2Se_4$ și rezultatele cercetării proprietăților structurale și magnetice ale calcogenizilor $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se), în baza pământurilor rare.

1. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SEMICONDUCTORILOR MAGNETICI AB_2X_4 CU STRUCTURA DE TIP SPINEL

1.1. Noțiuni generale despre compușii semiconductori magnetici cu structura spinel

Semiconductori magnetici se numește acea clasă de materiale care simultan cu proprietăți semiconductoare posedă și proprietăți fero-, feri- sau antiferomagnetice. Această clasă de materiale este cercetată intens de mai bine de 50 ani [1, 2]. Aceste materiale se deosebesc printrun șir de fenomene fizice unice, printre care putem numi deplasarea gigantică în roșu a limitei benzii de absorbție în funcție de temperatură [3,4]; magnetorezistența gigant, care atinge valoarea maximă în vecinătatea temperaturii de tranziție în stare cu ordonarea magnetică (așanumita temperatură Curie) [5]; tranziția metal-izolator [6]; magnetocapacitatea colosală, atunci când aplicarea câmpului magnetic duce la schimarea constantei dielectrice [7]; etc. Acestea sunt așa-numitele efecte directe, când sistemul magnetic influențează proprietățile semiconductoare. În semiconductori magnetici s-au evidențiat și efecte inverse, când purtătorii de sarcină influențează asupra sistemului magnetic, de exemplu, efectul foto-feromagnetic, când iluminarea probei în infraroșu schimbă permeabilitatea magnetică inițială [8, 9]. Un alt exemplu a efectelor inverse reprezintă efectul de schimbare a temperaturii Curie prin dopare cu impurități electroactive [10,11].

Cercetările fundamentale ale fenomenelor fizice unice, enumerate mai sus, au contribuit la formarea și dezvoltarea fizicii semiconductorilor magnetici [12,13]. Rezultatele remarcabile obținute în cadrul acestei tematici au demonstrat posibilitatea creării dispozitivelor spintronice, care au la bază interacțiunea dintre purtătorii de sarcină și momentele magnetice. În consecință, au fost confecționate aparate electronice caracteristicile cărora pot fi dirijate cât cu ajutorul câmpul electric atât și prin intermediul câmpului magnetic [14-20].

Fenomenele fizice în semiconductorii magnetici de obicei se consideră prin comportamentul a două subsisteme: subsistemul magnetic (d,f-electroni) și subsistemul purtătorilor de sarcină (s- electroni), între care există o interacțiune, care poate fi slabă sau puternică. În componența semiconductorilor magnetici întră atomii metalelor de tranziție sau pământurilor rare cu păturile d(f) parțial ocupate. Electronii nivelurilor d(f) sunt bine localizați și determină proprietățile magnetice ale acestor materiale. Cuplajul între sistemul magnetic și purtătorii de sarcină este o particularitate specifică a semiconductorilor magnetici. Interacțiunea s-d are o influență considerabilă asupra structurii benzilor energetice și proceselor de transport de sarcină.

Cazul cuplajului *s*-*d* slab a fost analizat de Haas [21] în cadrul unui model al cristalului feromagnetic cu un singur tip de ioni magnetici cu spinul *S* și momentul magnetic $g\mu_B S$ (unde *g*

este factorul de despicare spectroscopică, iar μ_B - magnetonul lui Bohr). La temperaturi mai joase de temperatura Curie T_C interacțiunea de schimb dintre ionii magnetici duce la orientarea paralelă a momentelor magnetice. În afară de momentele magnetice localizate cristalul conține un număr relativ mic de purtători de sarcină, care ocupă stări în banda de conducție largă. Între ionii magnetici și purtătorii de sarcină există o interacțiune de schimb

$$H = -\sum J_{s-d} \left(\left| r - R_n \right| \right) s S_n, \qquad (1.1)$$

unde $J_{s-d}(|r-R_n|)$ este integrala de schimb *s*-*d*, care depinde de distanța $|r-R_n|$ dintre purtătorul de sarcină cu spinul *s* aflat în poziția *r* și ionul magnetic cu spinul *S* în poziția *R_n*.

Magnetizarea totală a ionilor magnetici va fi:

$$M = \sum g\mu_B S_n, \tag{1.2}$$

Interacțiunea de schimb prezentată de relația (1.1) condiționează energia diferită pentru electronii cu spin paralel (+) și antiparalel (-) magnetizării *M*. În prima aproximație a teoriei de perturbații interacțiunea de schimb duce la despicarea benzii de conducție în două benzi inferioare pentru diferite orientații ale spinului:

$$\Delta^{\pm} = \pm S J_{s-d} M / M_0, \qquad (1.3)$$

unde $M_0 = Ng\mu_B S$ este magnetizarea la T = 0 K, $J_{s-d} = N \int |u(r)|^2 J_{s-d} (|r-R_n|) dv(r)$, N-numărul ionilor magnetici într-o unitate de volum, u(r) - partea periodică a funcției Bloch $\Phi_k = u(r) \exp(ikr)$, ce descrie electronii de conducție. O despicare similară suferă și banda de valență, însă valoarea despicării ei (1.3) poate să difere de cea pentru banda de conducție datorită valorii diferite a integralei de schimb între ionii magnetici și golurile din banda de valență, în comparație cu electronii din banda de conducție.

În Figura 1.1 este prezentată despicarea după spin a benzilor de conducție și de valență pentru un semiconductor intrinsec la diferite temperaturi. În starea paramagnetică (M = 0) benzile de conducție și de valență sunt degenerate după direcția de spin și lățimea benzii interzise este egală cu E_{g0} . Cu micșorarea temperaturii mai jos de temperatura Curie T_{C} , din cauza apariției magnetizării spontane M_s , se produce despicarea benzilor în benzi inferioare cu direcții diferite ale spinilor și ca urmare, are loc micșorarea lățimii benzii interzise E_g (Figura 1.1b). Acest fapt poate explica în mod calitativ fenomenul deplasării în roșu a limitei benzii de absorbție menționat mai sus. Aplicarea câmpului magnetic extern H_a în regiunea paramagnetică în apropierea temperaturi Curie, induce o magnetizare $M = \chi H$, unde χ – este susceptibilitatea magnetică. Datorită acestui fapt câmpul magnetic produce despicarea benzilor, care este proporțională susceptibilității χ , și de aceea ea poate fi observată pentru regiunea temperaturilor paramagnetice. La $T = T_{\rm C}$ efectul dat este maxim, deoarece la temperatura Curie susceptibilitatea atinge valoarea maximală.

O despicare similară pot avea și nivelurile donorilor și acceptorilor. De exemplu, în cazul unui nivel donor adânc, electronul este localizat complet pe atomul donorului. Dacă atomul donorului nu este magnetic, atunci interacțiunea lui cu subsistemul magnetic este slabă. Nivelul donor este degenerat după spin, și energia lui nu depinde de temperatură (Figura 1.1c). Odată cu micșorarea temperaturii mai jos de $T_{\rm C}$ se micșorează energia de ionizare a nivelului donor din cauza despicării după spin a benzii de conducție. La o anumită valoare a despicării energia de ionizare poate avea o valoare nulă și ca urmare, starea donoare dispare (nivelul donor se află în banda de conducție). Aceasta conduce la ionizarea spontană a donorilor și la tranziția metalsemiconductor la temperatura $T_{\rm M-I}$. În cazul donorilor puțin adânci situația este următoarea: Electronul este situat pe o orbită de rază mare și funcția lui de undă este similară cu cea a funcție Bloch pentru electronii din banda de conducție. Astfel, se consideră că despicarea după spin a nivelului donorului puțin adânc va fi exact aceeași, ca și la despicarea benzii de conducție. Datorită acestui fapt energia de ionizare a nivelului donorului puțin adânc poate să se mențină constantă la apariția magnetizării spontane, precum și a celei induse de câmpul magnetic extern. Cele relatate mai sus sunt valabile și pentru nivelurile acceptoare.

Interacțiunea de schimb *s-d* (1.1) dintre purtătorii de sarcină și ionii magnetici poate influența și asupra transportului de sarcină. La $T \neq 0$, spinii ionilor magnetici nu sunt aliniați complet datorită excitațiilor termice. Prezența acestor fluctuații locale ale magnetizării duce la împrăștierea purtătorilor de sarcină. În multe materiale semiconductoare magnetice împrăștierea pe fluctuațiile subsistemului magnetic predomină față de cele pe fononi și impurități, care sunt caracteristice pentru semiconductorii nemagnetici. În semiconductori purtătorii de sarcină sunt particule cu o lungime de undă $\lambda = 2\pi/\kappa$ mare (aici *k* este vectorul de undă). Astfel de particule sunt dispersate puternic de fluctuațiile magnetizării de undă lungă. În materiale feromagnetice fluctuațiile magnetice de undă lungă sunt extrem de mari în vecinătatea temperaturii Curie $T_{\rm C}$. Din această cauză în multe materiale magnetice semiconductoare se observă o împrăștiere puternică a purtătorilor de sarcină pe fluctuațiile subsistemului magnetic în regiunea temperaturii de tranziție fazică. Împrăștierea pe fluctuațiile momentului magnetic conduce la un minim al mobilității purtătorilor și la valoarea maximă a rezistivității și a magnetorezistenței negative în vecinătatea temperaturii de tranziție $T_{\rm C}$, ceea ce este schematic prezentat în Figura 1.2.

În cazul cuplajului puternic dintre purtătorii de sarcină și momentele magnetice energia

cristalului este minimă atunci, când *s*-electronul se localizează în regiunea mică, generând o polarizare puternică a momentelor magnetice vecine. În acest caz poate avea loc și o autocaptare a purtătorilor prin polarizare indusă, și ca urmare, se creează un polaron magnetic, numit feron [13,22-24]. Pentru conductibilitatea extrinsecă de asemenea s-a propus un mecanism similar de stare magnetică de impuritate [25-27].



Fig. 1.1. Despicarea benzilor energetice după spin: (a) despicarea benzilor de conducție c și de valență v; (b) dependența de temperatură a lățimii benzii interzise E_g ;(c) despicarea benzii de conducție c și a nivelului donor adânc E_D .

Fig. 1.2. Dependențele de temperatură ale mobilității (a), rezistivității (b) și a magnetorezistenței (c) pentru un semiconductor feromagnetic în diferite câmpuri magnetice. 1) 0.2T; 2) 0.6T; 3) 1T (după lucrarea [21]).

1.2. Structura cristalină și magnetică a compușilor cu structura de tip spinel

Compușii semiconductori magnetici cu formula generală $A[B_2]X_4$ (unde A= Fe, Cu, Mn, Hg, Co, Cd, Zn; B = Cr, Sc, Ir; iar X =O, S, Se) se cristalizează în structura de tip spinel normală. Această structură aparține la aceeași grupă de simetrie $O_h^7 = Fd\overline{3}m$ ca și structura de diamant. În această structură anionii X formează o împachetare cubică compactă, în care cationii A ocupă o optime din pozițiile tetraedrice iar cationii B ocupă o jumătate din pozițiile octaedrice. Pozițiile anionilor X în structura reală se determină după parametrul u. Structura neideala spinel se formează din structura ideală în urma deplasării anionilor din pozițiile lor ideale în direcția <111>. Pentru structura spinel ideală parametrul u este egal cu 3/8. În structura reală valoarea parametrului u, ca regulă, este puțin mai mare, ceea ce înseamnă creșterea volumului interstițiilor tetraedrice și micșorarea volumului interstițiilor octaedrice. Mediul fiecărui cation, care se află în pozițiile tetraedrice A, posedă simetria cubică, iar mediul cationului în pozițiile octaedrice Bposedă simetria trigonală cu axele de ordinul trei în direcția <111>. Celula primitivă romboedrică prezentată în Figura 1.3 conține două unități de formulă iar coordonatele atomilor pot fi găsite în lucrarea [28].



S =A-2 AND S = B-2, B-3, B-4 OUTSIDE OF PRIMITIVE CELL

Fig. 1.3. Celula primitivă romboedrică de tip spinel (după lucrarea [28]).

În Figura 1.4 este prezentat un exemplu al rețelei cristaline, și anume a compusului spinel FeCr₂S₄, cu notarea aranjării momentelor magnetice. Ionii de fier Fe²⁺ se află în pozițiile tetraedrice. În starea ordonată momentele magnetice ale acestor ioni sunt aliniate paralel între ele. Momentele magnetice ale ionilor de Cr³⁺, care se află în pozițiile octaedrice, de asemenea formează o structură paralelă între ele, dar cu direcția opusă direcției ionilor de fier. Așadar, se formează o aranjare antiferomagnetică a ionilor de Fe și Cr. Deoarece mărimea momentelor magnetice a ionilor de Fe²⁺ cu spinul S = 2 este de 4 μ_B , iar ionilor de Cr³⁺ cu spinul S = 3/2 este de 3 μ_B , valoarea teoretică a momentului magnetic net a cristalul este de 2 μ_B pe o unitate de formulă. Conform datelor prezentate în lucrarea [29], valoarea experimentală a momentului magnetic pentru compusul FeCr₂S₄ este mai mică decât cea teoretică și variază în limitele de 1.6 μ_B pentru probele policristaline până la 1.9 μ_B pentru probele monocristaline. Devierile de la valoarea teoretică sunt atribuite influenței momentului orbital. Ionii de Fe²⁺ din pozițiile tetraedrice au 6 *d*-electroni, care sunt repartizați pe cinci nivele: 3 electroni pe două nivele de jos *E* și 3 electroni pe trei nivele T_2 de sus (Figura 1.5). Unul din trei electroni de pe nivelul de jos

poate ocupa sau subnivelul $3z^2 r^2$ sau $x^2 y^2$, distribuția spațială a densității electronice cărora este prezentată în Figura 1.6 (după lucrarea [30]). De aceea starea electronică a ionului de Fe²⁺ este degenerată și se caracterizează print-un cuplaj puternic spin-orbital. Drept confirmare a acestui fapt poate fi numită anizotropia magnetocristalină puternică, cercetată în lucrările [29, 31] folosind măsurătorile magnetizării și rezonanței electronice de spin.

Cercetările anterioare au stabilit că substituția ionilor de Fe prin ionii de Cu în pozițiile tetraedrice duce la scăderea interacțiunilor antiferomagnetice dintre ionii de Fe și Cr precum și o scădere a anizotropiei magnetocristaline, ceea ce indică la micșorarea cuplajului spin-orbital [29].





Fig. 1.4. Aranjarea momentelor magnetice ale ionilor de Fe^{2+} și Cr^{3+} în compusul spinel $\text{Fe}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Fig. 1.5. Despicarea nivelului ⁵D al ionului de Fe²⁺ in pozițiile tetraedrice.



Fig. 1.6. Distribuția spațială a densității electronice a d-electronilor (după lucrarea [30]).

1.3. Proprietățile magnetice și electronice ale compușilor spinel

În clasa materialelor semiconductoare magnetice un interes deosebit prezintă calcogenizii de crom ACr_2X_4 (A = Fe, Cu, Hg, Mn, Co, Cd; X = O, S, Se). Acestea posedă un șir de efecte fizice unice printre care putem numi deplasarea în roșu a limitei benzii de absorbție la micșorarea temperaturii sau aplicării unui câmp magnetic extern menționate mai sus. În același timp valorile deplasării limitei benzii de absorbție sunt de două ordine mai mari decât în semiconductorii nemagnetici. De exemplu, în compusul ternar HgCr₂S₄ lățimea benzii interzise se micșorează de la 1.4 eV până la 1 eV cu scăderea temperaturii de la 300 K până la 4 K [32]. Valorile record de schimbare a benzii interzise se observă în alt compus feromagnetic semiconductor HgCr₂Se₄, în care lățimea benzii interzise se micșorează aproape de 3 ori: de la 0.83 eV la 300 K până la 0.28 eV la 4 K [4].

Magnetorezistența colosală [33], o altă descoperire remarcabilă din ultimii ani în domeniul fizicii materialelor magnetice, poate fi considerată cea mai importantă pentru dezvoltarea tehnologiilor informaționale. Descoperită în anul 1993, aceasta a contribuit la progresul fascinant al dispozitivelor de stocare a informației cu memorie magnetică. Cercetările în acest domeniu se desfășoară actualmente în diferite centre științifice din țări industrial dezvoltate, printre care S.U.A., Japonia, Korea de Sud, Germania, China, Franța, Elveția, Italia, etc. Este important de menționat că pentru descoperirea magnetorezistenței gigant savantul german Peter Gruenberg și savantul francez Albert Fert au fost menționați cu premiul Nobel în fizică în anul 2007.

Optimizarea parametrilor materialelor necesită cunoașterea profundă a mecanismelor ce determină magnetorezistența colosală. De obicei, în materiale cu magnetorezistența colosală și anume în compuși oxidici cu structura de tip perovskit se consideră mecanismele de schimb dublu [34], interacțiunea spin-rețea, care poate fi foarte puternică, ceea ce conduce la ordonarea orbitală precum și tunelarea spinilor la granița granulelor [35].

Cercetările asupra compusului semiconductor magnetic FeCr₂S₄ au documentat prezența efectului de magnetorezistență colosală în acest compus, care este similară cu cea pentru perovskiții oxidici, iar efectele de schimb dublu nu sunt prezente [36]. Astfel, această lucrare are o mare importanță științifică pentru elucidarea originii efectului de magnetorezistența colosală. În Figura 1.7 sunt prezentate dependențele de temperatură ale unor parametri magnetici și electronici pentru probele policristaline FeCr₂S₄. Magnetorezistența ajunge la valoarea de saturație cu circa 20 la sută la aplicarea câmpului magnetic de 6 T. Conductibilitatea arată un maxim la temperaturi mai mari de temperatura Curie $T_{\rm C} = 180$ K. La fel s-a menționat, că substituirea ionilor de Fe cu ionii de Cu în poziții tetraedrice, formând astfel sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, permite de a mari considerabil temperatura Curie, chiar și mai sus de temperatura camerei de ~300 K. În același timp, valoarea magnetorezistenței rămâne la un nivel similar cu cel observat în perovskiții oxidici. Acest fapt are o importanță mare din punct de vedere al potențialului de aplicare a acestor materiale, deoarece nu necesită utilizarea răcirii cu agenții criogenice.

Cercetările magnetorezistenței pe probe monocristaline ale sistemului Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ [37], pentru diferite concentrații de substituție x (0.05 > x < 0.5), au evidențiat apariția unui maxim la temperatura $T_{\rm C}$, care dispare cu creșterea concentrației de Cu (vezi Figura 1.8). Cu creșterea concentrației de Cu magnitudinea magnetorezistenței colosale se reduce de la 9.6 % la x = 0.05la 4.6 % la x = 0.5. Utilizând idea schimbului triplu, aceste schimbări indică la faptul că câmpul magnetic, aplicat de-a lungul axei <111>, duce la o distorsiune slabă a nivelului orbital e_g al Fe din direcția preferată, ceea ce duce la reducerea suprapunerii dintre orbitele care participă în procesul de salt, și, prin urmare, la creșterea rezistenței în câmp magnetic. Sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ poate fi considerat o soluție solidă în baza compușilor FeCr₂S₄ și CuCr₂S₄. Primul

re_{1-x}Cu_xCr₂S₄ poate il considerat o soluție soluți soluți în baza compușilor rect₂S₄ și CuCr₂S₄. Printul compus este un ferimagnetic cu alinierea antiparalelă a momentelor ionilor de crom și fier, care ocupă respectiv pozițiile octaedrice și tetraedrice în structura spinel cubică (vezi Figura 1.4). Între ionii de fier și crom există o interacțiune antiferomagnetică puternică, după cum reiese din valoarea negativă a temperaturii Curie-Weiss ce variază, după datele ale diferitor autori, între – 300 K și – 200 K [38]. Această temperatură depinde esențial de abaterile de la stoichiometrie în probe studiate de autori diferiți. Măsurătorile magnetice în sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ au indicat o tranziție complexă de la ordonare ferimagnetică în compusul FeCr₂S₄ la cea feromagnetică în compusul CuCr₂S₄ [29]. În proba monocristalină FeCr₂S₄ magnetizarea arată un salt considerabil la temperatura 167 K, care corespunde trecerii din starea paramagnetică în starea ordonată ferimagnetic (vezi Figura 1.9 (a)). Odată cu creșterea concentrației de substituție *x* se observă și creșterea temperaturii Curie, cum este demonstrat în aceeași figură.

Un alt efect important reprezintă comportamentul de tip *"spin-glass"* observat în magnetizarea monocristalelor compusului FeCr₂S₄. A fost stabilit că la temperaturi mai jos de $T_m \approx 60$ K magnetizarea în câmpuri mici manifestă un maxim cu apariția coercivității și a remanenței [39,40]. Mai jos de temperatura T_m apare o diferență substanțială între magnetizarea măsurată la răcire în câmp magnetic (FC) și la răcire în lipsa câmpului (ZFC) de asemenea demonstrat în Figura 1.9a. Pe lângă aceasta, la temperaturi T < 20 K a fost documentată o relaxare puternică, buclele de histerezis FC deplasate, curbele de magnetizare cu forma S și o creștere bruscă a coercivității. Odată cu creșterea concentrației de substituție *x* crește și temperatura T_m la care curbele ZFC și FC se despică (Figura 1.9a). Cercetările detaliate [41,42] au demonstrat că această ireversibilitate magnetică este legată de gradul de libertate orbitală,

deoarece ionii Fe^{2+} în poziții tetraedrice sunt degenerați și arată cuplajul spin-orbital puternic. Măsurătorile recente a rotației spinului muonilor [43] au stabilit că mai jos de temperatura T_{m} are loc transformarea aranjării spinilor de la configurația coliniară la cea necoliniară modulată nesinusoidal.



Fig. 1.7. Dependenţa de temperatură a magnetizării M (a), coeficientului termoelectric (b), rezistivităţii ρ şi a magnetorezistenţei MR_{6T} (c) pentru probele policristaline FeCr₂S₄ (panouri din stânga) şi Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ (panouri din dreapta) după lucrarea [36].



Fig. 1.8. (a) Magnetorezistența sistemului Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. (b) maximul magnetorezistenței la temperatura Curie $T_{\rm C}$ în câmp magnetic de H = 5 T. (c) valoarea magnetorezistenței la 4 K întrun câmp H = 5 T în funcției de concentrația de substituție x [37].



Fig. 1.9. Dependența de temperatură a magnetizării M măsurate după răcire în lipsa câmpului magnetic (ZFC) și după răcire în câmp (FC) pentru probele monocristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ (după lucrarea [29]).

Un alt efect important reprezintă comportamentul de tip *"spin-glass"* observat în magnetizarea monocristalelor compusului FeCr₂S₄. A fost stabilit că la temperaturi mai jos de $T_m \approx 60$ K magnetizarea în câmpuri mici manifestă un maxim cu apariția coercivității și a remanenței [39,40]. Mai jos de temperatura T_m apare o diferență substanțială între magnetizarea măsurată la răcire în câmp magnetic (FC) și la răcire în lipsa câmpului (ZFC) de asemenea demonstrat în Figura 1.9a. Pe lângă aceasta, la temperaturi T < 20 K a fost documentată o relaxare puternică, buclele de histerezis FC deplasate, curbele de magnetizare cu forma S și o creștere bruscă a coercivității. Odată cu creșterea concentrației de substituție *x* crește și temperatura T_m la care curbele ZFC și FC se despică (Figura 1.9a). Cercetările detaliate [41,42] au demonstrat că această ireversibilitate magnetică este legată de gradul de libertate orbitală, deoarece ionii Fe²⁺ în poziții tetraedrice sunt degenerați și arată cuplajul spin-orbital puternic. Măsurătorile recente a rotației spinului muonilor [43] au stabilit că mai jos de temperatura T_m are loc transformarea aranjării spinilor de la configurația coliniară la cea necoliniară modulată nesinusoidal.

În lucrarea [44] s-a demonstrat că presiunea hidrostatică influențează considerabil magnetizarea probei. A fost găsită o deplasare semnificativă a anomaliei la T_m induse de presiune spre temperaturi înalte (Figura 1.10). Sub presiunea aplicată valoarea magnetizării crește la

temperaturi mai jos de T_m și descrește în vecinătatea temperaturii Curie. Variațiile temperaturii maximului magnetizării T_m la presiune pot fi aproximate cu o dependență liniară $\Delta T_m = +2.7$ K/kbar * Δp . Această valoare este extrem de mare și indică interacțiunea puternică dintre spinii și rețeaua cristalină.

În lucrarea [29] a fost stabilit că odată cu creșterea concentrației substituției x în sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ are loc schimbarea esențială a parametrilor magnetici. În Figura 1.11 sunt prezentate dependențele temperaturii Curie $T_{\rm C}$ (a), magnetizării la saturație $M_{\rm s}$ și câmpului de anizotropie H_A pentru probele monocristaline și policristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. Probele monocristaline au fost crescute folosind clor în calitate de gaz transportor. Din Figura 1.11 putem observa o diferență substanțială între valorile temperaturii Curie pentru probele policristaline și monocristaline la diferite concentrații de substituție x. Acest fapt este datorat prezentei ionilor de clor în cristale, care substituie anionii de sulf, deoarece razele ambilor anioni sunt foarte similare. Prezența ionilor de clor în cristale, concentrația cărora crește odată cu cresterea concentratiei substitutiei x, a fost depistată prin măsurătorile microanalizei cu fascicolul electronic folosind instalația Camebax SX50 [29]. S-a observat că suma concentrației ionilor de Cl și S este foarte aproape de cea stoichiometrică 4, ceia ce indică, că Cl substituie S în pozițiile anionice. Având un electron în plus în comparație cu ionii de S²⁻ (cu raza ionica 184 pm), ionii de Cl⁻ (cu raza ionica 181 pm) influențează puternic câmpurile cristaline interne, ceea ce duce la schimbarea esențială a interacțiunilor de schimb magnetic. Ca rezultat, aceasta duce la modificarea proprietăților magnetice ale probelor monocristaline preparate folosind transportorul de Cl în comparație cu proprietățile probelor policristaline stoichiometrice.

Un alt efect fascinant descoperit recent în materialele magnetice reprezintă comportamentul multiferoic, esența căruia constă în schimbări reciproce ale magnetizării și polarizării dielectrice. Posibilitatea de a dirija proprietățile materialelor folosind cuplajul puternic dintre magnetizare și polarizarea dielectrică a dat un puls esențial cercetărilor compușilor magnetici în ultimul deceniu. Astfel în 2003 a fost descoperit efectul de magnetocapacitate colosală, esența căruia constă în schimbarea constantei dielectrice prin aplicarea unui câmp magnetic.

Deoarece sunt cunoscute mai multe materiale, care posedă simultan proprietăți magnetice și feroelectrice, foarte puține dintre ele manifestă cuplaj magnetocapacitativ puternic, care poate prezenta un interes practic real. Materialele, care manifestă cuplaj magnetocapacitativ puternic, pot fi divizate în două grupe: compuşi magnetici în baza manganiților pământurilor rare cu structura perovskit și compuși în baza metalelor de tranziție cu structura spinel.

23



Fig. 1.10. Dependențele de temperatură a magnetizărilor ZFC și FC pentru proba monocristalină FeCr₂S₄, măsurate în câmp magnetic de 10^{-2} T pentru diferite presiuni. Săgețile arată anomaliile la temperatura $T_{\rm m}$ (după lucrarea [44]).



Fig. 1.11. Dependențele temperaturii Curie $T_{\rm C}$ (a), magnetizării la saturație $M_{\rm s}$ și câmpului de anizotropie $H_{\rm A}$ (b) în funcție de concentrația substituției *x* pentru probele mono- și policristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ (după lucrarea [29]).

Astfel, în revista Nature [7] au fost publicate rezultatele cercetării compusului spinel $CdCr_2S_4$ în care a fost documentată apariția efectului de magnetocapacitate colosală, care constă în creșterea cu ~500 % a constantei dielectrice la aplicarea unui câmp magnetic de 5 T. În Figura 1.12 este prezentată dependența de temperatură a constantei dielectrice măsurate la frecvența de 9.5 Hz și 17 kHz în câmp magnetic zero și respectiv 5 T. S-a observat că temperatura T_C practic nu depinde de câmp. Totuși, efectele magnetocapacitatea – ca rezultat al diferenței constantei dielectrice în câmp magnetic zero și diferit de zero – este prezentată în imaginea inclusă în Figura 1.12.



Fig. 1.12. Comportamentul magnetocapacitativ în compusul spinel CdCr₂S₄. Dependența de temperatură a constantei dielectrice măsurate la frecvența de 9.5 Hz și 17 kHz în câmpuri magnetice zero și 5 T [7].

1.4. Frustrații magnetice în compușii spinel

Esența fenomenului de frustrație magnetică constă în faptul că interacțiunile perechilor de spini nu pot fi satisfăcute simultan. Se consideră două tipuri de frustrații magnetice: frustrații geometrice și frustrații ale interacțiunilor de schimb magnetic (frustrații de tip "*bond*").

Frustrațiile geometrice apar datorită topologiei spațiale a rețelei cristaline. În cazul predominării interacțiunilor de schimb antiferomagnetice ale vecinilor apropiați frustrațiile geometrice apar pentru configurația triunghiulară și tetraedrică a spinilor. Din Figura 1.13 putem observa că atât în cazul configurației triunghiulare cât și în cea tetraedrică interacțiunile perechilor de spini nu pot fi satisfăcute simultan. Această configurație a cationilor este tipică

pentru pozițiile octaedrice în structura spinel. Într-adevăr, cationii în pozițiile *B* formează o rețea infinită a tetraedrelor cuplați cu muchii, așa numită structura de tip "pyrochlor" (Figura 1.14).

Fenomenul de frustrație în materiale cu ordonarea antiferomagnetică a rețelei de tip spinel cubică cu fețe centrate (fcc) a fost descris anterior de Anderson [46]. El a arătat că starea magnetică de bază în aceste structuri este puternic degenerată. Aceasta, așa numita frustrație geometrică, generează trecerea sistemului într-o stare de tip "spin-lichid", iar ordonarea antiferomagnetică actuală se deplasează la temperaturi mult mai joase decât temperatura Curie - Weiss, $T_N << |\Theta_{CW}|$ (Figura 1.15).



Fig. 1.13. Frustrații geometrice în configurația triunghiulară (imaginea de sus) și configurația tetraedrică (imaginea de jos).



Fig. 1.14. Structura de tip "pyrochlor". După lucrarea [45]

De menționat că unul din cele mai mari valori a gradului de frustrare, raportate în literatură, aparține compusului spinel FeSc₂S₄. Comportamentul magnetic al acestui compus este caracterizat de o temperatură Curie-Weiss (CW) $\Theta_{CW} = -45$ K și nu prezintă nici un indiciu de ordonare magnetică până la temperatura de 50 mK (vezi Figura 1.16) [47]. O analiză mai detailată a susceptibilității $\chi(T)$ (Figura 1.16), la temperaturi mai joase de 4 K, arată o deviere ușoară de la legea CW pentru acest compus, dar absența oricărei ordonări de tip "spin-glass" este confirmată de ciclul măsurărilor după răcire în câmp (FC) și în lipsa câmpului magnetic (ZFC) unde $\chi(T)$ în câmpuri mici (10⁻³ T) nu demonstrează nici o despicare (vezi imaginea inclusă în Figura 1.16). Deci, prin urmare, parametrul de frustrare pentru compusul ternar FeSc₂S₄ este $f \approx$ 900 (unde $f \equiv \Theta_{CW} / T_N$). Acest comportament neobișnuit în compusul FeSc₂S₄ apare din

apropierea unui punct critic cuantic dintre o fază spin-orbitală singlet indusă de cuplajul spinorbital și o fază de ordonare magnetică și orbitală favorizată de interacțiunea de schimb (vezi Figura 1.17) [48]. În comparație, în compusul MnSc₂S₄, care este frustrat mai slab, în aceleași condiții s-a observat o ordonare antiferomagnetică la $T_N = 2$ K, iar Θ_{CW} este de -23 K și parametrul de frustrație este de 11 (vezi imaginea inclusă în partea de jos al Figurei 1.16).

Recent, a fost demonstrat că compusul FeSc₂S₄ cu structura spinel normală, în care numai pozițiile A sunt ocupate de ionii magnetici, manifestă efecte puternice de frustrații magnetice, atât în sectorul de spin cât și în cel orbital [49,50]. După cum s-a menționat în lucrarea lui Krimmel et al. [50], proprietățile stării de bază ale unui sistem pot fi cel mai bine caracterizate prin excitațiile sale, iar realizarea experimentală a stării spin-orbital lichid rămâne o provocare pentru fizica stării solide. Cercetarea probelor policristaline ale compusului FeSc₂S₄ la temperatura de 1.6 K cu difracția de neutroni a permis de a construi dependența energiei în funcție de vectorul de undă al factorului dinamic structural $S(Q, \omega)$ (vezi Figura 1.18), unde acest factor este proporțional cu partea imaginară a susceptibilității dinamice. Punctele întunecate dintre benzi corespund intensităților reflexiilor nucleare Bragg. Structura de tip spinel a compusului FeSc₂S₄ cu parametrul retelei cristaline a = 10.52 Å generează dispersia Bragg cu reflecții la $Q = 1.03 \text{ Å}^{-1}$ (111), 1.69 Å⁻¹ (220), 1.98 Å⁻¹ (311), 2.07 Å⁻¹ (222) și respectiv 2.39 Å⁻¹ (400). Dincolo de această bandă de dispersie elastică, sunt observate intensități neelastice adiționale care sunt de origine magnetică, după cum se deduce din dependența de temperatură corespunzătoare și respectiv de Q. Intensitatea magnetică se extinde până la energii de aproximativ 5 meV (scara coloră din Figura 1.18 mai sus de nivelul codificat în albastru), care corespund magnitudinei schimbului magnetic în sistem. Pot fi observate două caracteristici specifice $S(Q,\omega)$: o modulare a intensităților inelastice ca funcție de Q cu intensități puțin majorate doar între valorile Q ale intensităților nucleare Bragg care indică fluctuațiile AFM și o schimbare abruptă a intensității (color) în jurul energiei 2.5 meV semnalizând abateri

semnificative de la intensitățile magnetice cuazielastice. Aceasta este documentată în Figura 1.19 unde este construită tăierea la Q = 1.1 Å⁻¹ pentru 1.6 și 80 K și este prezentă o contribuție inelastică clară cu energiile de excitare de aproximativ 2 meV. Cu scăderea temperaturii energiile de excitare $\hbar\omega$ scad iar atenuarea γ se reduce (T = 80 K: $\hbar\omega = 2.4$ meV, $\gamma = 1.6$ meV; T = 1.5 K: $\hbar\omega = 1.73$ meV, $\gamma = 0.8$ meV). Această excitare este predominant de origine magnetică după cum este determinat din intensitățile dependente de Q, iar în prima aproximare forma spectrală este independentă de Q. De exemplu lățimea și forma sunt similare atunci când sunt măsurate la vectori de undă apropiați de reflecțiile nucleare Bragg sau între acestea. Astfel, excitațiile observate în compusul FeSc₂S₄ au fost interpretate ca semnal al stării orbital lichid.



Fig. 1.15. Inversul susceptibilității magnetice în funcție de temperatură pentru materiale cu stări de ordonare magnetică diferite: PM – paramagnetică, FM – feromagnetică, AFM – antiferomagnetică, FG – cu frustrații geometrice.



Fig. 1.16. Inversul susceptibilității magnetice în funcție de temperatură $1/\chi(T)$ pentru MnSc₂S₄ (triunghiuri orientate în sus) și FeSc₂S₄ (triunghiuri orientate în jos). Liniile solide reprezintă fitările lineare cu legea CW $\chi = C/(T - \Theta_{CW})$. Imaginea inclusă în partea de sus: dependențele susceptibilității FC și ZFC măsurate în compusul FeSc₂S₄ la 10⁻³ T. Imaginea inclusă în partea de jos: susceptibilitatea în funcție de *T* la temperaturi joase [48].



Fig. 1.17. Diagrama de fază *T*- *x*, unde *x* este raportul dintre interacțiunea de schimb şi interacțiunea spin-orbitală pentru compusul FeSc₂S₄. Aici SOS – este singletul spin-orbital;
CAF + OO – antiferomagnet comensurabil cu ordonare orbitală; IC – ordonarea orbitală și de spin incomensurabilă; QC – se referă la regimul cuantic critic [48].



Fig. 1.18. Graficul de contur al factorului dinamic structural $S(Q,\omega)$ pentru compusul FeSc₂S₄ obținut prin împrăștierea inelastică a neutronilor cu o energie incidentă a neutronilor de 17 meV la 1.6 K [50].



Fig. 1.19. Factorul dinamic structural $S(Q,\omega)$ pentru compusul FeSc₂S₄ la Q = 1.1 Å⁻¹ la T = 80 K (triunghiuri albastre) și la T = 1.6 K (cercuri roșii) după cum rezultă din Figura 1.18. Imaginea inclusă: efectul Jahn-Teller dinamic este ilustrat de despicarea vibronică 3 Γ a nivelului ionului Fe²⁺ suplimentar la despicarea convențională în câmpul cristalin [50].

Experimental, frustrația în sectorul orbital poate fi dedusă din faptul că o rețea a unor ioni magnetici Jahn-Teller (J-T) activi nu suferă o tranziție de tip J-T, cum a fost recent raportat în compusul ferimagnetic FeCr₂S₄ [41], cu cationii Fe²⁺ J-T activi în pozițiile tetraedrice *A*. În acest caz pentru compusul FeSc₂S₄ se presupune că starea de bază va fi de tip lichid orbital sau de tip "orbital-glass".

În contrast cu studiile experimentale menționate mai sus, rezultatele experimentale recente ale împrăștierii neutronilor [52] au detectat ordonarea antiferomagnetică cu moment magnetic foarte mic (mai jos de 10 K) și o stare de ordonare orbitală (mai jos de 80 K), astfel, punând sub semnul întrebării comportamentul magnetic al compusului FeSc₂S₄ raportat anterior în Ref. [48,50]. Însă în compoziția probelor studiate în Ref. [52] s-a observat circa 6% de Fe în pozițiile octaedrice. Aceste probe demonstrează o susceptibilitate magnetică independentă de temperatură care a fost atribuită impurităților feromagnetice (vezi Figura 1.20), probabil datorită fazei impuritate a sulfurii de fier, după cum a fost raportat în studiile ulterioare efectuate pe probe monocristaline crescute prin metoda topirii zonale [53]. În măsurătorile anterioare [48] totuși, nu a fost găsită susceptibilitatea independentă de temperatură în compusul FeSc₂S₄, a fost raportat un nivel mai jos de 3% a schimbului de poziții dintre cationii de Fe și cationii de Sc din pozițiile tetraedrice și respectiv octaedrice. Astfel, datorită nivelului scăzut al inversiei este foarte greu de înțeles comportamentul magnetic al probelor raportate în Ref. [48,52, 53].

În compușii sulfurici și selenurici cu ordonarea antiferomagnetică apare un factor de frustrație adăugător, așa numită frustrație de tip bond, legată de interacțiunile fero- și antiferomagnetice competitive. Într-adevăr, în comparație cu compușii oxidici interacțiunile de tip *B-X-B* în compușii sulfurici și selenurici sunt feromagnetice și cu mult mai puternice decât cele de tip *A-X-A*. De aceea temperatura Curie-Weiss devine pozitivă, iar la temperaturi joase acești compuși manifestă un șir de efecte neobișnuite, cum ar fi: despicarea modelor fononice, dilatarea termică negativă, magnetostricțiunea colosală, și multiferoicitatea, fenomene atribuite frustrațiilor de tip bond.



Fig. 1.20. Susceptibilitatea magnetică a compusului FeSc₂S₄. În panelul principal este prezentată susceptibilitatea magnetică la temperaturi joase, cercurile deschise reprezintă susceptibilitatea măsurată în Ref. [52], linia întreruptă este susceptibilitatea conform Ref. [48], iar triunghiurile arată datele împrăștierii cu neutroni din Ref. [49]. Imaginea inclusă reprezintă inversul susceptibilității, unde linia solidă este fitarea liniară a legii CW.

După cum a fost menționat mai sus, în structura de tip spinel AB_2X_4 , ionii din pozițiile A formează o rețea de tip diamant, care poate fi privită ca două subrețele cubice cu fețe centrate, care pătrund una în alta, deplasate cu o pătrime de-a lungul diagonalei spațiale. Interacțiunile de schimb între ionii magnetici din pozițiile A au un caracter complex și implică câteva lanțuri de interacțiune, care sunt demonstrate în Figura 1.21. Schimbul direct A-A între patru vecini apropiați de ordinul unu (NN) nu este efectiv din cauza distanței mari între cationi (aprox. 3.5 Å). Acești patru cationi NN sunt cuplați prin șase lanțuri de tip A-X-B-X-A de schimb indirect J, care includ legături rectangulare de tip X-B-X. Vecinii apropiați de ordinul doi NNN (în total doisprezece cationi), sunt cuplați prin două lanțuri de schimb J' echivalente celor de tip A-X-B-X-A, care din nou includ legăturile rectangulare de tip X-B-X. Doisprezece cationi, vecinii apropiați de ordinul trei, sunt cuplați printr-un lanț de schimb de tip A-X-B-X-A, notat J'', care include legăturile de tip X-B-X de 180°. Schimbul NNN în întreaga subrețea corespunde schimbului NN în rețeaua cubică cu fețe centrate. Elementul de bază de coordonare al ionilor din pozițiile A este triunghiul. Cuplajul în interiorul fiecărei subrețele este antiferomagnetic, și prin urmare, este frustrat. În afară de aceasta, ambele subrețele cubice cu fețe centrate sunt cuplate la fel antiferomagnetic, ceia ce sporește puternic efectul de frustrație [49]. Cu toate că interacțiunea între ioni vecini din pozițiile A este anticipată ca fiind destul de slabă, lanțurile de interacțiune au o multiplicitate extrem de mare, ceia ce poate explica valorile temperaturilor caracteristice (Curie-Weiss) relativ înalte observate experimental [41,49]. Acest tip de frustrații se numește frustrații de tip "bond".

Recent, în compuşii cu structura spinel, care posedă frustrații de tip "bond", a fost descoperit efectul de multiferoicitate, care constă în apariția polarizării dielectrice prin aplicarea câmpului magnetic, precum și reversarea direcției ei la schimbarea sensului câmpului [53]. Cristalele pot fi numite multiferoice când două sau mai multe proprietăți primare feroice sunt prezente simultan în aceiași fază. Printre proprietăție feroice se enumără feroelectricitatea, feromagnetismul și feroelasticitatea. Termenul feroic înseamnă că parametrul de ordine poate fi schimbat sub influenta câmpului extern (câmp electric, câmp magnetic, s. a.) în cel putin două poziții [54,55].

Un indiciu important în designul materialelor multiferoice a fost obținut prin studierea noilor proprietăți feroelectrice ale materialelor. Și anume, compușii TbMnO₃ [56] și DyMnO₃ [57,58] cu structura perovskite deformată (de tip GdFeO₃), suferă tranziții succesive în starea ordonată cu aranjarea spinilor incomensurabilă la temperaturi mai jos de 40 K, pentru început într-o stare cu aranjarea coliniară cu modularea sinusoidală a spinilor la T_N iar apoi într-o stare de tip spirală transversală (eliptică) la T_C . Pentru cea din urmă stare, la T_C , apare starea feroelectrică, indiferent dacă vectorul de propagare a spiralei este comensurabil sau incomensurabil [59,60]. Direcția polarizării spontane este perpendiculară planului spiralei precum și vectorului de propagare. Fenomenul acesta este în bună concordanță cu modelul spin-curent pentru feroelectricitatea magnetică propus de Katsura *et al.* [61]. Acest model descrie relația dintre polarizare (**P**) și unghiu dintre spini (S_i și S_j) în două poziții vecine (i și j),

$$\boldsymbol{P} = a\boldsymbol{e}_{ij} \ge (S_i \ge S_j) \tag{1.5}$$

Aici, e_{ij} indică vectorul ce unește două poziții, fiind paralel fluxului spontan al curentului de spini, după cum este ilustrat în Figura 1.22(a), iar *a* este constanta de proporționalitate care depinde de mărimea interacțiunii de schimb a spinilor și interacțiunea spin-orbitală [61,62].

De menționată, că scenariul propus mai sus poate fi extins până la starea conică de spini (vezi Figura 1.22(b)) [62] în care componentele spontane (omogene) și spirale ale magnetizării coexistă. Din clasa de materiale, care manifestă magnetizare spontană, fac parte și compușii spinel oxidici cu formula generală ACr_2O_4 , unde A = Mn, Fe și Co, compuși care pot arăta structuri conice de spin [63-67].



Fig. 1.21. Structura compusului AB_2O_4 de tip spinel și lanțurile de interacțiune între ionii din pozițiile A de tip NN, NNN și NNNN.



Fig. 1.22. a) Înclinația spinilor (S_i şi S_j) dintre două poziții (i şi j) şi direcția de polarizare indusă P. Modularea spin spirală, după cum se vede din panelul de jos produce polarizarea omogenă (macroscopică). b) Relația dintre magnetizarea net M, vectorul modulației spin spirală q şi polarizarea indusă P, prezentată pentru pozițiile B₂ în compusul CoCr₂O₄ [53].

Un caz special îl reprezintă compusul spinel CoCr_2O_4 , în care recent a fost raportată prezența efectului de multiferoicitate [53]. În Figura 1.23 este prezentată dependența de temperatură a magnetizării (*M*), polarizării (*P*) și constantei dielectrice (ϵ) pentru compusul monocristalin CoCr_2O_4 . Tranziția magnetizării la $T_C = 93$ K se datorează tranziției ferimagnetice.

O anomalie neesențială apare la $T_{\rm S} = 26$ K și la $T_{\rm lock-in} = 15$ K, care corespunde tranziției în starea conică de spin cu vectori de propagare puțin diferiți [qq0] ($q \sim 0.63$). Polarizarea electrică P, la fel, demonstrează o anomalie la $T_{\rm S}$ și $T_{\rm lock-in}$. Direcția P coincide cu cea a câmpului electric $E_{\rm c}$ aplicat în procedura de răcire magnetoelectrică, după cum este arătat în Figura 1.23(b). Această caracteristică evidențiază faptul că polarizarea observată este spontană în faza feroelectrică mai jos de $T_{\rm S}$.



Fig. 1.23. Dependența de temperatură a magnetizării M și căldurii specifice în funcție de temperatură (C/T) (a) iar (b) polarizarea P și constanta dielectrică ε măsurată în direcția y la 10 kHz și polarizare indusă de-a lungul axei y (II [$\overline{1}10$]). $T_{\rm C}$, $T_{\rm S}$ și $T_{\rm lock-in}$ în (a) indică temperaturile critice pentru tranziția ferimagnetică, tranziția conică de spini incomensurabilă și respectiv

tranziția "lock-in" [53].

1.5. Faza supersolidă în compușii magnetici

Proprietățile cuantice ale materiei sunt paradoxale, în special atunci când acestea apar la nivele macroscopice. Acest lucru este valabil pentru starea superfluid, și chiar mai mult pentru starea recent descoperită, așa numita stare supersolid. Aceasta reprezintă o stare a materiei în care starea superfluidă și ordonarea cristalină coexistă. În 2004, cercetătorii Kim și Chan [68,69]

au prezentat dovezi experimentale ale acestui fenomen în așa numitele experimente oscilator de torsiune pe probe de ⁴He solid. De atunci, mai multe grupuri de cercetători din toată lumea au confirmat existența acestei anomalii nu doar în proprietățile de rotire [70-75] a ⁴He solid dar și în proprietăți elastice [76-79] și în căldura specifică [80,81].

Anterior, Liu și Fisher [82] au adoptat modelul cuantic gaz-rețea capabil de a descrie caracteristicele esențiale atât fazei superfluide, caracterizate de ordonarea off-diagonală la distanțe mari (ODLRO) cât și a fazei cristaline, caracterizate de ordonarea diagonală la distanțe mari (LRDO). În cadrul acestei abordări se face o analogie dintre diagrama de fază magnetică și cea fluidă, și anume: starea paramagnetică corespunde stării lichide; starea antiferomagnetică corespunde stării solide; starea de rotație a spinilor sau spin-flop-ul corespunde stării superfluide; starea intermediară dintre starea AFM și spin-flop corespunde stării supersolide. În Figura 1.24 este prezentată diagrama de fază, adoptată din lucrarea lui Liu si Fisher, pentru stările cuantice menționate mai sus. Pentru modelele rețelei, bozonii au demonstrat o tendință interesantă pentru formarea fazei supersolide stabile pe retele frustrate, asa ca reteaua triunghiulară [83,84]. Un traseu mai promitător pentru căutarea unei astfel de stări exotice a materiei indică spre magneți cuantici într-un câmp magnetic extern, unde folosind o reprezentare a bozonului dur pentru cascadă de tripleți [85], ordonarea diagonală este echivalentă unui Bose solid care încalcă simetria de translație a rețelei iar o ordonare off-diagonală reprezintă o fracție finită a bozonilor condensați, care afectează simetria U(1). Este bine cunoscut faptul că un șir de izolatori de tip Mott manifestă condensarea Bose-Einstein a tripleților indusă de câmp [86,87], precum și un platou de magnetizare, unde se formează un cristal rigid comensurabil a tripleților [88-90]. Totuși, o tranziție directă continuă (de ordinul doi) între condensatul cu simetria U(1) distrusă, și starea de platou cu densitatea de sarcină ordonată va afecta paradigma Ginsburg-Landau. Cu toate acestea, se așteptă sau o tranziție de ordinul unu sau un punct critic exotic delimitat [91], sau o regiune intermediară unde ambele ordonări competitive coexistă, așa numită, starea supersolidă. Prin urmare, este firesc de a considera magneți cuantici în calitate de candidați pentru realizarea unei stări supersolide (SS) în vecinătatea platoului de magnetizare. Întradevăr, recent a fost raportată o fază SS pentru spinul $S = -\frac{1}{2}$ al sistemului cu două straturi [92]. În Ref. [93] este abordată teoria stării SS pentru magnet cuantic cu accent pe o caracterizare precisă a tranzițiilor de fază cuantice și termale din starea SS utilizând algoritmul Monte Carlo [94]. Diagrama de fază rezultantă, temperatura în funcție de câmp magnetic, este prezentată în Figura 1.25. După cum se poate observa din această figură, pentru T = 0, ambele tranziții de faze cuantice (Superfluid-Supersolid și Supersolid-Solid) precum și tranziția termală (SS-paramagnet)

manifestă caracteristici specifice, care au o relevanță experimentală directă. În particular, topirea stării SS este un proces din două trepte în contrast cu tranzițiile standarde observate de obicei în antiferomagneții cuantici.



Fig. 1.24. Reprezentarea schematică a diagramei de fază magnetică, care ilustrează granițele dintre faza paramagnetică (PM) și celei de tip spin-flopp, precum și granițele dintre faza spin-flop și cea intermediară, dintre faza intermediară și antiferomagnetică (AFM), faza PM și AFM.



Fig. 1.25. Diagrama de fază *T-B* al sistemului cu două straturi. Regiunea supersolidă (întunecată) este arătată împreună cu fazele vecine: faza superfluidă, faza solidă, și faza paramagnetică. Liniile critice aparțin unor clase cu universalitate diferită, după cum este indicat în grafic. Punctele de tranziție rezultă din simularea cuantică Monte Carlo și analiza de scalare. Liniile întrerupte reprezintă *B* sau *T* constante [93].
Studiul diagramei de fază magnetică a modelului cu spin tridimensional cu anizotropia "single-ion" și interacțiuni competitive pe o rețea triunghiulară stratificată au identificat trei faze care reprezintă stări supersolide magnetice în sensul introdus de Liu și Fisher. S-a găsit că starea supersolidă este conectată continuu cu faza coliniară de origine prin condensarea Bose-Eistein a magnonilor [95].

În urma cercetării compusului magnetic frustrat CdCr₂O₄ [96], în câmpuri magnetice de până la 120 T utilizând metoda de măsurare a magnetizării folosing inducția electromagnetică și spectroscopia magneto-optică a tranzițiilor *d-d* și a tranzițiilor exciton-magnon-fonon, au fost observate anomalii în intensitatea absorbției magneto-optice precum și magnetizarea diferențială. S-a stabilit că anterior unei faze magnetice complet polarizate s-a evidențiat o fază magnetică asociată cu schimbări atât în structura cristalină, cât și în cea magnetică, însoțite de tranziția de fază de ordinul unu. Astfel, a fost propus scenariul unei stări exotice a materiei, și anume starea de superfluid magnetic, cum ar fi o structură magnetică sau o stare spin-nematică, care poate fi o stare universală pentru un șir de spineli oxizi ACr_2O_4 (A = Zn, Cd, Hg) frustrați.

În încheierea Capitolului I putem așadar constata că materialele magnetice cu formula de bază AB_2X_4 demonstrează un șir de proprietăți magnetice și magnetorezistive neobișnuite și sunt atractive atât din punct de vedere teoretic cât și cel aplicativ. De aceea cercetarea proprietăților fizice ale compușilor magnetici frustrați cu structura de tip spinel prezintă o problemă actuală în fizica și ingineria materialelor magnetice contemporane.

2. CREȘTEREA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR MAGNETICI FRUSTRAȚI $A \operatorname{Cr}_2 S_4$ ($A = \operatorname{Mn}$, Hg, Co, Fe, Cu)

2.1. Creșterea, structura și compoziția chimică a cristalelor ACr₂S₄

Compuşiii cu structura de tip spinel joacă un rol important în ingineria dispozitivelor de stocare a informației pe principii noi. Cercetarea lor este necesară pentru a înțelege proprietățile magnetice, optice și electrice corelate puternic, care se manifestă printr-un șir de efecte neobișnuite în aceste cristale. Interpretarea teoretică a acestor proprietăți în mare măsură depinde de cunoștințele fundamentale a caracteristicilor structurale ale cristalelor: parametrii rețelei cristaline, dinstanțele și unghiurile dintre ioni, parametrii poziționali ai anionilor, care determină magnitudinea interactiunilor de schimb magnetic.

La începutul secolului XXI, datorită descoperii efectului de magnetorezistență colosală [37,97] și a fenomenului de multiferoicitate [7,53,97], ia amploare cercetarea compușilor spinel cu formula de bază AB_2X_4 . În spinelii normali, care aparțin grupului spațial Fd-3m, pozițiile tetraedrice A sunt ocupate de un metal bi- sau monovalent - Fe²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cu⁺; pozițiile octaedrice B sunt ocupate de un metal trivalent – Cr³⁺, Sc³⁺, V³⁺, iar anionii $X - S^{2-}$, Se^{2-,} O²⁻ formează o împachetare cubică densă. Prin urmare, obiectele de studiu din capitolul dat sunt cristalele compușilor magnetici frustrați cu formula de bază ACr_2S_4 , unde pozițiile tetraedrice A sunt ocupate de tranziție (Mn, Hg, Co, Fe, și Cu).

Una din problemele de bază, cu care se confruntă știința și tehnologia materialelor, este obținerea probelor monocristaline voluminoase, cu compoziția chimică stoichiometrică și forma exterioară și interioară perfectă. Perfecțiunea formei cristalelor este determinată de valori constante ale unghiurilor dintre fețele corespunzătoare. În procesul de creștere a monocristalelor, fețele se deplasează paralel la ele însăși. În condiții nefavorabile de creștere, cristalele unei și aceleiași substanțe pot avea formă exterioară destul de eterogenă, păstrându-și proprietățile esențiale și structura interioară.

Modelul unei probe monocristaline ideale, de tip spinel, este prezentat în Figura 2.1. Din această figură pot fi determinate unghiurile dintre fețele menționate anterior. Specificul structurii de tip spinel este creșterea dominantă în planul [111], care este condiționată de densitatea maximă a atomilor în acest plan. Starea monocristalină se caracterizează prin aceea că, toate particulele au aceeași ordonare pe cele trei direcții spațiale, ceea ce face posibil existența acestor cristale nu doar în mod natural dar și obținerea acestora în mod artificial.

Prin urmare, monocristalele compuşilor cu structura spinel ACr_2S_4 au fost crescute artificial prin metoda reacțiilor chimice de transport. Astfel, după cum a fost menționat (vezi Anexa 1)

procesul de creștere a monocristalelor reprezintă un proces complex, de lungă durată, care cuprinde mai multe etape.

Pentru început, au fost sintetizate materialele policristaline din elemente chimice de înaltă puritate (99.9 % – 99.999 %) utilizând metoda de sintetizare în stare solidă. Materialele pure, în formă de praf, au fost amestecate împreună, în proporții stoichimetrie conform formulei chimice. Pentru intensificarea procesului de difuzie și pentru a evita poluarea cu Fe, materialele inițiale au fost presate în formă de tablete folosind matricea din titan. De obicei, pentru a obține 100 % faza ternară, este necesar ca procesul de sintetizare să fie repetat în mediu de trei ori, cu ridicarea ulteriaoră a temperaturii (600 - 950 °C), pentru a exclude prezența fazelor binare, care se formează la etapa inițială. Temperatura redusă (600 °C) din cadrul primei etape este condiționată de presiunea înaltă a vaporilor de sulf, care deja la temperatura de fierbere $T_f \approx 445$ °C atinge valoarea P $\approx 1,013 \times 10^5$ Pa și crește rapid odată cu creșterea ulterioară a temperaturii. În Figura 2.2 este prezentat un exemplu de tabletă policristalină obținută prin metoda sintetizarii în stare solidă.



Fig. 2.1. Forma probei monocristaline de tip spinel cubice ideale.



Fig. 2.2. Tableta presată a compusului spinel HgCr₂S₄, obținută prin metoda de sintetizare în stare solidă.

Pentru obținerea probelor monocristaline a compușilor spinel sus enumerați au fost utilizate diferite condiții tehnologice: diferiți agenți de transport în cantități variabile, diferite gradiente de temperatură și diferite perioade de creștere. În rezultat, au fost obținute monocristale octaedrice și în formă de plăci cu mărimea cuprinsă între 1 și 8 mm. Imaginile monocristalelor obținute prin metoda reacțiilor chimice de transport sunt prezentate în Figura 2.3, iar condițiile de creștere a monocristalelor de tip ACr_2S_4 sunt prezentate în Anexa 2.



Fig. 2.3. Imaginea monocristalelor ACr₂S₄ cu structura de tip spinel obținute prin metoda reacțiilor chimice de transport a) FeCr₂S₄, b) HgCr₂S₄, c) MnCr₂S₄, d) CoCr₂S₄, e)
Fe_{0.6}Cu_{0.4}Cr₂S₄ și f) Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄. Scara din (c) este caracteristică pentru toate imaginile.

În urma experimentelor de creștere a monocristalelor compușilor spinel ACr_2S_4 , prin metoda reacțiilor chimice de transport, s-a stabilit că 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 ≤ 0.8 mm) sau în formă de plăci.

De menționat, că după fiecare etapă de sintetizare cristalele obținute au fost supuse analizei prin difracția cu raze X și măsurătorilor magnetice pentru a determina stoichiometria și tranzițiile de fază corespunzătoare. În cazul în care materialele policristaline corespund cerințelor (fază ternară unică, tranziții magnetice corespunzătoare), acestea sunt folosite pentru creșterea monocristalelor.

Analiza structurală în această lucrarea a fost efectuată prin metoda Bragg, pe probe în formă de pulbere obținute prin măcinarea probelor poli- și monocristaline ale compușilor cercetați. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei cu ajutorul difractometrului STADI-P (STOE&CIE) cu sursa de radiație monocromatică cu lungimea de undă $\lambda = 154.056$ pm a liniei Cu K α . Datale experimentale au fost analizate prin metoda convențională Rietveld, utilizând programul FullProf Suit. Astfel, intensitatea măsurată este comparată cu profilul calculat după modelul teoretic al rețelei cristaline de tip spinel normale descrise în Anexa 1. În Figura 2.4 este prezentat exemplul de difractogramă pentru compusul ternar HgCr₂S₄ obținută în urma fitării datelor experimentale prin metoda Rietveld.

În total, în cadrul acestui capitol au fost analizate peste 50 de probe, atât policristaline cât și monocristaline. Astfel, în probele cercetate nu au fost detectate faze impuritare, factor ce indică asupra calității materialelor obținute. În total au fost calculați 12 parametri structurali care caracterizează celula elementară cubică, și anume: factorul scalar, parametrul de deviere zero, 3 parametri de rezoluție, parametrul rețelei cristaline a_0 , parametrul pozițional x al sulfului în coordonate fracționare (*f.c.*), factorul de ocupare a poziției ionilor (de Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cr,) și factorii izotopi de temperatură B_{iso} pentru aceeași ioni plus ionii de S.

Conform teoriei compuşilor spinel [98,99], pentru caracterizarea acestei structuri sunt suficienți doar doi parametri structurali, și anume: parametrul rețelei cristaline a_0 și parametrul pozițional al anionului u. În caz că originea celulei elementare este luată la mijlocul simetriei parametrul u ia valori între 35 - 38 pm. Pentru o valoare egală cu 37.5 pm anionii formează o aranjare cubică compactă ideală și definește o coordonare tetraedrică regulată cu 8A poziții și un octaedru regulat cu 16B poziții. În acest caz, distanța dintre anioni și cationii din pozițiile octaedrice este de 1.155 ori mai mare decât legăturile tetraedrice. Astfel, considerând mărimea unei celule elementare și utilizând parametri susmenționați, pot fi calculate distanțele dintre cationii din pozițiile A sau B și anionii din pozițiile X:

a) distanța A - X:
$$R_{tetr} = \alpha_0 \sqrt{3} \left(\frac{1}{8} + \delta\right)$$
 (2.1a)

b) distanța B - X: $R_{oct} = \alpha_0 (1/16 + 3\delta^2 - \delta/2)^{1/2}$ (2.1b)

unde $\delta = u - 3/8$ (2.2)

iar
$$u = x_0 + 0.125$$
 (2.3)

Introducem relația (2.3) în (2.2), de unde rezultă:

$$\delta = x_0 - 0.250 \tag{2.4}$$

De menționat că aceste formule sunt valabile pentru calcul în unități de măsură Å.

Utilizând datele obținute experimental pentru parametrii α_0 și x_0 (vezi Anexa 3) au fost calculate distanțele dintre cationi și anioni pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. În consecință, s-a constatat că creșterea concentrației de substituție *x* duce la scăderea distanței dintre ionii A - X, iar distanța dintre atomi este mai mică decât suma razelor ionice, ceea ce presupune prezenta efectelor de covalență esențiale. Scăderea distanței dintre ioni poate fi atribuită substituției ionilor Fe²⁺, cu raza ionică 78 pm cu ionii de Cu⁺ (74 pm), iar suprapunerea ionilor reprezintă prezența legăturii chimice mixte, ionico-covalentă. Spre exemplu, distanța *A* - *X* pentru compusul inițial FeCr₂S₄ este 239.2 pm pe când suma razelor ionice este 260 pm. Prin urmare, creșterea concentrației de Cu în compușii magnetici Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ contribuie la intensificarea legăturilor covalente în acest sistem.



Fig. 2.4. Profilul difracției cu raze X pentru compusul policristalin HgCr₂S₄. Intensitatea măsurată (Y_{obs}) este comparată cu intensitaeta calculată (Y_{calc}). Pozițiile Bragg ale structurii spinel normale sunt prezentate prin bare verticale iar diferența dintre intensitatea calculată și cea măsurată este prezentată prin linia solidă de jos (Y_{obs} - Y_{calc}).

Rezultatele cercetării structurale pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ sunt rezumate în Figura 2.5, unde este prezentată dependența parametrului rețelei cristaline de concentrația de substituție a ionilor de fier cu ionii de cupru în pozițiile tetraedrice. În această imagine se face o comparație dintre probele monocristaline crescute cu clor, prezentate anterior în literatură (vezi Ref. [29]), probele policristaline și cele monocristaline crescute cu brom, obținute în cadrul acestei lucrări. Caracteristic pentru toate cele trei cazuri, s-a observat o scădere a parametrul rețelei cristaline α_0 odată cu creșterea concentrației x. S-a stabilit că acest comportament se datorează substituției cationilor de Fe cu cationii de Cu, ceea ce duce la creșterea interacțiunilor de superschimb, care sunt sensibile la schimbarea spațiilor inter-atomice [100,101].

După cum este bine cunoscut, metoda difractiei cu raze X nu poate fi folosită pentru analiza calitativă a compoziției chimice a cristalelor. De aceea, pentru determinarea compoziției chimice reale a compușilor din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ a fost utilizată metoda Spectroscopiei cu raze X cu Dispersia după Lungimea de Undă (metoda WDS - Wavelength Dispersive X ray Spectroscopy). Astfel, s-a determinat că devierea de la stoichiometrie pentru probe cu concentrația de substituție $x \le 0.3$ este nesemnificativă, cu tendință de creștere, iar pentru concentrații $x \ge 0.4$ devierea de la stoichiometrie devine esențială și se deplasează spre valori mai mici decât cele inițiale (vezi Anexa 3 și Figura 2.5).



Fig. 2.5. Dependența parametrului rețelei cristaline (α_0) de concentrația de substituție a ionilor de cupru (*x*) pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄.

2.2. Proprietățile magnetice și elastice ale compușilor magnetici frustrați ACr₂S₄

Cercetarea proprietăților magnetice și elastice ale compușilor magnetici frustrați cu formula generală ACr_2S_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu), au fost efectuate atât pe probe policristaline cât și monocristaline. Măsurătorile au fost efectuate în câmpuri magnetice statice de până la 17 T, câmpuri magnetice de impuls până la 120 T și temperaturi de la 1.5 K la 700 K. Metodele de măsurare sunt descrise în Anexa 1.

2.2.1. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului MnCr₂S₄

În Figura 2.6 este prezentată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice $\chi(T)$ pentru proba policristalină (a) și pentru proba monocristalină (b) a compusului ternar MnCr₂S₄, măsurate după răcire în câmp magnetic (FC) de 10⁻² T și în câmp magnetic zero (ZFC). Pentru proba monocristalină câmpul magnetic a fost aplicat de-a lungul axei <111>. Din această dependență, la temperatura $T_C = 65$ K, a fost observată o creștere puternică a magnetizării pentru ambele probe, comportament care corespunde tranziției din starea paramagnetică dezordonată în stare cu ordonarea ferimagnetică. La temperaturi mai jos de 65 K, a fost observată o despicare a curbei susceptibilității magnetice ZFC - FC, care este mult mai pronunțată în proba

policristalină. Acest efect se datorează comportamentului domeniilor magnetice.

Din aceiași dependență, la temperaturi joase, a fost observată a doua tranziție magnetică, care apare la temperatura $T_{YK} = 5$ K. Această anomalie a fost atribuită tranziției din starea ferimagnetică coliniară de tip Néel în așa numita stare Yafet-Kittel (YK) cu configurația triunghiulară a spinilor ionilor de Mn și Cr. De menționat că, în urma cercetărilor anterioare pe probe policristaline ale compusului MnCr₂S₄, pentru descrierea tranziției la temperaturi joase, Lotgering [102] a propus modelul de structură magnetică triunghiulară de tip YK cu spinii ionilor de Mn²⁺ înclinați. Prin urmare, în acest model, spinii de Mn ai unei subrețele sunt înclinați față de spinii de Mn ai altei subrețele, deplasați (¹/₄, ¹/₄) de-a lungul diagonalei spațiale a celulei elementare cubice. Astfel, rețeaua *A* (ionii de Mn) este divizată în două subrețele *A* și *A'* iar impreună cu subrețeaua *B* (ionii de Cr) structura magnetică are o configurație triunghiulară, unde M_A sau M_B se definește ca magnetizare spontană pe ion [103]. În cazul nostru, pentru compusul spinel MnCr₂S₄, în starea de bază (la T = 0 K), momentul magnetic al spinilor de Mn este $M_A = 5\mu_{\beta}$, iar pentru spinii de Cr este $M_B = 3\mu_{\beta}$. Din Figura 2.7 putem determina realția pentru calculul magnetizării, și anume:

$$2\mu_{net} = 4M_B - 2M_{A'} * \sin\varphi \tag{2.5}$$
 unde

$$\mu_{net} = 2M_B - M_{A'} * \sin\varphi \tag{2.6}$$

Divizarea subrețelelor de mangan și crom precum și formarea aranjamentului triunghiular al spinilor cu momentul rezultant pentru două rețele de Mn, antiparalel spinilor de Cr aliniați feromagnetic, este prezentată schematic în Figura 2.7.

În caz dacă parametrii de interacțiune I_{ij} se definesc prin energia de schimb $J_{ij} = -2 I_{ij}S_iS_j$ pentru fiecare pereche de ioni, atunci, acțiunea câmpului molecular asupra unui spin din subrețeaua *i*, care rezultă din interacțiunea cu vecinii apropiați Z_{ij} din subrețeaua *j* este:

$$H_{ij} = Z_{ij} I_{ij} M_j / 2\mu_\beta^2.$$
(2.7)

În cazul compusului MnCr₂S₄, unde A = Mn iar B = Cr, obținem:

a)
$$H_{AA'} = \frac{Z_{AA'}I_{AA'}M_{A'}}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{4 I_{AA'}5\mu_{\beta}}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{10 I_{AA'}}{\mu_{\beta}}$$
(2.8)

unde $Z_{AA'} = 4$ – vecini apropiați, $M_{A'} = 5 \mu_{\beta}$ – momentul magnetic.

b)
$$H_{AB} = \frac{12 I_{AB} 3\mu_{\beta}}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{18 I_{AB}}{\mu_{\beta}}$$
 (2.9)

unde $Z_{AB} = 12$ iar $M_B = 3 \mu_{\beta}$

c)
$$H_{BB} = \frac{6 I_{BB} 3 \mu_{\beta}}{2 \mu_{\beta}^2} = \frac{9 I_{BB}}{\mu_{\beta}}$$
 (2.10)

unde $Z_{BB} = 6$ iar $M_B = 3 \mu_{\beta}$.



Fig. 2.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice χ(T) pentru proba policristalină (a) și proba monocristalină (b) a compusului ternar MnCr₂S₄, măsurate după racire în câmp magnetic (FC) și în câmp magnetic zero (ZFC). Imaginea inclusă în Figura (b) reprezintă despicarea curbei χ la tranziția în starea Yafet-Kittel pentru proba monocristalină.



Fig. 2.7. (a) Configurația triunghiulară a magnetizării subrețelelor de Mn (*A*) și Cr (*B*).(b) Câmpul molecular și câmpul aplicat care acționează asupra subrețelei de Mn (*A*).



Fig. 2.8. Dependența de câmp magnetic a magnetizării pentru proba policristalină MnCr₂S₄ măsurată la temperatura de 2 K. Linia întreruptă reprezintă extrapolarea pe axa magnetizării.

În Figura 2.9 este prezentată magnetizarea în funcție de câmp magnetic M = f(H) pentru proba policristalină MnCr₂S₄ măsurată la temperatura 2 K. S-a observat că în câmpuri magnetice mari ($\mu_0 H = 5$ T) magnetizarea nu atinge saturația. Acest fenomen deosebește compusul dat de alte materiale din aceeași clasă [29], care manifestă saturația în câmpuri de până la 5 T. În structura de tip Yafet-Kittel acest efect poate fi atribuit descreșterii unghiului dintre spinii subrețelei de Mn și Cr, care are loc cu creșterea câmpului magnetic aplicat. Din această dependență, prin extrapolarea liniară din câmpuri mari spre câmpuri zero, a fost determinat momentului magnetic $p_0 = 1.15 \mu_B$.

Dependențele de câmp magnetic a magnetizării M(H) pentru proba monocristalină a compusului MnCr₂S₄, măsurată în intervalul de temperaturi de la 2 K la 20 K, sunt prezentate în Figura 2.9. În urma analizei datelor experimentale, la fel ca și în cazul rezultatelor pentru proba policristalină, a fost observată absența saturației pentru curba de magnetizare în câmpuri magnetice mari. De asemenea, din dependența M(H), a fost observată o creștere liniară a magnetizării odată cu creșterea temperaturii (de la 1.29 până la 2.00 μ_B pe unitate de formulă). Din aceeași dependență s-a constatat că magnetizarea net rămâne practic constantă și este independentă de temperatură în regiunea de temperaturi ce corespunde configurației YK.

În Figura 2.10 este prezentată dependența de temperatură a susceptibilității $\chi(T)$ și inversului susceptibilității magnetice $1/\chi(T)$ pentru proba monocristalină a compusului ternar MnCr₂S₄ măsurată în câmp magnetic de 1 T. În urma analizei acestui grafic s-a observat că, la temperatura de tranziție în starea magnetică ordonată ($T_c = 65$ K) curba susceptibilității magnetice manifestă un maxim larg urmat de o descreștere esențială a susceptibilității. În acelaș

timp, regiunea de temperaturi ce corespunde stării triunghiulare ($T_{YK} \le 5$ K) este caracterizată de o dependență liniară a susceptibilității magnetice de temperatură (vezi insetul Figura 2.10(a)).



Fig. 2.9. Dependența de câmp magnetic a magnetizării M(H) pentru proba monocristalină a compusului MnCr₂S₄ măsurată la diferite temperaturi. Câmpul magnetic a fost aplicat de-a lungul axei <111>.

Utilizând legea Curie-Weiss (vezi Formula 2.12), a fost determinată temperatura asimptotică Curie-Weiss (CW) pentru compusul MnCr₂S₄. Pentru aceasta, a fost construită dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice, care la temperaturi înalte (300 - 400 K) este caracteristică legii Curie-Weiss. Astfel, prin extrapolare s-a determinat că temperatura CW pentru proba policristalină are valoare $\Theta_{CW} = + 23$ K, iar pentru proba monocristalină $\Theta_{CW} = + 12$ K. Prin urmare, comform teoriei frustrațiilor magnetice în compușii cu structura de tip spinel, valoarea pozitivă a temperaturilor Curie-Weiss semnalizează interacțiuni de schimb AFM și FM concurente și aproape compensate, tipice pentru frustrații puternice de tip bond [104]. Astfel, temperatura Θ_{CW} , determinată din dependența inversului susceptibilității de temperatură în regiunea paramagnetică, caracterizează interacțiunea dintre momentele magnetice. Semnul acestei constante caracterizează schimbul magnetic dominant, feromagnetic, sau antiferomagnetic, iar valoarea acestei constante caracterizează mărimea integralei de schimb magnetic.

Pentru materiale magnetice cu un singur ion magnetic, în cazul nostru ionul de Cr, în limitele teoriei de câmp mediu, temperatura Curie-Weiss Θ_{CW} și integrala de schimb J sunt legate prin relația: $\Theta_{CW} = J 2z S(S+1)/3 k_B$ (2.11) unde z este numărul de vecini apropiați [105].

Este bine stabilit, că în regiunea paramagnetică susceptibilitatea magnetică în funcție de temperatură *T* este descrisă de expresia (legea Curie-Weiss):

$$\chi = C_{\rm m}/({\rm T-}\,\Theta_{\rm CW}) \tag{2.12}$$

unde C_m este constanta Curie-Weiss.

Din dependența $(1/\chi(T))$ s-a determinat constanta Curie-Weiss (C_m) atât pentru proba policristalină cât și pentru cea monocristalină. S-a observat că valoare constantei $C_m = 6.8$, pentru proba policristalină, diferă substanțial de valoarea teoretică 8.119 pentru doi ioni de Cr^{3+} și Mn^{2+} , în timp ce valoarea C_m pentru proba monocristalină $C_m = 7.7$ este în bună coconcordanță cu valoarea teoretică. Presupunem că această diferență poate fi datorită devierii stărilor ionilor de Cr și Mn de cele "single-ion". Probabil și regiunea de temperaturi selectată pentru calcule este prea aproape de tranziția în starea cu ordonare magnetică ceea ce nu corespunde cu adevărat stării paramagnetice.

Prin urmare, constanta Curie-Weiss C_m caracterizează contribuția momentelor magnetice ale ionilor de mangan și crom, care sunt aditive, și pentru fiecare ion se determină prin relația:

$$C_{\rm m} = N \,\mu_{\rm B}^2 \,\mathrm{g} \,\mathrm{S}(\mathrm{S}+1)/3 \,\mathrm{k}_{\rm B},$$
 (2.13)

unde *N* este numărul ionilor într-o unitate de volum, k_{B} - constanta lui Bolzmann, iar g - este factorul spectrscopic, care pentru ionul Cr³⁺ este egal cu 1.98, iar pentru ionul de Mn este ~2.

Momentul magnetic efectiv p_{eff} se determină prin expresia

$$p_{\rm eff} = g \left(S(S+1) \right)^{1/2.}$$
 (2.14)

Luând în considerație expresia (2.14), relația (2.13) devine

$$C_{\rm m} = N_A \,\mu_{\rm B}^2 \, p_{\rm eff}^2 / 3 \, k_{\rm B} \tag{2.15}$$

Substituind în (2.13) valorile N_A (constanta Avogadro), μ_B și k_B primim relația

$$C_{\rm m} = 0.125 \ p_{\rm eff}^{\ 2} \tag{2.16}$$

Această relație se folosește pentru calculul contribuției fiecărui ion magnetic în momentul magnetic total. În cazul aplicării câmpului magnetic extern *H* diferența câmpurilor $H_{AB} - H$, care acționează asupra unui spin al ionului din pozițiile *A* (Mn), prin definiție este paralel cu M_A după cum se vede din Figura 2.7, din care se poate determina unghiul de înclinare a spinilor (unghiul φ), și anume:

$$\sin \varphi = \frac{1}{2} \frac{|H_{AB} - H|}{|H_{AA'}|}$$
(2.17)

Valoarea câmpului molecular este introdusă în relația (2.17) de unde rezultă:

$$\sin \varphi = \frac{1}{2} \frac{\left|\frac{18 I_{AB}}{\mu_{\beta}} - H\right|}{\left|\frac{10 I_{AAI}}{\mu_{\beta}}\right|} \Longrightarrow \sin \varphi = \frac{18 I_{AB} - \mu_{\beta} H}{20 I_{AAI}}$$
(2.18)

Utilizând relația (2.18) a fost calculat unghiul φ dintre subrețeaua de mangan și subrețeaua de crom în câmp magnetic zero și în câmp magnetic de 5 T, unde:

a) Pentru H = 0 T $\varphi = 70^{\circ}$ și b) Pentru H = 5 T $\varphi = 51^{\circ}$

În urma acestor calcule s-a găsit, că unghiul φ scade esențial odată cu aplicarea câmpului magnetic, fapt ce încă o dată confirmă rezultatele magnetizării.

În lipsa câmpului magnetic extern relațiile pentru câmpul molecular au următoarea formă:

$$H_{AA'} = \frac{4 I_{AA'MA}}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{2 I_{AA'}M_A}{\mu_{\beta}^2}$$
(2.19)

$$H_{AB} = \frac{12 I_{AB} M_B}{2\mu_\beta^2} = \frac{6 I_{AB} M_B}{\mu_\beta^2}$$
(2.20)

Introducem relațiile pentru câmpul molecular în formula (2.17), de unde rezultă că:

$$\sin \varphi = \frac{1}{2} \frac{\left|\frac{6I_{AB}M_B}{\mu_{\beta}} - H\right|}{\left|\frac{2I_{AA}M_A}{\mu_{\beta}^2}\right|} \Longrightarrow \sin \varphi = \frac{\frac{3}{2}I_{AB}M_B - \frac{1}{4}\mu_{\beta}H}{I_{AA}M_A}$$
(2.21)

În urma introducerii relației $(2.21) \rightarrow (2.6)$ magnetizarea net pe moleculă este:

$$\mu_{net} = 2M_B - M_{A'} * \left(\frac{\frac{3}{2}I_{AB}M_B - \frac{1}{4}\mu_{\beta}H}{I_{AA'}M_A}\right) = > \quad \mu_{net} = 2M_B \left(1 - \frac{3}{4}\frac{I_{AB}}{I_{AA'}}\right) + \frac{1}{4}\frac{\mu_{\beta}^2}{I_{AA'}}H \tag{2.22}$$

Valoarea relației $\frac{1}{4} \frac{\mu_{\beta}^2}{I_{AA'}}$ se determină din datele experimentale prin extrapolarea curbei dependenței de câmp magnetic a magnetizării M(H) spre câmpuri zero (Figura 2.8 și 2.9).

Din relația (2.22) rezultă că curba M(H) pentru configurația triunghiulară este o linie

dreaptă cu o înclinație:

$$\frac{\delta\mu_{net}}{\delta H} = \frac{\mu_{\beta}^2}{4I_{AA'}}$$
(2.23)

Valoarea experimentală a relației (2.22) este:

$$\frac{\delta\mu_{net}}{\delta H} = 1,08 \ 10^{-5} \frac{\mu_{\beta}}{Oe} = \frac{1}{4} \frac{\mu_{\beta}^2}{I_{AA'}} \Longrightarrow I_{AA'} = \frac{\mu_{\beta} * Oe}{4 * 1,08 \ 10^{-5}}$$
(2.24)

unde $\mu_{\beta} = 9,27 * 10^{-24} J/T$ iar $k_{\rm B} = 1.38 * 10^{-23} J/K$.

În urma introduceri valorilor constantelor corespunzătoare în relația (2.24) putem calcula parametrul de interacțiune pentru subrețeaua *A*: $I_{AA'}/k_B = -1.55 \text{ K}$.

Cunoscând valoarea experimentală a magnetizării net ($\mu_{net} = 1.3 \ \mu_{\beta}$ pentru proba monocristalină) putem determina parametrul de interacțiune a rețelei *B* asupra rețelei *A*. Pentru aceasta introducem valorile calculate în relația (2.22), de unde rezultă:

$$1.3 = 2 * 3\left(1 - \frac{3}{4}\frac{I_{AB}}{I_{AA'}}\right) \Longrightarrow I_{AB} = I_{AA'} * \frac{4.7}{4.5} \Longrightarrow \frac{I_{AB}}{k_B} = 1.044 I_{AA'} = -1.62 K$$

Cunoscând valorile parametrilor de interacțiune putem determina valorile câmpurilor moleculare, și anume:

a)
$$H_{AA'} = \frac{4 I_{AA'MA}}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{2*1.55*5\mu_{\beta}}{\mu_{\beta}^2} = 15.6 \text{ K} \text{ si b) } H_{AB} = \frac{12 I_{AB}M_B}{2\mu_{\beta}^2} = \frac{6*1.62*3\mu_{\beta}}{\mu_{\beta}^2} = 29.2 \text{ K}$$

Utilizînd relația dintre temperatură și câmp magnetic (1 K = 1.488 T) primim următoarele valori ale câmpurilor moleculare: $H_{AA'} \approx 23$ T, iar $H_{AB} \approx 43$ T

Utilizând valorile pentru I_{AA} , și I_{AB} determinate anterior, precum și valoarea experimentală a temperaturii Curie-Weiss pentru proba monocristalină ($\Theta_{CW} = +12$ K), putem calcula valoarea parametrului de interacțiune I_{BB} pentru vecinii apropiați Z = 6 utilizând ecuația temperaturii asimptotice Curie-Weiss.

$$k\Theta_{CW} = \frac{16(6C_A C_B I_{AB} + C_A^2 I_{AA'} + 3C_B^2 I_{BB})}{3(C_A + 2C_B)}$$
(2.24)

unde *C* este aceași constantă *C_m* caracterizată prin relația (2.15), iar N_A = 6.022 10⁻²³ part/mol, $\mu_{\beta} = 9.27 \ 10^{-24} \text{ J/T}, \text{ S}_{\text{Mn}} = 5/2, \text{ g} = 2, \text{ k}_{\text{B}} = 1.38 \ 10^{-23} \text{ J/K}.$



Fig. 2.10. Dependența de temperatură a susceptibilității $\chi(T)$ (a) și inversului susceptibilității magnetice $1/\chi(T)$ (b) pentru proba monocristalină a compusului ternar MnCr₂S₄ măsurată în câmp magnetic de 1 T. Linia întreruptă reprezintă extrapolarea curbei $1/\chi(T)$ pe axa temperaturii.



Fig. 2.11. Structura cristalografică și de spin a compusului MnCr₂S₄ la temperaturi joase în faza YK măsurată în câmp magnetic extern mai jos de 10 T. Spinii de Cr (săgețile roșii) aliniați feromagnetic sunt orientați în direcția câmpului magnetic aplicat de-a lungul axei <111>. Spinii de Mn (săgețile verzi) sunt divizați în două subrețele, cu configurația de spini înclinați și momentul rezultant antiparalel momentelor de Cr.

Valorile obținute se introduc în relația (2.10), de unde rezultă că constanta Curie-Weiss pentru doi ioni de Mn este $C_m^{Mn^{2+}} = 4.375 = C_A$, iar pentru trei ioni de Cr este $C_m^{Cr^{3+}} = 1.872 = C_B$.

Pentru a determina valoarea I_{BB} introducem valorile obținute pentru constantele CW în relația (2.24), de unde rezultă:

$$12 = \frac{16(6*4.375*1.872.(-1.62)+4.375^2*(-1.55)+3*1.872^2I_{BB})}{3(4.375+2*1.872)} \Longrightarrow I_{BB} = 5.8 \text{ K}$$

În urma cercetărilor efectuate s-a găsit că parametrul de interacțiune între momentele magnetice de Mn ($I_{AA'}$) și parametrul de interacțiune dintre momentele magnetice ale Mn și Cr (I_{AB}) practic au aceeași valoare și sunt negative, în timp ce valoarea parametrului de interacțiune între momentele magnetice ale Cr este mult mai mare și pozitivă. Această diferență semnificativă dintre parametrii de interacțiune precum și valoarea mică și pozitivă a temperaturii Curie-Weiss sugerează prezența frustrării magnetice de tip "bond" datorită competiției interacțiunilor fero- și antiferomagnetice în compusul ternar MnCr₂S₄ [104].

Pe de altă parte, structura de spini inclinată ar putea apărea alternativ datorită interacțiunilor Dzyaloshinskii-Moriya (DM), care afectează simetria globală rotațională U(1) a gradului de libertate de spin. De notat faptul că datorită simetriei înalte a structurii cubice spinel și aranjamentului specific al subrețelelor de Mn și Cr (vezi Figura 2.11), interacțiunile de schimb DM anizotropice nu joacă un rol semnificativ deoarece fiecare pas de schimb are un pas simetric,

care compensează orice interacțiune DM. Chiar și pentru distorsiunile trigonale ale pozițiilor de Cr, această compensație are loc. Prin urmare, orice influență din partea interacțiunilor DM în compusul $MnCr_2S_4$ poate fi exclusă.

Pentru a evidentia particularitătile interactiunilor de schimb în compusul dat, au fost efectuate cercetările detailate a propagării ultrasunetului în câmpuri magnetice puternice de ordinea câmpurilor moleculare care influențează considerabil interacțiunile dintre ionii magnetici. Este bine cunoscut că măsurătorile proprietăților elastice au o sensibilitate mare (10⁻⁶) la schimbările structurii magnetice, de aceea, pentru confirmarea tranzițiilor magnetice, observate în măsurătorile magnetice (cu sensibilitatea 10⁻³), au fost efectuate măsurători ale proprietăților elastice ale compusului monocristalin MnCr₂S₄ cu structura de tip spinel. Astfel, a fost construită concomitent dependența de temperatură a inversului susceptibilității și a vitezei de propagare a ultrasunetului $\Delta v/v$, măsurate în câmp magnetic zero. După cum s-a menționat anterior, la temperaturi înalte, curba susceptibilității magnetice este caracterizată de legea Curie-Weiss (Figura 2.10(b) și 2.12(a)). În inversul susceptibilității magnetice, tranziția ferimagnetică la temperatura $T_C = 65$ K indică o anomalie clară, în timp ce la $T_{YK} = 5$ K manifestă doar un "kink" (vezi imaginea introdusă în Figura 2.12(a)). S-a observat că mai jos de temperatura camerei odată cu scăderea temperaturii, viteza ultrasunetului $\Delta v/v$ manifestă o rigiditate pronunțată, tipică comportamentului anarmonic convențional (Figura 2.12(a)). La tranziția ferimagnetică, $\Delta v/v$ demonstrează o rigiditate de tip treaptă, urmată de o creștere continuă semnificativă până la 12 K, unde $\Delta v/v$ trece printr-un maxim, după care descrește puternic cu aproape 1% față de tranziția YK la temperaturi joase. Această tranziție apare ca un minim pronunțat și bine definit în $\Delta v/v$ și un maxim ascuțit de tip Λ în atenuarea sunetului $\Delta \alpha$ (Figura 2.12(b)). Schimbările semnificative ale vitezei ultrasunetului la tranziții magnetice și în special la tranziția YK indică importanța cuplajului spin-rețea, observate în comun în magneții frustrați.

De notat că, aceste anomalii, care indică configurația triunghiulară de spini cu o înclinare ușoară a spinilor de mangan la $T_{YK} = 5$ K, este mult mai pronunțată în comparație cu anomaliile observate la tranziția ferimagnetică la $T_C = 65$ K. Această observație va avea un rol foarte important la interpretarea rezultatelor măsurătorilor în câmpuri puternice: Evident, viteza și atenuarea ultrasunetului sunt puternic influențate de schimbările ordonării spinilor de mangan, dar ele nu sunt prea sensibile la apariția ordonării coliniare a cromului. La tranziția ferimagnetică, momentele magnetice ale cromului sunt aliniate, dar componentele transversale ale spinilor de mangan rămân paramagnetice. Componentele *xy* ale spinului se ordonează la tranziția YK, manifestând efecte remarcabile concomitent în viteza și atenuarea ultrasunetului (Figura 2.12(b)). Interacțiunea de superschimb Mn-Cr joacă un rol cheie, făcând ultrasunetul sensibil la structura de spin a subrețelei de Mn prin intermediul schimbului de stricțiune. Undele sonore modulează distanța Mn-Cr și interacțiunea de schimb corespunzătoare, care rezultă întrun așa numit cuplaj magnetoelectric doi-ioni, care este responsabil pentru caracteristicele observate în ultrasunet.

Figura 2.13 prezintă magnetizarea măsurată în câmp magnetic de impuls, până la 60 T, aplicat de-a lungul axei <111> și la temperaturi între 1.5 și 28 K. Pentru a documenta coincidența câmpurilor critice, determinate prin măsurătorile magnetizării, cu rezultatele proprietăților elastice, în Figura 2.13(a), a fost construită curba magnetizării împreună cu dependența de câmp a schimbării relative a vitezei ultrasunetului $\Delta v/v$ la temperatura 1.5 K. În cele mai slabe câmpuri, magnetizarea M(H) demonstrează un salt inițial datorită suprimării domenilor magnetice, urmat de o creștere liniară până la 11 T. Această regiune corespunde regimului de structură triunghiulară YK: Momentele magnetice ale cromului sunt aliniate în direcția câmpului magnetic aplicat, în timp ce spinii de mangan sunt cuplați antiferomagnetic cu o înclinație de spin finită, formând o configurație antiferomagnetică cu spinii de crom (vezi Figura 2.11).

Creșterea magnetizării care are loc odată cu creșterea câmpului prezintă o dovadă că unghiul dintre spinii de Mn se deschid continuu. La 11 T, M(H) își schimbă semnificativ înclinația și manifestă o creștere continuă până la 25 T. În cercetările anterioare ale magnetizării până la 35 T [106], acest regim de câmp a fost descris ca o structură înclinată [107] sau ca o aranjare tri-dimensională a spinilor [108]. Între 25 și 50 T, magnetizarea manifestă un platou neobișnuit de rigid având o valoare de 6 μ_B . În această regiune de platou, magnetizarea este determinată de momentele de crom complet polarizate în direcția câmpului aplicat fără nici o contribuție a spinilor de Mn. În câmpuri mai sus de 50 T, câmpul extern depășește interacțiunea de schimb AFM Cr-Mn, iar spinii de Mn se rotesc în direcția câmpului extern, iar magnetizarea creștere în continuare spre cele mai înalte câmpuri aplicate [109].

În Figura 2.13(a), câmpurile critice, care indică tranzițiile ulterioare în faze magnetice la 11, 25 și respectiv 50 T, sunt marcate ca anomaliile 1, 2 și 3. După cum s-a documentat în Figura 2.13(a), creșterea unghiului între spinii de Mn, ce corespunde structurii de spin triunghiulare, și are o influență minoră asupra proprietăților elastice.

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 magnetostructurală 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 MnCr₂S₄ este stabilizat de distorsiunile structurale.

Figura 2.13(b) prezintă datele experimentale ale magnetizării în câmpuri puternice la creșterea temperaturii de la 7.2 la 28 K. Întrucât câmpul magnetic critic al anomaliei 1, caracterizat de tranziția din structura de spini YK într-o fază intermediară, ramâne neschimbat, tranzițiile în câmpurile critice ale anomaliilor 2 și 3 manifestă schimbări esențiale (vezi liniile punctate în Figura 2.13(b)). Cu creșterea temperaturii, are loc creșterea lățimii a celor trei anomalii, iar la 28 K, magnetizarea arată o creștere aproape continuă ce seamănă foarte mult cu comportamentul paramagnetic.



Fig. 2.12. Dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului și a inversului susceptibilității magnetice pentru proba monocristalină MnCr₂S₄. (A) Schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului corespunzătoare modului acustic longitudinal, care se propagă de-a lungul axei <111> în câmp magnetic zero (scara din stânga). Susceptibilitatea a fost măsurată în câmp magnetic de 1 T (scara din dreapta). Linia întreruptă corespunde legii Curie-Weiss la temperaturi înalte. Imaginea inclusă: inversul susceptilității în funcție de temperatură mai jos de 18 K. (B) Schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului (scara din stânga) și atenuarea ultrasunetului (scara din dreapta) mai jos de 20 K. Săgeata verticală indică temperatura de tranziție T_{YK} .



Fig. 2.13. Dependența de câmp a magnetizării și a vitezei ultrasunetului în proba monocristalină
MnCr₂S₄. (a) Magnetizarea (scara din stânga), și schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului (b)
Magnetizarea pentru diferite temperaturi de la 7.2 la 28 K.

Figura 2.14(a) prezintă schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului $\Delta v/v$, iar Figura 2.14(b) demonstrează atenuarea ultrasunetului $\Delta \alpha$ în funcție de câmp magnetic aplicat de-a lungul axei <111> pentru diferite temperaturi de la 1.5 la 16.5 K. Comportamentul $\Delta v/v$ observat la temperatura de 1.5 K a fost analizat anterior. Aici, ar fi necesar de adăugat că o analiză mai detailată 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 slabe. Acest dezacord dintre măsurătorile în câmpuri statice și de impuls probabil rezultă din efectele magnetocalorice [110]. 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 anomaliei 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 2.14(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 2.14(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 slabe și respectiv mai mari.

În regiunea platoului, în special la temperaturi T > 6.2 K, atenuarea descrește lent de la marginea câmpurilor mici și a câmpurilor mari, respectiv spre câmpuri mai puternice și mai slabe, având o formă de șa. Totuși, la aproximativ 40 T, apare o suprimare puternică a atenuării, care rezultă în valori foarte reduse, aproape independente de temperatură. Aceasta indică că în acest interval de câmpuri magnetice, undele sonore propagă prin cristal cu împrăștiere minimă. În Figura 2.14(b), acest lucru este documentat la 6.2, 11 și respectiv 16.5 K. La T = 8.8 K, acest comportament caracteristic atenuării, cu o suprimare de tip "gap" în apropiere de 40 T, este accentuat în imaginea inclusă în Figura 2.14. La acest câmp critic, interacțiunea de schimb AFM Cr-Mn este complet compensată de câmpul magnetic extern, iar ionii de Mn (în pozițiile A) se află în câmp magnetic efectiv zero. Aici, structura de spini a ionilor de mangan este determinată doar de interacțiunea de schimb Mn-Mn, care este puternic frustrată [111,112].

Pornind de la acest regim fără disipare, atenuarea crește aproape exponențial spre câmpuri magnetice mai joase (μ_0 H < 40 T) și respectiv spre câmpuri mai mari (μ_0 H > 40 T). Acest interval îngust de câmpuri relativ la câmpul magnetic efectiv zero, unde ultrasunetul longitudinal poate fi propagat aproape fără împrăștiere, poate manifesta structuri de spini foarte complexe [113] spre exemplu de tip "spin-liquid" [112] caracteristice pentru pozițiile *A* ale compușilor de tip spinel.

După cum se poate observa din Figura 2.13, câmpul magnetic de 60 T nu este suficient

pentru polarizarea completă a compusului $MnCr_2S_4$. De aceea, pentru a determina structura magnetică și pentru a construi diagrama de fază completă a acetui compus, au fost efectuate măsurătorile magnetizării în câmpuri magnetice de impuls până la 120 T, utilizând tehnica "single-coil" [114,115]. În Figura 2.15(a) este prezentată magnetizarea măsurată la 4.7 și 14 K în câmp magnetic de impuls de 120 T, iar în Figura 2.15(b) derivata acestor curbe de magnetizare. În urma analizei acestor dependențe au fost identificate două tranziții de fază noi, notate ca anomalia 6 și 7, suplimentare celor trei observate în câmpuri de până la 60 T (anomalia 1, 2, 3 din Figura 2.13).



Fig. 2.14. Dependența de câmp a vitezei și atenuării ultrasunetului în proba monocristalină MnCr₂S₄.

(a) Schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului pentru modulul acustic longitudinal propagat de-a lungul axei <111> în funcție de câmp magnetic. Câmpul magnetic a fost aplicat paralel direcției de propagare a ultrasunetului k și polarizării ultrasunetului u. (b) Schimbarea atenuării ultrasunetului în funcție de câmp magnetic la diferite temperaturi. Imaginea inclusă evidențiază comportamentul neobișnuit al atenuării la 8.8 K.

S-a găsit că faza supersolidă, care se manifestă în câmpuri mai mari de 60 T, este o fază intermediară dintre faza solidă și faza superfluidă. Ultima este caracterizată de apariția unui platou în caracteristica dM/dH între treptele 6 și 7. Cu creșterea de mai departe a câmpului magnetic extern, anomalia 7 indică tranziția într-o fază complet polarizată unde spinii de crom și mangan sunt aliniați paralel, generând un moment magnetic de ordonare de ~ 11 µ_B. De notat că, conform modelului cuantic gaz-rețea, anomalia 7 corespunde fazei lichide.

Odată cu creșterea temperaturii, la 7 K, pozițiile câmpurilor critice a tuturor anomaliilor se schimbă nesemnificativ, în timp ce înclinația magnetizării în regiunea de mijloc al platoului deja deviază de zero. La temperatura de 14 K granițele dintre faze se extind puternic. Se pare că la temperaturi înalte fazele supersolide dispar iar cu creșterea sau scăderea câmpurilor magnetice fazele solide se transformă într-o structură de tip superfluid.

Imaginea inclusă în Figura 2.15(a) prezintă magnetostricțiunea măsurată în compusul MnCr₂S₄ la temperatura de 2.7 și 7.6 K, temperaturi din imediata apropiere a tranziției YK. La temperatura de 2.7 K și în câmpuri de aproximativ 10 T, s-a găsit o schimbare a înclinației curbei respective, care indică la tranziția din starea YK superfluidă în faza supersolidă. Interesant este faptul că în regiunea de platou a magnetizării magnetostricțiunea este zero, indicând o fază cristalografică stabilă cu volum constant. Acest regim corespunde alinierii antiferomagnetice a spinilor de Mn și respectiv aranjarea coliniară a spinilor de Cr. Mai mult ca atât, în urma concluziilor din rezultatele propagării undelor sonore fără împrăștiere, în apropiere de 40 T acești spini sunt decuplați complet de spinii de crom, ceea ce sugerează că sistemul de spinii ai manganului este slab legat cu rețeaua cristalină. În combinație cu ordonarea FM ideală a momentelor de Cr, aceasta poate explica absența orcăror efecte magnetostructurale. La 7.6 K înclinația ușoară a magnetostricțiunii corelează bine cu comportamentul magnetizării la temperaturi finite în regimul de platou. Se pare că în acest regim spinii de Mn încep să interacționeze cu rețeaua prin intermediul momentelor de Cr [109].

Prin urmare, în baza rezultatelor experimentale, prezentate în Figurile 2.13, 2.14, 2.15 și a rezultatelor magnetocalorice, care nu sunt prezentate în această lucrare și în Ref [116], a fost construită diagrama de fază (H,T) extinsă în câmpuri magnetice externe de până la 120 T (vezi Figura 2.16).

În câmpuri magnetice zero și mai jos de tranziția ferimagnetică, momentele cromului sunt aliniate de-a lungul câmpului extern. Totuși, componentele longitudinale ale spinilor de mangan sunt cuplate antiferomagnetic cu componentele transversale încă dezordonate. La temperaturi joase (T < 5 K) și câmpuri joase (μ_0 H < 11.5 T), structura de spini YK triunghiulară este configurația de spini general acceptată [105,110] și 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 [107,117]. Totuși, absența oricărei anizotropii magnetice substanțiale confirmă faptul că momentele 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, admițând 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 2.16). În această configurație, momentele longitudinale și transversale ale manganului arată ordonare AFM, cu momentele net ale manganului încă aliniate antiparalel spinilor de crom.



Fig. 2.15. Magnetizarea (a) și derivata magnetizării (b) pentru compusul $MnCr_2S_4$ măsurate în funcție de câmp magnetic aplicat de-a lungul axei <110>. Sunt prezentate rezultatele pentru temperaturile de 4, 7, și 14 K. În (b) derivata magnetizării (*dM*) la 14 K este prezentată în scară originală, iar pentru curbele de 4 și 7 K sunt deplasate cu o constantă de 0.1 fiecare. Anomaliile de tip treaptă corespund schimbării pantei de magnetizare și sunt numerotate cu 1, 2, 3, 6 și 7.

În regiunea de platou de la 25 la 50 T, momentele cromului sunt complet polarizate și aranjate feromagnetic, fără contribuție a spinilor de mangan asupra componentei longitudinale a magnetizării. În acest regim, momentele manganului stabilesc o ordonare AFM ideală fără nici o înclinare între subretelele de Mn. De notat că unica cale posibilă de a transforma structura de spini YK, fără niciun salt în magnetizare (după cum a fost observat experimental), într-o structură cu configurația spinilor de Mn strict AFM în regim de platou (unde spinii sunt aranjați paralel câmpului), este de a presupune rotația treptată a unei subrețelele de Mn în raport cu câmpul. În ceea ce privește platoul de magnetizare, este necesar de menționat că la temperaturi ridicate, se observă o creștere ușoară a magnetizării (vezi Figura 2.13 la T > 5 K). Această creștere a magnetizării rezultă din excitațiile termale 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 modului acustic la aproximativ 40 T (liniile punctate în Fig. 2.14(a)) și însoțită de o suprimare a atenuării ultrasunetului de tip "gap", după cum este arătat în imaginea inclusă în Figura 2.14. Acest regim nu apare în magnetizare (Figura 2.13). Prin urmare, s-a ajuns la concluzia că structura de spini a manganului trebuie să fie în continuare AFM. Totuși, se pune întrebarea, care aranjare de spini permite propagarea fără împrăștiere a ultrasunetului? Este evident, că la 40 T, propagarea undelor sonore nu este perturbată de sistemul de spini al manganului. După cum a fost documentat mai sus, subsistemul ionilor de mangan se cuplează prin interacțiunea de schimb Cr-Mn la viteza și atenuarea ultrasunetului. Presupunem 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 lărgește 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 [104,118].

În primul rând, este important de notat că în diagrama de faza *H-T* completă din Figura 2.16(a) spinii de crom manifestă ordonare feromagnetică și sunt complet aliniați într-un câmp

magnetic mai mare de 0.3 T. Prin urmare, dependențele de câmp ale magnetizării, vitezei și a atenuării ultrasunetului sunt determinate doar de aranjamentul spinilor de mangan. De notat că ultimele două proprietăți se cuplează la sistemul spinilor de mangan prin interacțiunea de schimb Mn-Cr. În câmpuri efective de la -40 T la 20 T diagramă de faza poate fi interpretată ca în cazul unui spinel pur format din pozițiile A. Secvența structurii de spini a manganului în compusul MnCr₂S₄ poate fi descrisă în analogie cu sistemul cuantic de spini prin modelul bozonic gazrețea [82,118]. Sa ținut cont de faptul că Hamiltonianul de spini al MnCr₂S₄, discutat anterior în literatură, nu conține termeni de anizotropie, care la prima vedere, ar trebui să fie esențiali pentru a elabora analogia. Totuși, în afară de termenii de schimb Heisemberg Mn-Mn, Mn-Cr, Cr-Cr, Hamiltonianul conține schimbul biquadratic, care indică spre importanța cuplajului spin-rețea [107]. În lucrarea lui Penc et al. [119] 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 chiar cazul pentru compusul MnCr₂S₄, unde are loc competiția puternică a interacțiunilor de schimb AFM și FM, care duc la frustrații de tip "bond" împreună cu cuplajul puternic spin-rețea evidențiat prin experimentele cu ultrasunet actuale. Corespunderea marcantă de diagrama de fază arătată în Figura 2.16(a) cu prezicerile teoretice (Figura 2.16(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 [116]. Utilizarea concomitentă a acestei analogii cu modelele cuantice gaz-rețea, presupune că regiunea de platou cu ordonare magnetică pur AFM corespunde fazei solide, caracterizate de ordonarea diagonală la distanțe mari (DLRO), în timp ce faza YK cu spinii de mangan înclinați reprezintă starea superfluidă. În faza superfluidă, componenta transversală a magnetizării Mn este ordonată antiferomagnetic, ceea ce corespunde ordonării la distanțe mari off-diagonale (ODLRO), în timp ce componenta longitudinală este feromagnetică, fapt care înseamnă absența DLRO.

Reieşind din considerentele de simetrie, faza paramagnetică și starea feromagnetică câmppolarizată se asociază cu starea lichidă fără nici un fel de DLRO sau 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 continui, dintre faza cristalină și cea superfluidă 3, sunt interzise de simetrie. Presupunem că aceste faze intermediare apar în compusul MnCr₂S₄ 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. După părerea noastră și conform modelului propus de Penc *et al*, [119], 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.



Fig. 2.16. Diagrama de fază (H,T) pentru compusul spinel MnCr₂S₄.

a) Limitele fazelor indicate de anomaliile 1, 2, şi 3 sunt colectate dintr-o serie de experimente utilizând magnetizarea, propagarea ultrasunetului, efectele de magnetostricţune şi magnetocalorice măsurate în câmp magnetic de impuls până la 120 T. Linia punctată din mijlocul diagramei, care corespunde anomaliei indicate cu numărul 4, corespunde maximului temperaturii (entropie minimă) determinată din experimentele magnetocalorice. Liniile întrerupte din regiunea platoului de magnetizare include regimul de propagare a sunetului cu împrăștiere redusă. Datele ce corespund anomaliei 5 au fost obținute prin măsurătorile magnetizării și propagării ultrasunetului în câmpuri statice. Anomaliile 6 și 7 au fost determinate din experimentele magnetizării în câmpuri ultraînalte. Spinii de crom (săgețile orange) permanent sunt aliniați FM cu câmpul extern. Spinii de Mn (două săgeți verzi care corespund la două subsisteme a rețelei de diamant) demonstrează o ordonare complexă, puternic dependentă de câmp. b) Diagrama de fază a ordonării spinilor de mangan, determinate experimental, care se încadrează în modelul cuantic gaz-rețea cu fazele corespunzătoare: solid, supersolid, superfluid și lichid. Diagrama de fază este complet simetrică în jurul câmpului de compensare de ~40 T.

În câmpuri mai mari de 60 T diagrama (*H*-*T*) a compusului spinel MnCr₂S₄ 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 *B*. Acest câmp de compensare corespunde unui câmp efectiv zero al spinilor de mangan, care are valorili pozitive (+ H_{eff}) odată cu creșterea câmpului magnetic extern și valori negative (- H_{eff}) cu scăderea câmpului aplicat. La temperaturi joase, platoul de magnetizare, care se extinde în jurul acestui câmp efectiv, semnalează ordonarea feromagnetică a spinilor de crom și antiferomagnetică a spinilor de mangan, ambii aliniați paralel direcției câmpului aplicat.

Ordonarea longitudinală AFM a momentelor 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 stare numită starea 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 mari corespunde structurii YK "inverse". Această stare se manifestă între limitele fazei 1 și 6. În Figura 2.16 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. După cum nu este posibil de a crește câmpul negativ, regimul respectiv nu poate apărea în partea negativă a câmpului efectiv la temperaturi joase.

De menționat că, la temperaturi înalte, aranjarea antiparalelă a tuturor spinilor de Mn referitor la spinii de Cr se realizează ca configurație cu cea mai mică entropie. Liniile punctate din Figura 2.16 indică regimul unde atenuarea ultrasunetului devine minimă (vezi Figura 2.14(b)).

După cum s-a menționat anterior, în acest regim, localizat în imediata apropiere a câmpului de compensare de 40 T, în compusul MnCr₂S₄ propagarea sunetului practic fără împrăștiere. Acest rezultat poate fi interpretat ca un regim de câmp, unde datorită efectelor puternice de frustrație a spinilor din poziții tetraedrice *A*, spinii de mangan manifestă o fază de tip spinlichidă, dar desigur sunt complet decuplați de spinii de crom și de rețea. Cu creșterea câmpului efectiv ($\pm H_{eff}$), spinii de Mn manifestă o ordonare AFM complexă, similar stării descoperite recent în compusul spinel MnSc₂S₄ [120]. Rezultate obținute în urma cercetării proprietăților magnetice și elastice ale compusului de tip spinel $MnCr_2S_4$ au fost folosite pentru ilustrarea schematică a stării supersolide, care apare în compusul spinel $MnCr_2S_4$ în regiunea cu ordonare triunghiulară de tip YK. În Figura 2.17 este propusă o metodă grafică de descriere a stării supersolide. Astfel, reeșind din definiția termenului de "supersolid" - care presupune coexistența ordonării spațiale și a proprietăților superfluide și avănd o analogie cu modelul cuantic gaz-rețea, putem spune că: Starea cuantică supersolidă probabil se realizează în compusul $MnCr_2S_4$, la temperaturi joase, printr-o ordonăre complexă a spinilor a două subrețele de mangan cu formarea ulterioară a uni unghi de ~70° între ei în câmp zero.



Fig. 2.17. Ilustrarea stării supersolide în compusul spinel MnCr₂S₄.

Pozițiile octaedrice sunt ocupate de ionii de Cr (ionii de culoare verde), în pozițiile tetraedrice se află ionii de Mn (ionii de culoare albastră), iar ionii de sulf (culoare orange) formează împachetarea cubică compactă conform structurii spinel normale. Spinii ionilor de Cr sunt orientați paralel câmpului magnetic aplicat de-a lungul axei <111>.

2.2.2. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului ternar HgCr₂S₄

Cercetările intensive din ultimii ani, asupra compuşilor cu structura de tip spinel, au evidențiat că frustrațiile magnetice generează stări magnetice exotice şi fenomene cooperative neobișnuite. După cum am văzut mai sus, compuşii spineli cu formula generală ACr_2S_4 pretind a fi candidații ideali pentru cercetarea efectelor de frustrație. În continuare vor fi prezentate cercetările efectuate asupra compusului spinel HgCr₂S₄ cu frustrații de tip "bond".

În Figura 2.18 este prezentată susceptibilitatea magnetică în funcție de temperatură, măsurată în câmp magnetic de 10^{-2} T pentru proba monocristalină HgCr₂S₄. S-a observat că odată cu scăderea temperaturii sub 60 K susceptibilitatea crește semnificativ, ceea ce indică apariția corelațiilor feromagnetice. La temperatura ~30 K susceptibilitatea manifestă un maxim, după care descrește esențial odată cu scăderea ulterioară a temperaturii. Comportamentul observat indică foarte clar că necătând la prezența corelațiilor feromagnetice puternice starea magnetică de bază a acestui compus este antiferomagnetică. Din derivata susceptibilității a fost calculată temperatura de ordonare AFM, temperatura Nèel $T_N = 23$ K. Este necesar de notat că valoarea temperaturii Nèel, calculată din datele experimentale, este în bună concordanță cu valoarea $T_N = 22.5$ K stabilită prin cercetările efectuate cu ajutorul difracției cu neutroni [121].

Dependența de câmp magnetic a magnetizării M(H) compusului ternar HgCr₂S₄, măsurată la temperatura de 2 K este prezentată în Figura 2.19. S-a observat că în câmpuri mai slabe de 1 T magnetizarea crește neliniar odată cu creșterea câmpului magnetic. Deoarece starea magnetică de bază a acestui compus este antiferomagnetică cu aranjarea spinilor de tip spirală, comportamentul magnetizării observat în câmpuri mici poate fi explicat ca rezultat al micșorării unghilui spiralei, ceea ce duce la creșterea magnetizării. Observăm că magnetizarea în câmpuri mari ajunge la saturație la o valoare de 5.83 μ_B , ceea ce este foarte aproape de valoarea teoretică de 6 μ_B pentru doi ioni de Cr³⁺ în starea $3d^3$ [122].

În Figura 2.20 sunt prezentate datele măsurătorilor susceptibilității magnetice $\chi(T)$ (a) și inversului susceptibilității magnetice $1/\chi(T)$ (b) în funcție de temperatură pentru proba monocristalină HgCr₂S₄, măsurată în câmp magnetic de 1 T. Din comportamentul susceptibilității magnetice reiese că schimbările în funcție de temperatură sunt liniare în regiunea 2 K – 50 K, iar apoi $\chi(T)$ scade brusc odată cu creșterea ulterioară a temperaturii. Așa tip de dependență diferă substanțial de ceia ce se observă în compușii pur feromagnetici [118] și indică contribuția esențială a interacțiunilor AFM.

Astfel, din analiza datelor inversului susceptibilității magnetice pentru compusul HgCr₂S₄ la temperaturi înalte (300 – 400 K), care corespunde stării paramagnetice, s-a calculat momentul magnetic efectiv p_{eff} = 3.78 µ_B, care este foarte aproape de valoarea teoretică de 3.87 µ_B pentru ionii de Cr³⁺, ceea ce indică perfecțiunea înaltă a cristalelor obținute. Din aceiași fitare s-a calculat și valoarea temperaturii Curie-Weiss: Θ_{CW} = + 144 K, care la rândul său indică dominarea interacțiunilor de schimb feromagnetice la temperaturi înalte.

De menționat că, rezultatele cercetării proprietăților magnetice ale compusului spinel HgCr₂S₄, expuse mai sus, sunt în bună concordantă cu rezultatele prezentate în lucrarea lui V. Tsurkan *et al.* [123]. Prin urmare, repetarea măsurătorilor magnetice a fost indispensabilă pentru

caracterizarea proprietăților magneto-elastice ale probelor monocristaline $HgCr_2S_4$, măsurate într-un interval de temperaturi de la 2 la 300 K și în câmpuri magnetice statice de până la 14 T.

În Figura 2.21 este prezentată dependența de temperatură a schimbării relative a vitezei ultrasunetului, $\Delta v/v$, (a) și atenuarea ultrasunetului, $\Delta \alpha$, (b), pentru proba monocristalină HgCr₂S₄, măsurată în diferite câmpuri magnetice aplicate de-a lungul axei <111>. 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 magnetoelastic puternic, care are loc în acest compus. Tranzitia în starea AFM cu ordonare la distante mari este însotită de o anomalie ce se manifestă printr-un maxim ascuțit în atenuarea ultrasunetului α (vezi Figura 2.21(b)). 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 α , 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.



Fig. 2.18. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru proba monocristalină $HgCr_2S_4$ măsurată în câmp magnetic de 10^{-2} T.



Fig. 2.19. Dependența de câmp magnetic a magnetizării M(H) probei monocristaline HgCr₂S₄ măsurate la temperatura de 2 K. Linia întreruptă reprezintă extrapolarea pe axa magnetizării în scopul determinării valorii M_S .



Fig. 2.20. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice $\chi(T)$ (a) și inversului susceptibilității magnetice $l/\chi(T)$ (b) pentru proba monocristalină HgCr₂S₄, măsurată în câmp magnetic de 1 T. Linia întreruptă reprezintă extrapolarea curbei $1/\chi(T)$ pe axa temperaturii.



Fig. 2.21. Dependența de temperatură a schimbării relative a vitezei ultrasunetului, $\Delta v/v$ (a), și atenuării ultrasunetului, α (b), pentru proba monocristalină a compusului ternar HgCr₂S₄, măsurată în diferite câmpuri magnetice aplicate de-a lungul axei <111>. Săgeata verticală indică tranziția de fază magnetică la T_N în câmp zero și anomalia la T_{max} .

În Figura 2.22 este arătată dependența de temperatură a magnetizării și derivata acesteia, măsurate în diferite câmpuri magnetice. După cum a fost menționat mai sus, pentru cele mai slabe câmpuri (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 în starea 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. În afară de anomalia de la T_N , în dependența magnetizării se observă o altă anomalie la temperaturi înalte, asemăntoare celei pentru ultrasunet [124]. Aceasta corespunde unui minim în derivata magnetizării la T_{min} , care se deplasează spre temperaturi mai mari odată cu creșterea câmpului. S-a presupus că la T_{min} are loc un echilibru al interacțiunilor feromagnetice și antiferomagnetice. Creșterea temperaturii T_{min} care are loc odată cu creșterea câmpului magnetic poate fi explicată prin creșterea corelațiilor FM. De asemeea, trebuie de menționat că creșterea considerabilă a magnetizării, observată în HgCr₂S₄, la aplicarea câmpului magnetic moderat, este unică pentru compușii spinel, care au la bază sulfid de crom. Pentru a înțelege evoluția de mai departe a stării AFM în câmpuri magnetice a fost studiată dependența de câmp magnetic a ultrasunetului și magnetizării.



Fig. 2.22. Dependența de temperatură a magnetizătii *M* (a) și a derivatei magnetizării *dM*(b) pentru proba monocristalină HgCr₂S₄, măsurată în diferite câmpuri magnetice aplicate de-a lungul axei <111>. Săgeata verticală indică tranziția de fază magnetică la *T_N* în câmp zero și anomalia la *T_{min}*. Linia întreruptă este pentru ghidare.

Schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului, măsurată la diferite temperaturi în câmp static, este arătată în Figura 2.23. Sunt prezentate datele prentru creșterea și descreșterea câmpurilor. La temperatura de 2 K modulul acustic arată o scădere inițială odată cu creșterea câmpurilor magnetice. Într-un câmp de 0.6 T, $\Delta v/v$ atinge un minim urmat de o creștere a curbei de ultrasunet cu creșterea de mai departe a câmpului magnetic. Această anomalie (minimumul din $\Delta v/v$) manifestă o histereză pronunțată pentru curba de creștere și scădere a câmpului, care probabil indică transformările ireversibile a structurii elicoidale cu câmpul magnetic. În regiunea fazei ordonate această anomalie arată o deplasare puternică spre câmpuri mici și dispare total la temperaturi mai sus de 23 K. Aici, atenuarea ultrasunetului manifestă un maxim care corelează foarte bine cu anomalia observată în viteză și are o evoluție similară cu temperatura.



Fig. 2.23. Schimbarea relativă a vitezei (a) și atenuării ultrasunetului (b) în funcție de câmp magnetic măsurate la diferite temperaturi în compusul HgCr₂S₄. Frecvența ultrasunetului a fost setată la 48.4 MHz.

În Figura 2.24 este prezentată dependența de câmp a magnetizării și a derivatei acesteia pentru diferite temperaturi. La temperatura de 2 K, curba magnetizării M(H) este neliniară, demonstrând o înclinație maximală în intervalul de la 0.3 la 0.5 T. Cu creșterea temperaturii până la 20 K, înclinarea inițială a curbei M(H) crește, iar mai sus de 25 K iarăși descrește (vezi Figura 2.24(a)). Totuși, chiar la temperatura de 40 K, curba M(H) își menține comportamentul neliniar, după cum se așteptă pentru starea feromagnetică indusă.



Fig. 2.24. Magnetizarea (a) și derivata magnetizării (b) în dependență de câmp magnetic pentru compusul monocristalin HgCr₂S₄. Câmpul magnetic este aplicat de-a lungul axei <111>.

Anomaliile observate în dependențele de temperatură și câmp magnetic ale proprietăților acustice și ale magnetizării documentează tranzițiile de fază, care sunt reprezentate în diagrama de fază *H-T* din Figura 2.25. La temperaturi mai joase 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 [125]. În câmpuri mai mari de 1 T starea AFM este complet suprimată și se formează o starea feromagnetică indusă (FMI). Mai sus de 40 K, anomaliile pronunțate care se observă în viteza și atenuarea ultrasunetului, iar în magnetizare indică o fază la temperaturi înalte care separă starea FM indusă și starea magnetică dezordonată FM 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 ~ 250 K, așa cum se poate deduce din abaterea susceptibilității magnetice de la legea Curie-Weiss [130]. Între 23 și 40 K o regiune îngustă (colorată în gri) marchează faza antiferomagnetică cu ordonare la distanțe mici.



Fig. 2.25. Diagrama de fază *H-T* a compusului spinel HgCr₂S₄. Săgeata verticală arată tranziția în starea AFM ordonată la distanțe mari. IFM indică starea FM indusă; FMC este starea în care domină corelațiile feromagnetice la interval scurt; AFMC este regimul cu corelații antiferomagnetice dominante. Linia solidă este pentru ghidare.

2.2.3. Proprietățile magnetice și elastice ale compusului CoCr₂S₄

Un alt compus atractiv din punct de vederea a cercetărilor, din aceeași clasă de materiale, este compusul ternar $CoCr_2S_4$. Ca și în cazurile precedente măsurătorile proprietăților magnetice și elastice ale compusului $CoCr_2S_4$ au fost efectuate pe probe monocristaline într-un interval larg de temperaturi și câmpuri magnetice. Deasemenea, se face o comparație a rezultatelor obținute în urma cercetării proprietăților magnetoelastice ale compusului $CoCr_2S_4$ cu datele observate pentru compusul spinel multiferoic $CoCr_2O_4$ prezentate în lucrarea [126].

În Figura 2.26 este prezentată magnetizarea compusului CoCr_2S_4 , măsurată la temperatura de 2 K în funcție de câmp magnetic M = f(H) aplicat de-a lungul axei <111>. În regiunea
câmpurilor mici (0 – 0.5 T) s-a observat o creștere bruscă a magnetizării, care ajunge la saturație în regiunea câmpului H = 0.8 T cu o valoare a momentului magnetic la saturație $M_S = 2.79$ µ_B. Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu valoarea magnetizării de 2.4 – 2.7 µ_B pe unitate de formulă de 3.3 – 3.6 µ_B pentru ionul Co²⁺ care este antipaparalel cu momentul de aproximativ 6 µ_B ale ionilor de Cr³⁺ [127].

Dependența de temperatură a magnetizării M(T), măsurată după răcire în câmp magnetic (FC) de 5 * 10⁻³ T aplicat în direcția <111> și după răcire în câmp zero (ZFC) este prezentată în Figura 2.27. Din această dependență a fost observată o creștere bruscă a susceptibilității la temperatura 220 K urmată de o despicare a curbelor FC - ZFC. S-a constatat că această temperatură corespunde temperaturii de tranziție în starea cu ordonare ferimagnetică [128]. De menționat, că valoarea temperaturii de tranziție din starea paramagnetică în stare ferimagnetică pentru probele monocristaline cercetate în lucrarea dată este în bună concordantă cu rezultate precedente prezentate în literatură [127,128]. Diferența observată dintre curbele FC si ZFC poate fi atribuită anizotropiei magnetocristaline prezentă în compusul CoCr₂S₄ datorită cuplajului spinorbital al ionilor Co²⁺. Pentru experimentele cu ultrasunet au fost poleite două suprafete opuse (111) ale cristalului. Grosimea probei de-a lungul axei <111> a fost de 1.28 mm. Proprietățile elastice au fost studiate prin măsurătorile vitezei și atenuării undelor longitudinale cu vectorul de undă k și polarizarea u paralele axei <111>, care pentru rețeaua cristalină cubică corespunde constantei elastice $c_{\rm L} = (c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44})/3$. A fost utilizată o tehnică de detecție sensibilă la tranziții de fază bazată pe metoda puls-ecou (vezi Anexa 1). Viteza ultrasunetului v(k,u) este legată de modulul elastic prin $c_{ii} = \rho [v(k, u)]^2$, unde ρ este densitatea de masă a cristalului iar $\Delta v/v$ = $[v(T, H) - v_0]/v_0$, cu viteza sunetului v_0 la valoarea inițială a parametrilor externi T și H. De notat că c_L este un mod acustic pur care include toate trei constante ale rețelei cristaline cubice.

Pentru generarea și detectarea undelor acustice longitudinale au fost utilizate pelicule de polivinil florid (PVDF) cu bandă largă. Câmpul magnetic a fost aplicat de-a lungul axei <111>. Măsurătorile în câmpuri magnetice statice până la 6 T au fost efectuate la temperaturi între 1.5 și 300 K. Utilizând criostatul H⁴ amplasat într-un magnet supraconductor de 20 T sau într-un magnet de impuls de 65 T cu durata totală a impulsului de ~ 150 ms a fost posibil de atins temperaturi mai jos de 1.5 K.

Figura 2.28 reprezintă dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului pentru modul acustic c_L în compusul monocristalin CoCr₂S₄, măsurate în lipsa câmpului magnetic. Datorită contribuțiilor anarmonice obișnuite, această probă manifestă o creștere a vitezei ultrasunetului cu scăderea temperaturii. Panta de înclinare a vitezei ultrasunetului manifestă o schimbare la temperatura T_N cu creșteera rigidități în starea magnetică ordonată. Aceste caracteristici reprezintă manifestații clare ale interacțiunilor magnetoelastice în compusul CoCr_2S_4 . Câmpurile magnetice moderate contribuie la deplasarea temperaturii T_N spre temperaturi mai înalte, ceea ce duce la lărgirea limitelor corespunzătoare ale anomaliei vitezei ultrasunetului (vezi Figura 2.29). De menționat, că la temperatura de 28 K, unde a fost sugerată o schimbare a structurii magnetice, ordonarea polară și o distorsiune izostructurală [129], nu a fost detectată nici o anomalie acustică. Acest lucru se complică, din moment ce proprietățile acustice într-o varietate de compuși spinel sunt foarte sensibile la tranzițiile structurale și magnetice [126, 130].



Fig. 2.26. Curba de magnetizare M(H) pentru proba monocristalină CoCr₂S₄, măsurată la temperatura de 2 K.



Fig. 2.27. Dependența de temperatură a magnetizării probei monocristaline $CoCr_2S_4$, măsurate după răcire în câmp magnetic (FC) și după răcire în câmp magnetic zero (ZFC).



Fig. 2.28. Dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului pentru proba monocristalină CoCr₂S₄, măsurată în lipsa câmpului magnetic. Săgeata indică temperatura de tranziție în starea magnetică ordonată.



Fig. 2.29. Dependența de temperatură a vitezei ultrasunetului pentru proba monocristalină CoCr₂S₄. Rezultatele pentru diferite câmpuri magnetice sunt deplasate pe axa vitezei.

Dependența de câmp magnetic a proprietăților acustice la temperatura de 4 K este prezentată în Figura 2.30. S-a observat că viteza ultrasunetului manifestă un maxim în câmpuri de aproximativ 0.5 T urmat de un minim la 1.2 T. Deasemeanea, în câmpuri magnetice de 0.5 T a fost observat un efect de histereză neglijabil. Atenuarea ultrasunetului crește în acelaș interval de câmp, trece printr-un maxim la 0.75 T, după care se stabilizează în câmpuri mai mari de 1.5 T. Maximul de atenuare coincide cu decreșterea vitezei ultrasunetului $\Delta v/v$. Oscilațiile proprietăților acustice mai sus de 2 T aparent se datorează zgomotelor din măsurători. În cele mai mari câmpuri (aproximativ 6 T) apare o descreștere a curbei modului acustic asemănător curbei măsurate între 0 și 62 T (vezi imaginea inclusă în Figura 2.30). Înclinația observată în câmpuri magnetice înalte cel mai probabil se datorează despicării Zeeman a doi spin dubleți de jos [131] și efectelor de "crossover". Aceste observații evidențiază că proprietățile acustice în câmpuri puternice ale compusului $CoCr_2S_4$ sunt destul de diferite față de cele ale compusului $CoCr_2O_4$ [127].

Figura 2.31 prezintă viteza ultrasunetului în dependență de câmpul magnetic măsurată la diferite temperaturi. 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 la temperatura camerei până la 1.5 K în câmp magnetic zero (aproximativ 3 x 10⁻²). Este interesant faptul că datele experimentale obținute la 20 și 92 K sunt complet similare în contrast cu cele așteptate în cazul ordonării spirale și polare sugerate pentru temperaturi mai jos de 28 K [129].



Fig. 2.30. Dependența de câmp magnetic a vitezei (a) și a atenuării (b) ultrasunetului în compusul CoCr₂S₄, măsurată la 4 K. Imaginea inclusă prezintă schimbarea vitezei ultrasunetului măsurată în câmp magnetic de impuls de 62 T.



Fig. 2.31. Dependența de câmp magnetic a vitezei ultrasunetului pentru proba monocristalină CoCr₂S₄, măsurată la diferite temperaturi.

În Figura 2.32 a fost construită diagrama de fază *H*-*T* cu pozițiile anomaliilor obținute din datele măsurătorilor cu ultrasunet [132]. Rezultatele obținute marcate prin pătrate negre corespund salturilor în viteza ultrasunetului (Figura 2.30) iar triunghiurile albastre reflectă schimbările anomaliei în dependență de temperatură a $\Delta v/v$ în câmpuri magnetice aplicate arătate cu săgețile din Figura 2.29. Temperatura de ordonare, $T_N = (222 \pm 2)$ K în câmp H = 0, este extrasă din magnetizare (vezi Figura 2.27) precum și din viteza ultrasunetului (Figura 2.29). Câmpul magnetic contribuie la deplasarea temperaturii T_N spre temperaturi mai mari cu aproximativ 4 K/T (pentru $\mu_0 H < 1$ T).



Fig. 2.32. Diagrama de fază *H-T* pentru compusul ternar CoCr₂S₄ extrasă din experimentele cu ultrasunet. PM este starea paramagnetică.

2.2.4. Proprietățile magnetice ale sistemului Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄

În majoritatea cazurilor structura spinel poate fi considerată ca o structură cu împachetare compactă, ceea ce permite de a stabili relațiile geometrice dintre parametrul rețelei cristaline a celulei elementare cubice și distanțele dintre ioni [133].

De menționat că relațiile geometrice, care în mare parte sunt responsabile pentru efectele fizice neobișnuite, depind de natura materialelor inițiale și modul de sintetizare a acestora. Prin urmare, metodele de obținere a cristalelor au un rol foarte important în știința și tehnologia materialelor, iar în dependență de metoda aleasă pot fi obținute cristale cu abateri de la stoichiometria inițială, respectiv diferite relații geometrice, ceea ce generează proprietăți fizice diferite.

În continuare vom face o comparație între proprietățile magnetice ale compușilor din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, cu diferite concentrații de substituție 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 acestora. Mai exact, se va face o comparație între rezultatele cercetării proprietăților magnetice ale compușilor Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ ($0 \le x \le 0.9$), în formă policristalină și monocristalină, crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport, utilizând clorul (Cl) în calitate de agent de transport, prezentate în lucrarea anterioară [29] și probele monocristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ ($0 \le x \le 0.9$), obținute în cadrul acestei lucrări, utilizând bromul (Br) în calitate de agent de transport.

In Figura 2.33 este prezentată dependența de temperatură a magnetizării pentru probele monocristaline ale compusului Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ ($0 \le x \le 0.9$), crescute cu brom, măsurate după răcire în câmp magnetic de 10^{-2} T (FC) și după răcire în câmp zero (ZFC). Pentru proba cu concentrația x = 0, s-a observat o creșterea bruscă a magnetizării la temperatura $T_C \approx 165$ K, urmată de despicarea curbei ZFC – FC la temperatura $T_m \approx 73$ K. Este clar stabilit faptul că datorită atingerii limitei de formă 1/D magnetizarea devine saturată mai jos de temperatura critică T_C , unde D reprezintă factorul de demagnetizare a probei. Însă, în cazul probelor studiate s-a observat o scădere a magnetizării cu scăderea de mai departe a temperaturii și formarea unui maxim local la temperatura T_m . De menționat că temperatura T_m crește considerabil cu creșterea concentrației de substituție x, ajungând la un maxim $T_m \approx 180$ K pentru x = 0.3, urmat de o scădere (pentru proba cu x = 0.5, $T_m \approx 136$ K), după care, la concentrații $x \ge 0.6$ devine neesențială. După cum a fost menționat anterior (vezi Ref [29]), comportamentul magnetizării compusului FeCr₂S₄, care apare la temperaturi mai jos de T_m , este atribuit așa numitul fenomen "spin-glass". Pentru a înțelege mai bine starea magnetică de bază a compusului FeCr₂S₄, au fost efectuate măsurătorile rotației spinului muonilor într-un interval de temperaturi de la 5 la 200 K [134]. În urma acestor investigații s-a stabilit că la temperaturi mai jos de 50 K în compusul $FeCr_2S_4$ are loc rearanjarea spinilor de la configurația spinilor coliniară la cea necoliniară modulată nesinusoidal, ceea ce duce la apariția ireversibilității magnetice.

În comparație, rezultatele obținute în lucrarea lui V. Tsurkan *et. al.* [29], pentru aceleași sistem, s-a determinat că temperatura maximului local atinge valori maxime la $T_m \approx 120$ K (unde x = 0.1), iar la concentrații $x \ge 0.2$ dispare.

În același timp, 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. Valorile temperaturii T_C în funcție de concentrația de substituție x pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, obținute anterior în Ref. [29] precum și valorile acesteia obținute în lucrarea dată sunt documentate în Figura 2.34. S-a observat că valoarea T_C crește odată cu creșterea concentrației de substituție x, iar în cazul concentrațiilor de substituție mici ($x \le 0.4$) temperaturile de tranziție sunt practic comparabile. Pentru concentrația de substituție $x \ge 0.5$, T_C pentru probele monocristaline crescute cu Br sunt mult mai aproape de valorile de temperatură critică a probelor policristaline și cu o valoare de ~ 60 K mai mare decât temperatura de tranziție a probelor monocristaline crescute cu Cl.



Fig. 2.33. Dependența de temperatură a magnetizării pentru probele monocristaline din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, măsurată la răcire în câmp magnetic de 10^{-2} T (FC) și după răcire în câmp zero (ZFC). Săgeata verticală la temperaturi mici reprezintă temperatura maximului local T_m .



Fig. 2.34. Dependența temperaturii Curie de concentrația de substituție a ionilor de Fe cu ionii de Cu pentru probe poli- și monocristaline din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, obținute prin diferite metode.

După cum a fost notat în Ref. [29], odată cu creșterea concentrației x crește concentrația ionilor de Cl în compusul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. Prin urmare, diferența dintre T_C pentru probele monocristaline poate fi atribuită influenței ionilor de Cl, care având un electron în plus în comparație cu ionul de S, schimbă esențial câmpul cristalin intern, ceea ce duce la schimbări semnificative ale interacțiunilor de superschimb magnetic în aceste materiale.

Pentru rezolvarea problemei pătrunderii transportorului în cristale a fost propusă 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 spațiu suficient pentru a înlocui ionii de S sau de a penetra în interstiții. Așadar, creșterea monocristalelor $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ cu temperaturi T_C comparabile cu temperaturile de tranziție ale probelor policristaline evidențiază importanța obținerii probelor monocristaline fără impurități de clor [101,135].

Cercetările dependenței de câmp magnetic a magnetizării probelor monocristaline $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ au fost efectuate la temperatura de 2 K în câmp magnetic până la 5 T aplicat de-a lungul axei <111> (Figura 2.35). S-a observat că odată cu aplicarea câmpului magnetic, în regiunea de valori mici a câmpului magnetic (< 10^{-2} T), magnetizarea este caracterizată de o creștere abruptă, fenomen ce se datorează suprimării domeniilor magnetice. Odată cu creșterea de mai departe a câmpului magnetic se observă o creștere neliniară a magnetizării datorită prezenței anizotropiei magnetocristaline puternice, care scade odată cu creșterea concentrației *x*. În cazul în care câmpul magnetic aplicat este suficient pentru rotirea vectorului de magnetizare

din poziția de magnetizare ușoară, direcția <001>, în direcția <111>, în care este aplicat câmpul magnetic, atunci magnetizarea devine saturată.

Prin urmare, din dependențele M(H) au fost determinați doi parametri magnetici esențiali, și anume: câmpul de anizotropie H_a și magnetizarea la saturație M_s . În acest mod, din dependența M(H) pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, s-a stabilit că odată cu creșterea concentrației de substituție x valoarea câmpului de anizotropie H_a descrește de la 4.9 T pentru proba cu x = 0 până la $3*10^{-2}$ T pentru proba cu x = 0.9. În același timp, magnetizarea la saturație M_s crește de la 1.8 μ_B pe unitate de formula, pentru proba cu x = 0, până la 4.3 μ_B pentru proba cu concentrația x = 0.9.

Datele obținute în urma analizei magnetizării în funcție de câmp magnetic, pentru sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, sunt prezentate în Figura 2.36. Ca și în cazul temperaturilor de tranziție, s-a facut o comparație dintre rezultatele obținute anterior și rezultatele obținute în cadrul acestei lucrări. S-a observat că odată cu creșterea concentrației de substituție crește valoarea magnetizării de saturație M_s , iar câmpul de anizotropie descrește. De notat că, pentru probele monocristaline crescute cu Br, pentru concentrațiile $x \ge 0.5$ scăderea câmpului de anizotropie are un caracter mai pronunțat.



Fig. 2.35. Dependențele de câmp magnetic a magnetizării probelor monocristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ măsurate la temperatura de 2 K. Săgeata verticală reprezintă câmpul de anizotropie H_a .



Fig. 2.36. Dependența magnetizării de saturație (scara din stânga) și a câmpului de anizotropie (scara din dreapta) de concentrația de substituție *x* petru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄.

Pentru a reduce influența fluctuațiilor magnetice din regiunea temperaturii critice, la determinarea temperaturii asimptotice Curie-Weiss, a fost necesar de a măsura susceptibilitatea acestor materiale la temperaturi mult mai mari ca temperatura de ordonare magnetică ($T \ge 300$ K). În Figura 2.37 sunt prezentate dependențele de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, măsurate într-un interval de temperaturi de la 400 la 700 K. Dpendența ce corespunde concentrației x = 0 descrie o curbă $1/\chi(T)$ liniară. Odată cu creșterea concentrației x crește neliniaritatea dependenței $1/\chi(T)$, iar valoarea inversului susceptibilității acește până la concentrația x = 0.5, după care descrește. La cele mai mari valori ale concentrației de substituție (x = 0.8 și 0.9) neliniaritatea curbei $1/\chi(T)$ scade.

Este bine cunoscut că, datorită interacțiunilor de schimb puternice dintre subrețelele de Fe și Cr, în compusul de bază FeCr₂S₄, la temperatura de 165 K, are loc ordonarea ferimagnetică, iar substituția cationilor din pozițiile tetraedrice duce la creșterea temperaturii de ordonare magnetică [29, 36]. În consecință, pentru determinarea corectă a stării magentice de bază nu poate fi folosită metoda obișnuită Curie-Weiss (vezi formula 2.12).

Astfel, pentru a clarifica starea magnetică de bază a sistemului cercetat, a fos luată în considerație teoria câmpurilor moleculare pentru compușii ferimagnetici, propusă de Néel [136].

Prin urmare, conform modelului ferimagnetismului cu două subrețele magnetice, susceptibilitatea paramagnetică pentru $T > T_C$ este mai bine de determinat prin expresia:

$$\frac{1}{\chi} = (T - \Theta_{CW})/C_m - \frac{\xi}{T - T_c}$$
(2.25)

unde, primul termen descrie comportamentul asimptotic la temperaturi înalte, iar al doilea

termen descrie comportamentul hiperbolic în apropiere de tranziția magnetică.

Astfel, având la bază ecuația (2.25) și utilizând programul de analiză OriginPro a fost creată o ecuație care permite fitarea curbelor neliniare: $y = (T-a)/C_m b/(T-T_C)$ (2.26) aici, parametrul C_m reprezintă suma constantelor Curie pentru fiecare subrețea: $C_m = C^{Fe^{2+}} + C^{Cr^{3+}}$. Cunoscând starea de spin a ionilor magnetici ($S_{Fe^{2+}} = 2$; $S_{Cr^{5+}} = 3/2$) și utilizând relația (2.14) a fost posibil de determinat momentul magnetic efectiv pentru pentru fiecare concentrație $0 \le x \ge 0.9$. Ulterior, utilizând relația (2.16) au fost calculate constantele Curie pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ (vezi Tabelul 2.1), mărimi care au fost fixate în ecuația de fitare (2.26). De asemenea, în ecuația (2.26) a fost fixată și temperatura de tranziție T_C , care a fost determinată din măsurătorile susceptibilității magnetice descrise mai sus. Parametrul T reprezintă temperatura la intersectarea curbei fitate cu axa temperaturii (curbele roșii din Figura 2.38).



Figura 2.37. Dependențele de temperatură a inversului susceptibilității magnetice pentru sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, măsurate într-un interval de temperaturi de la 400 la 700 K.

În cele din urmă, parametrii a (Θ_{CW}) și b (ξ), care reperezintă temperatura Curie-Weiss și repsectiv parametrul hiperbolic neliniar, sunt determinați prin fitarea ecuației (2.26). Astfel, pentru compusul inițial FeCr₂S₄, s-a găsit că valoarea temperaturii asimptotice $\Theta_{CW} = -247$ K și este în bună concordanță cu valorile raportate anterior în literatură [137]. 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 Θ_{CW} până la concentrația x = 0.5, după care, odată cu creșterea de mai departe a concentrației xaceasta descrește esențial (vezi Figura 2.39).

De menționat că comportamentul nemonoton al schimbării temperaturii CW cu creșterea substituției, observat în lucrarea noastră, este în dezacord cu rezultatele prezentate anterior pentru probele policristaline a sistemului magnetic $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$.

După părerea nostră aceasta poate fi legată de diferența în metoda de evaluarea a datelor experimentale, care în lucrarea noastră este bazată pe teoria lui Néel, care este valabilă pentru sisteme ferimagnetice. Schimbarea nemonotonă a temperaturii asimptotice Curie-Weiss observată în lucrarea data, care are loc odată cu creșterea substituției, sugerează schimbarea specifică a interacțiunilor de superschimb AFM și FM. Creșterea valorii negative a temperaturii Θ_{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.

Parametrii magnetici principali pentru compușii spinel ACr_2S_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu), determinați în cadrul acestei lucrări, sunt sumarizați în Tabelul 2.1.

• • • • •	Fabelul 2.1. Parametrii	magnetici	principali	pentru	compușii	spinel	ACr ₂ S ₄
-----------	-------------------------	-----------	------------	--------	----------	--------	---------------------------------

(A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu).	
---------------------------	--

Formula chimică	$T_C, T_N, (\mathbf{K})$	$\Theta_{\rm CW},$ (K)	C_m , (1/mol)	M_S , (μ_B)	H_a , (T)
MnCr ₂ S ₄	65	+12	7.65	11	
$HgCr_2S_4$	23	+144		5.83	1.5
$CoCr_2S_4$	220	+81	2.79	2.8	1.5
$FeCr_2S_4$	170	-247	6.99	1.8	4.9
$Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$	200-333	-385-(-102)	6.44 - 4.04	2.7 - 4.3	3.5 - 0.3



Fig. 2.38. Dependența de temperatură a $1/\chi(T)$, pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ măsurată în câmp magnetic de 1 T. Concentrația de substituție *x* și formula de calcul sunt indicate în cadranul imaginei corespunzătoare. Linia roșie reprezintă fitarea conform teoriei Néel.



Fig. 2.39. Temperatura asimptotică Curie-Weiss (Θ_{CW}) în funcție de concentrația de substituție a ionilor de Cu cu ioni de Fe (*x*) pentru probele monocristaline din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, crescute cu brom. Barele verticale idică eroarea calculelor.

2.3. Proprietățile electrice și galvanomagnetice ale monocristalelor Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄

Cercetarea fenomenelor de transport al sarcinii în medii cu ordonarea magnetică spontană prezintă un interes deosebit pentru evidențierea mecanismelor de împrăștiere a purtătorilor de sarcină și a interacțiunii acestora cu momentele magnetice localizate.

În acest paragraf sunt prezentate datele cercetării experimentale a proprietăților electrice și galvanomagnetice ale compușilor semiconductori magnetici din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. Măsurătorile electrice au fost efectuate pe probe monocristaline rectangulare. Rezistivitatea ρ și magnetorezistența (MR) $\Delta \rho / \rho_0$ au fost măsurate prin metoda convențională cu patru sonde, utilizând Sistemul de Măsurare a Proprietăților Fizice (PPMS). În procesul de măsurare curentul electric continuu *dc*, cu valoarea cuprinsă între 1µA și 100 mA, a fost aplicat în direcția <110>. Câmpul magnetic, până la 5 T pentru dependența $\rho(T)$ și până la 9 T pentru măsurarea MR, a fost aplicat de-a lungul axei <111>. Măsurătorile au fost efectuate într-un înterval de temperaturi $2 \le T \le 400$ K.

Din considerente utilizărilor practice, proprietățile galvanomagentice ale sistemului susmenționat au fost cercetate doar pentru probe, care posedă temperaturi de ordonare magnetică comparabile cu temperatura camerei. În Figura 2.40 sunt prezentate dependențele rezistivității probelor cu concentrația x = 0.5, 0.7 și 0.8 pe scara semilogaritmică normalizate de rezistivitate la temperatura camerei. Dependența corespunzătoare pentru proba cu concetrația Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ are un caracter nemonoton în funcție de temperatură. În vecinătatea temperaturii de tranziție, în stare cu ordonare magnetică, rezistivitatea probei manifestă o anomalie caracterizată printr-un maxim larg, urmată de o scădere a rezistivității cu scăderea ulterioară a temperaturii. S-a constatat că comportamentul dependenței $\rho(T)$, la temperaturi mai jos de T_C , demonstrează prezența efectului de magnetorezistență negativă în compusul Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄. S-a observat că rezistivitatea probei Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄, pe lîngă maximul în vecinătatea temperaturii $T_C = 314$ K, manifestă și un minim larg la temperatura 100 K. În regiunea temperaturilor joase rezistivitatea acestei probe crește brusc, factor ce demonstrează starea fundametală izolatoare. Odată cu creșterea concetrației de substituție x anomalia $\rho(T)$ din vecinătatea temperaturii T_C devine mai puțin pronunțată iar anomalia de la temperaturi joase dispare. Prin urmare creșterea concentrației x duce la suprimarea efectului de magnetorezistență negativă în sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, iar pentru concentrații $x \ge 0.8$ conductibilitatea acestui sistem devine metalică (vezi Figura 2.40).

Rezultatul cercetării rezistivității probelor $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ (unde x = 0.5, 0.7 și 0.8), măsurate în vecinătatea temperaturii T_C , la aplicarea diferitor câmpuri magnetice, este prezentat în Figura 2.41. Pentru concentrația x = 0.8, odată cu aplicarea câmpului magnetic, în regiunea temperaturii T_C , s-a observat o scădere a rezistivității.



Fig. 2.40. Dependența de temperatură a rezistivității probelor monocristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄ normalizate de rezistivitate la temperatura camerei. Săgeata verticală corespunde temperaturii de tranziție în starea magnetică ordonată.



Fig. 2.41. Dependența de temperatură a rezistivității probelor monocristaline Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, măsurate la aplicarea câmpului magnetic exterior. Concentrația de substituție x pentru fiecare probă măsurată este indicată în imaginea corespunzătoare.

Magnetorezistența (MR) pentru aceleași concentrații, măsurată la diferite temperaturi, este prezentată în Figura 2.42. S-a observat că magnetorezistența compusului magnetic $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ scade odată cu aplicarea câmpului magnetic extern. Pentru concentrații mai mari (x = 0.7, 0.8) se observă scăderea inițială a MR, urmată de o creșterea acesteia, anomalie caracterizată prin apariția unui minim, valoarea căruia se deplasează cu schimbarea temperaturii.

Utilizând datele experimentale din Figura 2.42 a fost construită dependența de temperatură a magnetorezistenței probei Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ în diferite câmpuri magentice (vezi Figura 2.43). Acestă curbă se caracterizează prin apariția unui maxim larg al magnetorezistenței $\Delta \rho / \rho_0$ în vecinătatea temperaturii de ordonare magneteică T_C, ceia ce confirmă originea colosală a acestui efect.



Fig. 2.42. Dependența de câmp magnetic a magnetorezistenței probelor monocristaline $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, măsurate la diferite temperaturi.

Conform Figurei 2.43, efectul de magnetorezistență colosală (MRC), pentru compusul monocristalin $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$, are o valoare de ~8% în câmp de 9 T. De menționat că această valoare este în bună concordanță cu valoarea prezentată în lucrarea [37] pentru probele policristaline $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$.

Aceste rezultate au o mare importanță mare din punct de vedere al potențialului de aplicare a acestor materiale, deoarece nu necesită utilizarea răcirii cu agenții criogenice, datorită maniferstării efectului de MRC la temperatura $T_C = 314$ K cu o valoare a magnetorezistenței la un nivel similar cu cel observat în perovskiții oxidici.



Fig. 2.43. Dependența de temperatură a magnetorezistenței probei monocristaline Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄ pentru diferite câmpuri magnetice aplicate.

2.4. Concluzii la Capitolul 2

Sumarizând rezultate obținute în urma sintetizării și cercetării proprietăților fizice ale sulfizilor ACr_2S_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu), cu structura de tip spinel, putem face următoarele concluzii:

1. Au fost elaborate regimurile tehnologice de sintetizare din stare solidă, care permit de a obține materiale policristaline fără impurități;

2. Au fost elaborate regimurile tehnologice de creștere a monocristalelor compușilor cu structura de tip spinel cu formula generală ACr_2S_4 ;

3. Au fost crescute monocristale voluminoase cu structura perfectă a compușilor MnCr₂S₄, HgCr₂S₄, CoCr₂S₄ și Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, utilizând metoda reacțiilor chimice de transport;

4. A fost constatată compoziția stoichiometrică și absența impurităților pentru toate probele cercetate;

5. Au fost determinați parametrii structurali principali (α_0 , x(S), R_{Bragg}), necesari

pentru caracterizarea structurii acestor compuși;

6. Au fost determinați, calculați și confirmați principalii parametri magnetici (T_N , T_C , p_{eff} , Θ_{CW} , C_m), care în majoritatea cazurilor erau cunoscuți doar pentru probele policristaline;

7. În compusul $MnCr_2S_4$ a fost observat un platou de magnetizare neobișnuit de rigid, care este caracterizat de polarizarea completă a momentelor de crom fără contribuție din partea spinilor de mangan;

8. S-a documentat că ordonarea AFM a subsistemului de mangan, în compusul $MnCr_2S_4$, este stabilită pe toată suprafața regiunii de platou cu excepția câmpului de ~ 40 T, exact unde câmpul extern compensează câmpul de schimb iar spinii de mangan se decuplează de la subrețeaua de Cr permițând propagarea ultrasunetului aproape fără împrăștiere;

9. Rezultatele obținute pentru compusul ternar $MnCr_2S_4$ indică spre o posibilă realizare a unei faze supersolide extinse, suplimentar fazei superfluide și celei cristaline;

10. Cercetarea compusului magnetic frustrat $MnCr_2S_4$ în câmpuri magnetice de până la 120 T a evidențiat două transformări consecutive suplimentare în aranjamentul spinilor de Mn induse de câmp: din starea supersolidă în starea superfluidă (~70 T) și trecerea din starea superfluidă în cea lichidă (80 T) unde se atinge starea magnetică la saturație;

11. Schimbarea susceptibilității magnetice și a vitezei ultrasunetului în funcție de temperatură și câmp, observate în compusul HgCr₂S₄ odată cu descreșterea temperaturii mai jos de 60 K, a fost atribuită dominației fluctuațiilor feromagnetice, iar maximul observat în susceptibilitate și atenuare la $T_N \approx 23$ K, se datorează competiției interacțiunilor de schimb feroși antiferomagnetice;

12. S-a stabilit că cuplajul magnetoelectric joacă un rol important în compusul frustrat CoCr₂S₄, care duce la renormalizarea proprietăților acustice la tranziția în fază magnetică;

13. În premieră au fost construite diagramele de fază complexe pentru compușii magnetici $MnCr_2S_4$, $HgCr_2S_4$ și $CoCr_2S_4$;

14. Înlocuirea agentului de transport pe bază de Cl cu agent Br, în procesul de creștere a monocristalelor din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, a permis de a spori temperaturile de tranziție magnetică T_C în comparație cu cele cu impurități de Cl, care sunt apropiate cu temperaturile de tranziție ale probelor policristaline, care depășesc și temperatura camerei;

15. S-a presupus că schimbarea nemonotonă a temperaturii asimptotice Curie-Weiss sugerează schimbarea specifică a interacțiunilor de superschimb AFM și FM;

16. Creșterea concentrației de substituție *x* duce la suprimarea efectului de magnetorezistență negativă în sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$, iar pentru concentrații $x \ge 0.8$ conductibilitatea acestui sistem devine metalică.

3. SINTETIZAREA ȘI CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ALE COMPUȘILOR SPINEL ÎN BAZA PĂMÂNTURILOR RARE

3.1. Obținerea compușilor Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ cu structura de tip spinel

Probele policristaline ale compusului ternar $FeSc_2S_4$ au fost preparate prin metoda convențională de sintetizare în stare solidă utilizând elemente chimice de puritate înaltă (Fe - 99.99%, Sc - 99.9% și respectiv S - 99.99%). Procesul de sintetizare, descris în Anexa 1, a fost efectuat exclusiv în camera cu argon. Pentru a obține faza ternară pură, procedura de sintetizare a fost repetată de până la 7 ori. După fiecare ciclu de sinteză probele au fost analizate prin difracția cu raze X și magnetometria SQUID.

Probele cu exces de fier au fost pregătite utilizând compuși binari FeS și Sc_2S_3 sintetizați preliminar. Pentru optimizarea conținutului de sulf, probele au fost tratate suplimentar în vid și atmosferă de sulf, după care ele au fost călite în apă cu gheață.

Nivelul scăzut al inversiei raportate în toate cercetările anterioare asupra compusului $FeSc_2S_4$ indică faptul că cationii de Sc pătrund greu în pozițiile tetraedrice *A*. Aceasta este în concordanță cu rezultatele investigațiilor structurale a compuşilor spinel nestoichiometrici $Fe_{0.85}Sc_{2.1}S_4$ [138] și $Mn_{2.29}Sc_{1.14}S_4$ [139], care nu au depistat prezența cationilor de Sc în pozițiile tetraedrice *A*, dar din potrivă au găsit o cantitate substanțială a ionilor de Fe în pozițiile octaedrice *B*. Cu toate acestea, la pregătirea probelor nestoichiometrice, a fost presupusă formarea compozițiilor $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$, în care excesul cationilor de Fe vor ocupa pozițiile octaedrice *B*.

Datorită faptului că întreg procesul de obținere a probelor policristaline prin metoda convențională a durat mai bine de 30 zile, a fost propusă o metodă alternativă de pregătire a probelor, și anume metoda de sintetizare în plasmă de scântei (SPS), descrisă în Anexa 1. Pentru aceasta au fost utilizați compuși binari de FeS și Sc_2S_3 sintetizați preliminar. Apoi, compușii binari au fost amestecați împreună. Probele $FeSc_2S_4$ au fost preparate sub presiunea de 50 MPa la diferite temperaturi (900 – 1000 °C) și diferit timp de sintetizare (10 – 25 min). La fel ca și în cazul metodei convenționale, pentru a exclude contaminarea cu oxigen, tot procesul de pregătire a fost efectuat în camera cu argon. Imaginea probei policristaline, în formă de tabletă, pentru compusul FeSc₂S₄, obținute prin metodele descrise mai sus, este prezentată în Figura 3.1.

Probele monocristaline ale compusului magnetic $FeSc_2S_4$ au fost crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport utilizând iodul în calitate de agent de transport, metoda a fost descrisă anterior în lucrarea [159]. Pentru fiecare experiment de creștere a fost nevoie de o perioadă de aproximativ 90 zile. Experimentele de creștere a monocristalelor au fost efectuate în fiole duble de cuarț. Fiolele interioare au fost grafitizate pentru a reduce interacțiunea materialului cu pereții fiolelor. Fiolele exterioare au fost umplute cu argon pur în formă gazoasă la o presiune de 0.9 bar. La sfârșitul ciclurilor de creștere, fiolele au fost scoase din cuptoarele fierbinți în aer liber sau apă cu cheață, pentru a preveni oxidarea cristalelor cauzată de posibila explozie a fiolelorla răcire lentă. În rezultat au fost obținute monocristale perfecte în formă octaedrică și în formă de plăci cu suprafețe strălucitoare și dimensiuni cuprinse între 1 - 3 mm. În Figura 3.2 sunt prezentate imaginile monocristalelor obținute în urma diferitor experimente de creștere. Forma iregulară a unor cristale rezultă din eruperea fiolei în urma răcirei.



Fig.3.1. Imaginea probei FeSc₂S₄ obținută prin metoda convențională în stare solidă.



Fig. 3.2. (a) Imaginea monocristalelor crescute în cadrul experimentului ATR 236. (b)
 Imaginea monocristalelor crescute în cadrul experimentului ATR 274. (c) Imaginea
 monocristalelor crescute în cadrul experimentului ATR 268.

3.2. Analiza compoziției chimice și a structurii compușilor ternari Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ 3.2.1. Analiza compoziției chimice utilizând microsonda electronică

Compoziția chimică a probelor a fost determinată cu ajutorul microanalizatorului cu sonda electronică CAMECA SX 50 utilizând spectroscopia de raze X dispersate după lungimea de undă (metoda WDS, vezi Anexa 1). Măsurătorile au fost efectuate asupra planelor paralele ale

probelor monocristaline cu suprafețe poleite. Măsurătorile asupra probelor policristaline au fost efectuate pe probe în formă de tablete poleite pe suprafață. Proba metalică de Fe (99.99%) a fost utilizată în calitate de standard de fier. În calitate de standarte de S au fost utilizate monocristale stoichiometrice de CdS, ZnS și FeCr₂S₄. În calitate de standard de Sc a fost folosit monocristalul FeSc₂S₄ cu compoziția bine definită. În aceste probe mai întâi a fost măsurată concentrația ionilor de Fe și S iar concentrația de Sc a fost calculată din diferență. Măsurarea acestor probe a fost repetată în mediu de 100 ori până când au fost obținute deviații statistice mai mici de 2 % pentru ionii de Sc. Erorile de determinare a concentrației absolute a elementelor sunt mai mici de 1 % pentru ionii de Fe și 2 % pentru ionii de Sc și S. Pentru probele monocristaline datele experimentale au fost colectate la o amplificarea de 1600 și pe o suprafață de 80 x 60 μ m². Pentru probele policristaline datele experimentale au fost mediate între 15 și 20 de puncte măsurate la amplificarea de 16000 și pe o suprafață de aproximativ 40 μ m în diametru.

Exemple de date experimentale utilizate pentru calculul stoichiometriei probei policristaline cu concentrația de substituție x = 0 și una din probele monocristaline cu exces de Fe sunt prezentate în Anexa 4.

În urma calculelor statistice în timpul normalizării mediei datelor experimentale în raport cu Sc, avînd 2 pe unitate de formulă, se obține compoziția $Fe_{1.006(19)}Sc_{2.000(33)}S_{3.977(29)}$ ceea ce corespunde valorii stoichiometrice ideale 1:2:4 a elementelor în limita erorilor de determinare. Media datelor experimentale pentru proba nestoichiometrică corespunde compoziției $Fe_{1.225(13)}Sc_{1.775(11)}S_{3.982(16)}$, care poate fi prezentată ca 0.882 $FeSc_2S_4+0.362Fe_{0.9}S$ pentru cazul în care în probă coexistă două faze. Rezultatele analizei compoziționale prin metoda WDS atât pentru probele policristaline cât și pentru probele monocristaline cercetate în lucrarea dată sunt prezentate în Tabelul A4.3 din Anexa 4.

De menționat că, în limitele preciziei metodei de analiză chimică, compoziția probelor policristaline, preparate în raport stoichiometric, au fost aproape de stoichiometria ideală.

Rezultate similare au fost determinate și pentru probele monocristaline, cu toate că în diferite probe din același lot a fost observată o deficiență de fier, care variază de la 2 % la 5 % atomare (at. %). În probele monocristaline nestoichiometrice a fost depistat un exces de Fe de aproximativ 23 at.% și respectiv deficiența de Sc de aproximativ 23 at.% în comparație cu stoichiometria ideală. Un rezultat asemănător a fost observat și pentru probele policristaline cu exces de Fe. Aceste date par a fi în concordanță rezonabilă cu formarea compoziției Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ cu exces de Fe în pozițiile octaedrice. Surprinzător, studiul prin metoda difracției cu raze X asupra probelor monocristaline (prezentate în Anexa 5) contrazice aceastei presupuneri intuitive.

3.2.2. Difracția cu raze X

În Figura 3.3(a) și 3.3(b) este prezentat rezultatul studiul difracției cu raze X pentru probele monocristaline cu compoziția stoichiometrică ideală (x = 0) și respectiv compoziția nestoichiometrică (x = 0.23). Imaginea difracției pentru proba stoichiometrică corespunde unei singure faze, care are structura de tip spinel normală cu simetria $Fd\overline{3}m$. În contrast, imaginea difracției pentru proba nestoichiometrică 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.

Imaginea difracției cu raze X pentru două faze distincte, observate în proba nestoichiometrică, este prezentată în Figura 3.4. Faza principală cu structura spinel, este prezentată în Figura 3.4(a), iar cea dea doua fază minoritară, reflecțiile căreia deasemenea formează un set de reflecții ordonate corespunde superstructurii sulfurii de fier, este prezentată în Figura 3.4(b). Cea de-a doua fază 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 ($\alpha \approx 2974$ pm). Un astfel de model rectangular este carasteristic multor compuși binari ca sulfura de fier și selenura de fier. Cercetările magnetice efectuate asupra probelor cu exces de fier, prezentate în paragraful următor, demonstrează o cotribuție feromagnetică a fazei impuritare la temperaturi mari, care preliminar a fost asociată cu faza ferimagnetică de tip NiAs Fe₇S₈ conform Ref. [53]. Compusul nestoichiometric Fe_{1-δ}S este cunoscut prin manifestarea unei varietăți de superstructuri care depind de condițiile de preparare și devierea de la stoichiometrie [141,142]. Deasemenea, este necesar de remarcat faptul că parametrul constantei cristaline a fazei secundare în probele noastre nestoichiometrice este aproape de acel al structurii de pirotită Fe_9S_{10} 5C [143].

În Anexa 5 sunt prezentate detaliile analizei structurale împreună cu parametrii cristalini pentru diferite probe monocristaline. Structura cristalină a probelor stoichiometrice corespunde structurii spinel normale cu ionii de fier exclusiv în pozițiile tetraedrice 8α , iar ionii de Sc în pozițiile octaedrice 16*d*. Fitarea factorului de ocupare a pozițiilor ionilor de Sc și Fe demonstrează deviații de la valorile așteptate de aproximativ 0.08333 și respective 0.04167. Cu toate acestea, în limita preciziei de fitare, inversia în aceste probe nu a fost detectată. Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru probele cu deficiență de Fe și respectiv, cu exces de fier, unde intensitatea reflecțiilor de difracție a fost obținută prin integrarea pozițiilor piscurilor corespunzătoare peste faza spinel. Deasemenea, a fost observată îmbunătățirea parametrilor termici pentru ioni în probele cu exces de Fe în comparație cu valorile prezentate pentru probele

94

stoichiometrice (vezi Anexa 5). Această carecteristică, adițională în probele cu exces de fier, poate fi atribuită influenței fazei secundare (impuritare).

Figura 3.5 prezintă spectrele difracției cu raze X pentru probele policristaline $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$, în formă de pulbere, cu diferită concentrație x. S-a observat că toate spectrele evideanțiază doar reflecțiile caracteristice structurii spinel fără faze impuritare. Doar în proba cu cea mai mare concentrație a ionilor de fier x = 0.24, a fost evidențiat un mic pisc centrat la un unghi $2\theta = 43.5^{\circ}$ (marcat prin asterix). Poziția unghiulară a acestui pisc corelează bine cu maximul piscului difracției cu raze X pentru compusul Fe₇S₈ prezentat în partea de sus a Figurei 3.5.

În Figura 3.6 este prezentat profilul difracției cu raze X pentru probele monocristaline măcinate, cu diferit conținut a ionilor de fier. La fel ca și în cercetările asupra probelor policristaline cu concentrația x = 0.24 anterioare deasemnea a fost detectat un singur pisc impuritar cu intesitate mică, cu toate că difracția cu raze X monocristaline asupra acestor probe a evidențiat o cantitate semnificativă (~9 %) a fazei secundare.



Fig. 3.3. (a) Imaginea experimentală a difracției cu raze X pentru proba stoichiometrică (x = 0). (b) Imaginea experimentală a difracției cu raze X pentru proba monocristalină nestoichimetrică cu exces de fier (x = 0.23).



Fig. 3.4. Deconvoluția imaginii experimentale a difracției cu raze X pentru proba monocristalină cu exces de fier (x = 0.23). (a) Faza spinel, (b) faza impuritară.



Fig. 3.5. Profilul difracției cu raze X pentru probele policristaline $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ cu diferită concentrație *x* și a compusului Fe_7S_8 (spectrul de jos). Imaginea inclusă prezintă reflecțiile (311) pe scară largă care demonstrează lărgimea reflecțiilor și creșterea "background"-ului în probele cu exces de fier.



Fig. 3.6. Profilul difracției cu raze X pentru probele monocristaline $\text{Fe}_{1+x}\text{Sc}_{2-x}\text{S}_4$ în formă de pulbere cu diferită concentrație *x*. Asterixul marchează piscul impuritar în proba cu *x* = 0.23. Imaginea inclusă reprezintă reflecțiile (311) pe scară largă demonstrând lărgimea reflecțiilor și creșterea "background"-ului în proba cu *x* = 0.23 în comparație cu proba pură *x* = 0.

Profilul difracției cu raze X pentru proba stoichiometrică și ale probelor nestoichiometrice cu exces de fier împreună cu fitarea Rietveld sunt prezentate în Figura 3.7. În cadrul procesului de fitare au fost fitați următorii parametri: factorul de scalare, parametrii de rezoluție, constanta rețelei cristaline, parametrul pozițional al sulfului, factorul de ocupare a pozițiilor cationice, parametrii termici, asimetria și orientările preferate.

Fitarea prin metoda convențională Rietveld asupra probelor în formă de pulbere a fost efectuată prin diferite modele structurale: (a) structura spinel normală cu ionii de Fe doar în poziții tetraedrice 8α și ionii de Sc în pozițiile octaedrice 16d; (b) modelul de inversie cu schimbul poziției ionilor de Fe și Sc din pozițiile tetraedrice în cele octaedrice și invers; (c) distribuirea ionilor de Fe între pozițiile 8α și 16d, și 16c, iar ionii de Sc între pozițiile 16d și 16c propuse anterior în Ref. [138,139]; (d) modelul cu două faze unde faza de bază este faza spinel a compoziției stoichiometrice și o fază impuritară a sulfurii de fier. Detaliile și rezultatele fitării sunt prezentate în Anexa 5.

În cadrul modelului de inversie pentru fitarea profilului de difracție pentru probele policristaline și pulberele monocristaline a fost obținută o valoare de aproximativ 3 % a schimbării pozițiilor cationice între nivelele *A* și *B*. Un rezultat asemănătort (2.8 %) a fost obținut anterior pentru proba policristalină (ATF 526) utilizând raze X de rezoluție înaltă și difracția de neutroni [144]. Totuși, luând în considerare rezultatele difracției pe monocristale a probelor stoichiometrice, am ajuns la concluzia că nivelul de inversie calculat caracterizează mai degrabă precizia fitării decât inversia reală care aparent poate fi neglijabilă.

În baza rezultatelor analizei structurale a probelor nestoichiometrice, 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. S-a obținut un acord rezonabil între valoarea fazei principale și celei secundare în probele monocristaline nestoichiometrice și datele obținute prin metoda difracției pe probe monocristaline [140]. 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)FeSc₂S₄ și creșterea concentrației fazei secundare precum (3x/1.8)Fe_{0.9}S care are loc odată cu creșterea excesului de Fe.

Rezultatele analizei structurale a probelor obținute prin metoda SPS (vezi Anexa 6) au evidențiat că între parametrii structurali principali (a_0 și x(S)), calculați prin metoda Rietveld, practic nu este o diferență, fapt care ne vorbește despre calitatea bună a probelor obținute prin această metodă.



Fig. 3.7. Profilul difracției cu raze X:

a) compusul policristalin stoichiometric $FeSc_2S_4$; b) pulbere monocristaline ale compusului stoichiometric $FeSc_2S_4$. Intensitatea măsurată (cercurile deschise) este comparată cu profilul calculat (linia solidă); c) proba policristalină nestoichiometrică $Fe_{1.24}Sc_{1.76}S_4$ și d) proba monocristalină nestoichiometrică $Fe_{1.23}Sc_{1.78}S_4$. Intensitatea măsurată (cercurile deschise) este comparată cu profilul calculate (linia solidă). Pozițiile Bragg ale fazei spinel și a celei impuritare sunt indicate prin bare verticale. Diferența dintre profiluri este arătată prin linia solidă de jos.

3.3. Proprietățile magnetice ale compușilor magnetici frustrați Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄

În Figura 3.8 sunt prezentate dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice (χ) și a inversului susceptibilității (1/ χ) pentru mai multe probe stoichiometrice (x = 0) în formă mono- și policristalină ale compusului FeSc₂S₄. În urma analizei acestor dependențe s-a observat comportamentul caracteristic legii CW, care se manifestă în intervalul de temperaturi destul de mare, de la 10 la 400 K, iar valoarea susceptibilității este similară pentru probe din diferite loturi. De menționat că acest rezultat este în concordanță bună cu rezultatele obținute în studiile anterioare [47,145]. Susceptibilităția acestor probe ajunge la valoarea ~7.5 *10⁻³ emu/mol la temperatura de 400 K. Pentru probele stoichiometrice s-a evidențiat o valoare nesemnificativă a susceptibilității independente de temperatură. Suma acesteia este estimată la un nivel de ~0.3 *

10⁻³ emu/mol. Aceste probe conțin doar o singură fază, și susceptibilitatea măsurată poate fi atribuită unei susceptibilități intrinseci a compusului stoichiometric FeSc₂S₄. Mai jos de 6 K, susceptibilitatea probelor policristaline stoichiometrice demonstrează o creștere nesemnificativă, care poate fi asociată cu impurități magnetice reziduale. Totuși, o creștere similară a susceptibilității magnetice la temperaturi joase a fost observată în probele monocristaline stoichiometrice, unde concentratia impuritătilor magnetice reziduale este la un nivel mult mai scăzut decât în probele policristaline. Este de notat faptul că susceptibilitățile probelor stoichiometrice manifestă o dependență de câmp pronunțată doar la temperaturi mai jos de 6 K (vezi Figura 3.8). Susceptibilitatea ajunge la saturație în câmpuri puternice și la cele mai joase temperaturi. În același timp, a fost observat că la temperaturi mai sus de 6 K, susceptibilitatea probelor stoichiometrice este complet independentă de câmp. În cazul impurităților originare din compusul ferimagnetic Fe1-6S cu temperatura Curie de 588 K [1], este de așteptat ca la temperaturi înalte susceptibilitatea să fie dependentă de câmp, unde contribuția susceptibilității intrinsece a fazei spinel FeSc₂S₄ este redusă semnificativ. De menționat că în probele stoichiometrice cercetate nu a fost observat un comportament dependent de câmp. Prin urmare, am ajuns la concluzia că creșterea susceptibilității observate în probele stoichiometrice la temperaturi joase și în câmpuri mici nu poate fi atribuită impurităților Fe₁₋₆S. Reducerea susceptibilității la temperaturi mai jos de 10 K detectată în studiile NMR asupra compusului FeSc₂S₄ [146,147] corelează bine cu datele susceptibilității, obținute în lucrarea dată, pentru un câmp magnetic de 5 T și prin urmare nu poate fi atribuită impurităților.

În contrast cu probele stoichiometrice, a fost observat că susceptibilitatea probelor cu exces de fier sunt mult mai dependente de câmp în intervalul de temperaturi de la 10 la 400 K. În Figura 3.9(a) este prezentată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice iar în Figura 3.9(b) este prezentat inversul susceptibilității pentru probele poli- și monocristaline cu exces de fier, măsurate în câmp magnetic de 5 T. Pentru a satura contribuția impuritară, asupra magnetizării acestor probe a fost necesară aplicarea unui câmp magnetic mai înalt, fapt care se va discuta mai jos. Diferența semnificativă a valorilor susceptibilității pentru câmpuri de 1 și respectiv 5 T este demonstrată în Figura 3.9(b).

De asemenea, este de notat faptul că dependența de temperatură a inversului susceptibilității într-un câmp de 1 T este mult mai neliniară în comparație cu dependența strict lineară observată pentru probele stoichiometrice (vezi Figura 3.4(a) și 3.4(b)). În probele poli- și monocristaline cu cel mai mare exces de fier x = 0.24, susceptibilitatea dezvoltă un maxim bine pronunțat la 10 K indicând spre neomogenitatea magnetică, care este atribuită prezenței fazei secundare (vezi Figura 3.10).





Fig. 3.8. Dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice (χ) (a) și a inversului susceptibilității ($1/\chi$) (b) măsurate în câmp magnetic de 1 T pentru probele stoichiometrice (x = 0) în formă monocristalină și policristalină ale compusului FeSc₂S₄. În imaginea inclusă este prezentată susceptibilitatea probei monocristaline măsurată în diferite câmpuri magnetice la temperaturi mai jos de 10 K.

Fig. 3.9. Dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice (χ) (a) și a inversului susceptibilității $(1/\chi)$ (b) măsurate în câmp de 5 T (simbolurile închise) și 1 T (simbolurile deschise) pentru probele ¥ nestoichiometrice (x0) în formă monocristalină și policristalină ale compușilor $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$. Imaginea inclusă reprezintă comportamentul susceptibilității mai jos de 20 K pe scară largă. Săgeata verticală în (b) reprezintă schimbarea dependențelor $\chi^{-1}(T)$ cu creșterea câmpului de la 1 la 5 T.



Fig. 3.10. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice (χ) (a) și (1/ χ) (b) pentru proba policristalină cu exces de Fe x = 0.24 măsurată în diferite câmpuri.

Diferența dintre susceptibilitatea probei nestoichiometrice (x = 0.24) și a celei stoichiometrice (x = 0) este demonstrată în Figura 3.11. La temperaturi mai sus de 100 K datele experimentale pentru câmpul de 5 T demonstrează în cea mai mare parte o contribuție independentă de temperatură.

S-a notat că valorile susceptibilității probelor nestoichiometrice la temperaturi înalte sunt similare cu acele valori documentate în Ref. [52,53]. În aceste lucrări s-a raportat o contribuție independentă de temperatură χ_0 care variază de la 3.1 x 10^{-2} emu/mol pentru probele policristaline la 1.77 x 10^{-1} emu/mol pentru probele monocristaline, valori care sunt de la 4 la 23 ori mai mari decît susceptibilitatea intrinsecă a probelor stoichiometrice măsurate la temperaturi mai sus de 100 K. Luând în considerație comportamentul feromagnetic al susceptibilității la aplicarea câmpului magnetic, observate în probele poli- și monocristaline cu exces de fier, am atribuit acest efect fazei secundare determinate prin difracția cu raze X asupra probelor monocristaline [140].

O altă observație importantă este că valorile susceptibilității probelor cu exces de fier la temperaturi înalte sunt cu mult mai mari în comparație cu cele stoichiometrice (vezi Tabelul 3.1).



Fig. 3.11. Diferența dintre susceptibilitatea probei nestoichiometrice (x = 0.24) și a probei stoichiometrice (x = 0) în funcție de temperatură, măsurate în câmp magnetic de 1 și 5 T.

Numele	Tipul	P _{eff} /Fe	$-\Theta_{CW}(\mathbf{K})$	Valoarea	Proveniența
probei		(μ_B)		susceptibilității la	probei
				400 K în 1 T/5 T	
				$(10^{-3} \text{ emu/mol Oe})$	
N1	Poli (<i>x</i> =0)	5.12	45.1	7.3/-	Ref. [47]
N2	Poli (<i>x</i> =0)	5.15	45.2	7.5/-	Ref. [146,147]
N5	Poli (<i>x</i> =0)	5.18	43.2	7.7/-	Ref. [148]
N7	Poli (<i>x</i> =0)	5.24	45.0	7.8/	Ref. [148]
ATF 518	Poli (<i>x</i> =0)	5.10	46.3	7.32/7.30	Lucrarea dată
ATF 526	Poli (<i>x</i> =0)	5.22	46.5	7.6/-	Ref. [144]
ATR 236	Mono (<i>x</i> =0)	5.12	46.7	7.3/-	Lucrarea dată
ATR 274	Mono (<i>x</i> = -0.02)	5.14	44.5	7.64/7.64	Lucrarea dată
ATF 522	Poli (<i>x</i> =0.06)	5.27	57.5	8.26/8.14	Lucrarea dată
ATF 527	Poli (<i>x</i> =0.12)	5.61	80	12.64/9.34	Lucrarea dată
ATF 540	Poli (<i>x</i> =0.24)	5.49*	57*	12.28/9.24	Lucrarea dată
ATR 268	Mono (<i>x</i> =0.23)	5.68	72	15.28/10.46	Lucrarea dată

Tabelul 3.1. Parametrii magnetici calculați din fitările CW pentru datele susceptibilității și valoarea susceptibilității la 400 K măsurate în câmp de 1 și 5 T.

*Calculate pentru intervalul de temperaturi de la 600 - 700 K.

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. În Figura 3.12, sunt prezentate, dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice (a) și a inversului susceptibilitățiii magnetice (b) măsurate într-un câmp magnetic de 0.1 T pentru proba policristalină cu exces de Fe x = 0.24 la temperaturi de la 300 la 700 K. Datele măsurate la încălzire documentează o fază de tranziție magnetică la $T_C = 580$ K cu o histereză termică de ~ 20 K pe ciclu 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 Fe_{0.902}S [166]. Aceste rezultate sugerează că faza magnetică secundară, detectată în probele nestoichiometrice, poate fi asociată cu faza Fe_{1-δ}S, unde $\delta = 0.098$, compoziție asemănătoare pirotitei 5C Fe₉S₁₀.

Parametrii magnetici, în special momentul magnetic efectiv p_{eff} și temperatura CW Θ_{CW} , determinate din fitările CW ale datelor experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.1. Pentru probele stoichiometrice, Θ_{CW} și p_{eff} au fost calculate din intervalul de temperaturi 20 - 400 K, unde s-a observat o dependență de temperatură strict liniară a inversului susceptibilității magnetice măsurate într-un câmp de 1 T. Valorile acestor parametri se extind într-un spectru îngust de aproximativ -45 K și respectiv 5.15 µ_B. Cea din urmă este în bună concordanță cu valoarea ionilor de Fe²⁺ cu un factor *g* de 2.07 [149]. Momentul magnetic efectiv și temperatura CW pentru probele nestoichiometrice cu exces de fier au fost calculate din datele măsurate întrun câmp de 5 T pentru a reduce efectele de dependență de câmp magnetic. S-a observat că valorile Θ_{CW} și p_{eff} cresc în comparație cu cele pentru probele stoichiometrice. Valori asemănătoare ale parametrilor Θ_{CW} și p_{eff} au fost raportate la cercetarea cristalelor studiate în Ref.[53]. Totuși, valorile Θ_{CW} și p_{eff} pentru probele nestoichiometrice trebuie luate în considerație cu atenție deoarece rezultatele experimentale prezentate mai sus arată că doar la temperaturi mai mari de 580 K apare o stare paramagnetică adevarată în aceste materiale.

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 FeSc₂S₄ manifestă o creștere liniară a magnetizării cu creșterea câmpului și nu se evidențiază efectul de histereză (Figura 3.13). În contrast, 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, după cum este demonstrat în Figura 3.13 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.

103



Fig. 3.12. Dependențele de temperatură a (a) susceptibilității magnetice și (b) a inversului susceptibilității, măsurate în câmp magnetic de 0.1 T pentru probele policristaline cu exces de Fex = 0.24. Săgeata verticală marchează tranziția magnetică pe ciclul de încălzire.



Fig. 3.13. Curbele magnetizării măsurate la 2 K pentru probele cu diferite compoziții. Imaginea inclusă demonstrează efectul de histereză observat în probele cu exces de Fe.

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 (Figura 3.14). Chiar și la temperatura de 400 K, M_r are o valoare diferită de zero care dispare la temperaturi mai mari, cel mai probabil la temperatura de tranziție T_c .

Măsurătorile susceptibilității în intervalul câmpurilor magnetice joase, utilizând metoda convențională de răcire în câmp magnetic zero (ZFC) și răcire în câmp (FC), au evidențiat un contrast clar în comportamentul probelor stoichiometrice și nestoichiometrice (Figura 3.15).

S-a observat că susceptibilitatea ambelor probe poli- și monocristaline a compusului stoichiometric $FeSc_2S_4$ 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 observat că curbele ZFC și FC se despică la aproximativ 80 K și ajung la saturație la temperatura de 10 K. În proba monocristalină cu cel mai mare exces de fier, în afară de comportamentul ireversibil, susceptibilitatea manifestă un maxim clar la aproximativ 10 K. Un maxim similar în curba susceptibilității la 10 K a fost observat în proba policristalină cu exces de fier (vezi Figura 3.10). Am notat că comportamentul ireversibil al susceptibilității în câmpuri mici, observat în probele policristaline nestoichiometrice, iarăși este foarte similar cu rezultatele prezentate în Ref. [53,148].

Rezultate obținute în cadrul acestei lucrări indică spre relația dintre efectele de ireversibilitate magnetică și faza secundară formată de excesul de Fe.

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* prezentate în Figura 3.15, indicând absența ordonării magnetice. În contrast, susceptibilitatea probei cu exces de fier x = 0.23 manifestă un comportament nonmonoton cu un maxim larg la temperatura de 11 K (vezi Figura 3.16). 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 pronunțată [150].



Fig. 3.14. Dependența de temperatură a magnetizării remanente pentru proba policristalină cu exces de fier x = 0.24 măsurată în diferite secvențe (1-după răcire în câmp zero; 2-după răcire în câmp 5 T). Săgețile verticale marchează maximurile la T_m și respectiv T_B .



Fig. 3.15. Dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice măsurate în câmp de 0.01 T pentru probele poli- și monocristaline cu diferită concentrație de Fe. Simbolurile deschise și închise marchează date ZFC și respectiv FC. Săgeata verticală marchează maximul la T_m .



Fig. 3.16. Dependența de temperatură a susceptibilității *ac* măsurate la diferite frecvențe pentru proba policristalină stoichiometrică și proba monocristalină cu exces de fier. Săgeata verticală marchează maximul la 11 K.

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 [151,152] 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 Fe_{6.6}S₈ care rezultă din schimbarea anizotropiei magnetocristaline [151,152].

Comparația dintre proprietățile magnetice a probei policristaline, obținute prin metoda convențională, și ale probelor obținute prin metoda SPS este prezentată în Anexa 7. Astfel, sunt prezentate curbele magnetizării pentru probele FeSc₂S₄, obținute prin diferite metode, măsurate la temperatura de 2 K. Caracteristic pentru toate probele este dependența liniară a curbei M(H), iar în câmpul magnetic 5 T magnetizarea acestui compus nu ajunge la saturație. S-a observat că curba magnetizării are practic acelaș comportament pentru toate cazurile. Caracteristica inversului susceptibilității documentează o dependență $1/\chi(T)$ liniară, care se supune foarte bine legii Curie-Weiss, fără evidențierea ordonării magnetice până la cele mai joase temperaturi măsurate. Temperatura Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -43$ K, determinată din caracteristica $1/\chi(T)$, denotă gradul înalt de frustrație, care se manifestă în acest compus.

Temperaturile Θ_{CW} pentru probele SPS au valori mai mari, iar în cazul probei SPS 2, cu

faza impuritară de ~ 6.5 %, valorile parametrilor magnetici sunt comparabile cu valorile probei policristaline cu surplus de fier (x = 0.06). Utilizând relația pentru determinarea gradului de frustrație ($f = |\Theta_{CW}|/T_N$), am constatat că pentru probele obținute prin metoda SPS gradul de frustrație este f > 1000, ceea ce reprezintă una din cele mai mari valori raportate vreodată pentru compuși de acest tip.

3.4. Căldura specifică pentru probele Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄

În Figura 3.17 sunt prezentate dependențele de temperatură a căldurii specifice C(T) pentru probele stoichiometrice și nestoichiometrice măsurate în câmp magnetic zero la presiunea ambiantă. Similar pentru toate probele, căldura specifică demonstrează o descreștere continuă odată cu scăderea temperaturii de la 300 la 20 K. În regiunea temperaturilor joase nu se observă careva anomalii sau salturi, factor care ar indica o eventuală ordonare magnetică sau transformări structurale. În schimb, în ambele probe apare o contribuție de tip Shottky la temperaturi mai jos de 20 K. La construirea dependenței căldurii specifice în funcție de temperatură C/T (vezi imaginea inclusă în Figura 3.17) această anomalie este centrată la 7.37, 8.23 și respectiv 8.4 K pentru probele stoichiometrice (x = 0) și pentru probele nestoichiometrice cu exces de fier x = 0.06 și x = 0.24. S-a observat că comportamentul căldurii specifice pentru probele stoichiometrice este în concordanță cu datele prezentate anterior în lucrarea [47]. Comportamentul C/T pentru probele nestoichiometrice este similar cu cel raportat recent în lucrările [52,53].

Figura 3.18 reprezintă dependența de temperatură a căldurii specifice la temperaturi de până la 200 K. La temperaturi mai jos de maximul care se manifestă în *C/T*, căldura specifică a probelor nestoichiometrice este mai joasă decât cea a probelor stoichiometrice, până când la temperatura de 20 K, ea demonstrează valori mai ridicate decât în probele stoichiometrice

Linia punctată din Figura 3.18 prezintă contribuția rețelei la căldura specifică a compusului $FeSc_2S_4$, care a fost calculată din datele experimentale ale căldurii specifice pentru compusul $ZnSc_2S_4$. Acest compus are aceeași structură de tip spinel și nu este magnetic, iar masa lui molară diferă doar cu 3.5 % în comparație cu compusul $FeSc_2S_4$. Utilizând modelul combinat Debye-Einstein, a fost posibilă descrierea căldurii specifice a compusului $ZnSc_2S_4$ cu o precizie de ~0.5 % în intervalul de temperaturi de la 40 la 250 K.

În Figura 3.19 este prezentată căldura specifică în funcție de temperatură pentru proba stoichiometrică $FeSc_2S_4$ împreună cu datele pentru doi compuși spinel nemagnetici $ZnSc_2S_4$ și $CdIn_2S_4$. Avantajul datelor căldurii specifice pentru compusul $ZnSc_2S_4$ pentru estimarea
contribuției rețelei asupra căldurii specifice C_{lat} a FeSc₂S₄ este evident. Linia solidă din Figura 3.19 prezintă fitarea căldurii specifice experimentale a compusului ZnSc₂S₄. Prin introducerea corecțiilor respective în temperaturile Debye și Eistein pentru FeSc₂S₄, luând în considerație diferența masei molare în comparație cu ZnSc₂S₄, s-a ajuns la o entropie totală de Rln10 pentru contribuția magnetică a căldurii specifice a compusului FeSc₂S₄. S-a găsit că contribuția fononilor este mult mai precisă în comparație cu cea estimată din datele pentru căldura specifică a compusului CdIn₂S₄ cu o diferență mult mai mare în masa molară (~ 72 %) în comparație cu FeSc₂S₄.



Fig. 3.17. Dependența de temperatureă a căldurii specifice C pentru probele stoichiometrice și nestoichiometrice. Imaginea introdusă reprezintă datele pentru măsurări la temperaturi joase ale C/T prezentate pe scară largă.



Fig. 3.18. Dependența de temperatură a căldurii specifice *C* în raport cu *T* pentru probele nestoichiometrice măsurate la temperaturi de până la 200 K. Linia punctată marchează contribuția rețelei cristaline.



Fig. 3.19. Căldura specifică în funcție de temperatură pentru diferiți compuși spinel: proba stoichiometrică FeSc₂S₄, compușii spinel nonmagnetici ZnSc₂S₄ și CdIn₂S₄. Linia solidă marchează fitarea căldurii specifice experimentale a compusului ZnSc₂S₄.

Datele experimentale la temperaturi joase au fost analizate luând în considerație două contribuții diferite a căldurii specifice, și anume datorită gradelor de libertate vibraționale și a nivelelor electronice ale ionilor Fe²⁺. Contribuția rețelei C_{lat} a fost extrasă din căldura specifică observată experimental. Căldura specifică reziduală C_m pentru probele stoichiometrice și nestoichiometrice și entropia obținută prin integrarea datelor C_m/T sunt prezentate în Figurile 3.20(a) și respectiv 3.20(b).

S-a stabilit că entropia calculată din căldura specifică reziduală pentru probele stoichiometrice monocristaline ajunge la saturație având o valoare de Rln(10) consecvent cu cea așteptată pentru gradele de libertate ale spinului Rln(2S + 1) și a celui orbital Rln2. Devierile de la valoarea Rln(10) observate pentru entropia probelor nestoichiometrice mai sus de 100 K probabil poate fi atribuită fazei secundare. În cele din urmă, în Figura 3.20(a) este arătată o contribuție Schotky care reflectă nivele electronice de jos ale ionilor de Fe²⁺, unde gradele de libertate de spin și orbită sunt cuplate cu entropia Rln(10). Schema nivelului energetic corespunde stării de bază "spin-orbital-singlet", cu un prim "triplet" excitat, care a fost evidențiat prin spectroscopia THz și difracția cu neutroni [144,148], urmat de un dublet, un alt triplet și o alt singlet. Pentru a calcula contribuția electronică, au fost utilizate expresiile:

$$C_{low-lying}(T) = N \frac{\partial E}{\partial T}$$
(3.1)

$$E = \frac{1}{\pi} \sum_{i=0}^{5} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \tag{3.2}$$

și funcția de partiție: $Z = \sum_{i=0}^{5} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ (3.3)

Aici, energiile de excitare $\varepsilon_{0,1,2} = 0$, 2.5, 8, 11, 13 meV; degenerărie $g_{0,1,2} = 1$, 3, 2, 3, 1 și $\beta \equiv 1/k_BT$. De notat că doar energia primului triplet excitat poate fi observată prin cercetările cu THz și neutroni, utilizând o energie de aproximativ 4.5 meV.

Sumarizând, putem spune că căldura specifică totală a probelor poate fi rezonabil explicată prin contribuțiile fononilor și contribuția nivelelor electronice joase ale ionilor de Fe^{2+} , unde gradele de libertate de spin și orbită sunt încâlcite.



Fig. 3.20. Dependențele de temperatură a părții magnetice a căldurii specific (a) și a entropiei (b) pentru probele stoichiometrice și nestoichiometrice. Liniile punctate marchează entropia așteptată pentru gradele de libertate de spin Rln(2S + 1) și orbită Rln2.

3.5. Structura și proprietățile magnetice ale compușilor Cd*Ln*₂X₄

Compușii spinel în baza pământurilor rare, așa numiții lantanizi cu compoziția $CdLn_2X_4$, (unde Ln = Er, Yb, Ho, Tm, Dy; X = S, Se), au atras atenția sporită a cercetătorilor datorită efectelor de frustrații magnetice puternice. Datorită schimbului magnetic competitiv [153], frustrațiile geometrice și cele de tip "bond" sunt responsabile pentru stările magnetice de bază [154], pentru metamagnetismul puternic [118,155] și chiar pentru comportamentul multiferoic [33,115] observat în aceste materiale. Prin urmare, calcogenizii ternari $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se) sunt candidații ideali pentru studierea efectelor de frustrații magnetice. Probele policristaline ale lantanizilor $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se), la fel ca și majoritatea probelor policristaline prezentate în această lucrarea, au fost obținute prin sintetizarea în fază solidă din sulfură și selenură de Er, Yb și respectiv Cd. Utilizând metoda topirii zonale a fost posibilă sporirea purității selenului. Pentru a reduce contaminarea cu oxigen, care duce la formarea impurității cu compozița Ln_2O_2X , tot procesul de pregătire a materialelor policristaline (măcinare, presare, încărcarea fiolelor) a fost efectuat în camera cu argon. Obținerea fazei ternare a fost posibilă în două cicluri de sitetizare la temperatura de 800 °C.

Probele monocristaline, obținute în premieră, au fost crescute prin metoda reacțiilor chimice de transport. În urma experimentelor de creștere au fost determinate condițiile tehnologice de obținere a calcogenizilor CdLn₂X₄, 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. Procesul de creștere s-a efectuat într-un cuptor cu două zone (vezi Anexa 1), cu un gradient de temperatură de ~40 °C și temperatura la sursă de 950 °C. Durata de creștere a monocristalelor este de până la 60 zile, iar monocristale obținute sunt în formă octaedrică cu dimensiuni de 1.5 mm (vezi Figura 3.21). În urma analizei structurale a calcogenizilor $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se), prin diffracția cu raze X pe pulbere, s-a constatat numai faza ternară de tip spinel și lipsa impurităților. De asemenea, utilizând metoda convențională Rietveld, au fost calculați parametrii structurali principali, care corespund structurii de tip spinel normale cu simetria $Fd\overline{3}m$ (vezi Tabelul 3.2). În limita preciziei de calcul a modelului Rietveld, în materialele cercetate nu a fost depistată inversia dintre cationii de Cd și Er sau Yb. Difractogramele obținute în urma "fit"-ării Rietveld, pentru compușii cercetați, sunt reprezentate în Figura 3.22. În aceasta, intensitatea măsurată (Yobs) este comparată cu intensitatea calculată (Y_{calc}) prin modelul Rietveld. Pozițiile Bragg ale structurii spinel normale sunt prezentate prin bare verticale și corespund maximurilor de reflexie, iar diferența dintre intensitatea calculată și cea măsurată este prezentată prin linia solidă de jos (Y_{obs} - Y_{calc}). De menționat că, rezultatele cercetării structurale, obținute în lucrarea dată, sunt în bună concordanță cu rezultatele raportate anterior pentru probe policristaline cu aceeași compoziție chimică [156-159].

Proba		<i>a</i> ₀ , Å	<i>x</i> (S, Se), <i>c</i> . <i>f</i> .	$R_{F}, \%$	$R_{Bragg},\%$	G_{off}
CdEr ₂ S ₄ , poli		11.153(1)	0.260(2)	4.80	5.99	1.75
CdEr ₂ Se ₄	poli	11.621(2)	0.257(1)	4.09	3.89	2.21
	mono	11.621(2)	0.257(1)	7.48	10.30	2.96
CdYb ₂ Se ₄	poli	11.549(1)	0.258(1)	5.29	7.21	1.53
	mono	11.513(1)	0.258(1)	6.82	10.2	2.77

Tabelul 3.2. Parametrii structurali pentru calcogenizii ternari Cd*Ln*₂X₄.



Figura 3.21. Imaginea monocristalelor $CdLn_2X_4$. (a) corespunde $CdEr_2S_4$, (b) corespunde $CdEr_2Se_4$, (c) corespunde $CdYb_2Se_4$.



Fig 3.22. Difractogramele Rietveld pentru compușii $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb X = S, Se) în baza pământurilor rare.

În materialele de tip "spin-ice" efectele de frustrație se manifestă în rețeaua de tip pyroclor, în care ionii magnetici formează rețeaua de teraedre cuplate cu muchii. Structura magnetică corespunde așa numitei reguli de gheață, în care doi spini sunt orientați în interiorul și alți doi sunt orientați în afara fiecărui tetraedru. Materialele cu structura de tip pyroclor în baza pământurilor rare manifestă un șir de comportamente magnetice particulare datorită echilibrului dintre interacțiunile dipolare, anizotropia "single-ion" și interacțiunile de schimb magnetic [159].

Cercetarea proprietăților magnetice ale compușilor $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb X = S, Se), în baza pămînrutilor rare, a fost efectuată cu magnetometria SQUID, într-un interval larg de temperaturi și câmpuri magnetice. Măsurătorile au fost efectuate atât pe probele policristaline cât și cele monocristaline.În Figura 3.23 este prezentată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice și a inversului susceptibilității pentru probele monocristaline ale compușilor ternari $CdEr_2S_4$ și respectiv $CdEr_2Se_4$. Dependența liniară a inversului susceptibilității demonstrează lipsa oricărei ordonări magnetice până la cele mai scăzute temperaturi măsurate. Valoarea negativă a temperaturii asimptotice CW indică dominarea interacțiunilor antiferomagnetice și prezența efectelor de frustrații puternice în acești compuși. Valorile experimentale pentru momentele magnetice efective corespund valorilor așteptate pentru ionii lantanidului Er^{3+} . În general valorile parametrilor magnetici determinați pentru compușii $CdEr_2X_4$ (X = S, Se) sunt comparabili cu valorile raportate anterior pe probe policristaline [159].



Fig. 3.23. Dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice (a) și a inversului susceptibilității (b) pentru probele monocristaline $CdEr_2X_4$ (X = S, Se)..

Figura 3.24 reprezintă magnetizarea în funcție de camp magnetic pentru probele poli- și monocristaline $CdEr_2S_4$, măsurate la temperatura de 2 K. S-a observat că magnetizarea acestui compus nu ajunge la saturație în cele mai mari câmpuri aplicate (5 T). Acelaș comportament îl manifestă și magnetizarea compusului ternar $CdEr_2Se_4$ (vezi Figura 3.25). Magnetizarea în funcție de câmp magnetic pentru proba monocristalină a compusului ternar $CdEr_2S_4$, măsurată la diferite temperaturi arată o scădere a magnetizării cu creșterea temperaturii (vezi Figura 3.26).



Fig. 3.24. Dependența de câmp magnetic a magnetizării pentru proba poli- și monocristalină a compusului ternar CdEr₂S₄, măsurată la temperatura de 2 K.



Fig. 3.25. Dependența de câmp magnetic a magnetizării pentru proba poli- și monocristalină CdEr₂Se₄, măsurată la temperatura de 2 K.



Fig. 3.26. Magnetizarea în funcție de câmp magnetic pentru proba monocristalină a compusului ternar CdEr₂S₄, măsurată la diferite temperaturi.

În Figura 3.27 este reprezentată dependența de temperatură a susceptibilității magnetice și a inversului susceptibilității magnetice pentru compususl ternar CdYb₂Se₄, măsurată în câmp magnetic de 1 T. Dependența inversului susceptibilității demonstrază un comportament paramagnetic până la temperatura de ~10 K, urmat de o scădere abruptă, care se manifestă mai intens în proba policristalină. După cum s-a presupus anterior, pentru proba policristalină CdYb₂S₄ [159], această deviere de la legea Curie-Weiss se datorează nivelurilor cristaline la energii joase, care devin populate la temperaturi înalte. Valoarea negativă, neobișnuit de mare, a temperaturii Θ_{CW} presupune efecte de frustrații foarte puternice.

Figura 3.28 reprezintă magnetizarea în funcție de câmp magnetic pentru proba mono- și policristalină a compusului ternar CdYb₂Se₄, măsurată la diferite temperaturi. Ca și în cazul compusului CdEr₂S₄, aici s-a observat o scăderea a magnetizării odată cu creșterea temperaturii.

Valorile experimentale ale parametrilor magnetici determinați pentru lantanizii $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb X = S, Se) sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Cercetările împrăștierii cu neutroni asupra probelor policristaline, obținute în cadrul acestei lucrări, arată că compușii ternari CdEr₂S₄ și CdEr₂Se₄ manifestă o stare de tip spin-ice dipolar. Această fază găzduiește un gaz Coulomb de monopoluri magnetice dezvoltate. Cercetarea dinamicii monopolurilor în compușii CdEr₂X₄ (X = S, 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 Er³⁺ efectuată prin împrăștierea inelastică a neutronilor a demonstrat că calculul ratei de salt al monopolului magnetic reproduce cantitativ dinamica rapidă a procesului de relaxare [160].

Proba		$\Theta_{CW,\mathrm{K}}$	$C_m^{Ln^{3+}}$	$p_{e\!f\!f},\mu_{ m B}$
CdEr ₂ S ₄	poli	-3.61	11.452	9.57
	mono	-3.22	10.832	9.31
CdEr ₂ Se ₄	poli	-4.32	11.05	9.40
	mono	-4.13	11.823	9.73
CdYb ₂ Se ₄	poli	-59.16	2.69	4.64
	mono	-50.88	2.76	4.70

Tabelul 3.3. Parametrii magnetici pentru compușii $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb X = S, Se) în baza pământurilor rare.



Fig. 3.27. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice (a) și a invesurlui susceptibilității (b) pentru compusul CdYb₂Se₄. Măsurătorile au fost efectuate în câmp magnetic de 1 T.



Fig. 3.28. Magnetizarea în funcție de câmp magnetic pentru proba mono- și policristalină a compusului ternar CdYb₂Se₄, măsurată la diferite temperaturi.

3.6. Concluzii la Capitolul 3

Cercetările detailate asupra structurii, proprietăților magnetice și a căldurii specifice asupra probelor policristaline și monocristaline ale compusului spinel FeSc₂S₄ cu compoziția chimică bine controlată au stabilit următoarele particularități importante ale acestui material:

(1) Difracția cu raze X asupra probelor monocristaline au demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice $FeSc_2S_4$ și au evidențiat faza secundară impuritară în probele nestoichiometrice $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ cu exces de fier. Excesul de fier din faza secundară cu un profil regular al difracției corespunde unor vacanțe ordonate în sulfura de fier cu compoziția apropiată politipului 5C a pirotitei Fe_9S_{10} . Faza secundară este greu detectabilă în profilul difracției pe probe în formă de pulbere a probelor nestoichiometrice iar. Analiza structurală subliniază un nivel de inversie neglijabil al fazei spinel în ambele tipuri de probe;

(2) Susceptibilitatea magnetică a probelor stoichiometrice (x = 0) este caracterizată prin legea Curie-Weiss într-un interval larg de temperaturi și nu demonstrează nici un semn de ordonare magnetică până la cea mai joasă temperatură măsurată (1.8 K). Nu a fost detectată

118

ireversibilitatea magnetică, ceea ce indică absența disordonării magnetice pentru aceste probe;

(3) Susceptibilitatea probelor nestoichiometrice cu exces de fier (x > 0) manifestă o dependență semnificativă de câmp la temperaturi înalte, ceea ce indică spre o contribuție magnetică adițională datorită prezenței fazei secundare detectate prin difracția cu raze X. Susceptibilitatea manifestă o ireversibilitate magnetică pronunțată mai jos de 80 K cu o despicare clară a curbelor măsurate la răcire în lipsa câmpului magneteic și la răcire în camp magnetic de 1 T, precum și apariția unui efect de histereză magnetică. Faza impuritară manifestă o tranziție într-o stare paramagnetică la temperaturi mai sus de 580 K;

(4) Căldura specifică a probelor stoichiometrice și a celor nestoichiometrice este dominată de contribuția rețelei la temperaturi mai sus de 50 K. Mai jos de 50 K, până la cea mai joasă temperatură, în căldura specifică nu au fost detectate careva anomalii caracteristice ordonării magnetice sau transformărilor structurale;

(5) Mai jos de 20 K, ambele probe poli- și monocristaline demonstrează un maxim larg în căldura specifică care poate fi rezonabil explicat prin contribuția nivelelor electronice ale ionilor de Fe^{2+} cu grad de libertate de spin și orbită pentru faza principală $FeSc_2S_4$;

(6) Rezultatele cercetărilor structurale, magnetice și a căldurii specifice ale compusului frustrat $FeSc_2S_4$ au demonstrat definitiv că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric este starea de tip spin-orbital liquid;

(7) A fost propusă și aplicată o metodă alternativă de pregătire a probelor, care permite obținerea acestora în timp de cîteva minute;

(8) Parametrii structurali și magnetici ale probelor $FeSc_2S_4$, obținuți prin metoda SPS, sunt comparabile cu valorile pentru probele poli- și monocristaline, ceea ce indică spre eficiența sporită a acestei metode;

Studiul proceselor tehnologice de obținere a cristalelor cu compoziția $CdLn_2X_4$ și cercetaera structurii și proprietăților magnetice a contribuit la formularea următoarelor concluzii:

(9) Au fost obținute materiale policristaline ale calcogenizilor $CdLn_2X_4$ (Ln = Er, Yb; X = S, Se), în baza pământurilor rare, fără impurități și fără inversie și pentru prima dată au fost obținute probe monocristaline ale lantanizilor $CdLn_2Se_4$ (Ln = Er, Yb);

(10) Pentru prima dată au fost cercetate proprietățile magnetice ale compusului
 CdYb₂Se₄. Datele obținute pot sta la baza calculului schemelor nivelelor energetice ale acestor compuşi;

(11) Cercetările împrăștierii cu neutroni asupra probelor policristaline arată că compușii ternari $CdEr_2S_4$ și $CdEr_2Se_4$ manifestă o stare de tip spin-ice dipolar, care găzduiește un gaz Coulomb de monopoluri magnetice dezvoltate.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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

1. Au fost stabilite regimurile tehnologice optime de creștere și obținute probe poli- și monocristaline cu structura perfectă ale compușilor spinel AB_2X_4 (A = Mn, Hg, Co, Fe, Cu, Cd; B = Cr, Sc, Er, Yb; X = S, Se) în baza metalelor de tranziție și a pământurilor rare;

2. S-a constatat structura de tip spinel normală și lipsa impurităților în probele cercetate. În cazul compusului FeSc_2S_4 , analiza structurală efectuată pe probe monocristaline a demonstrat prezența fazei spinel pure în probele stoichiometrice și au 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 regular al difracției corespunde unor vacanțe ordonate în sulfura de fier cu compoziția apropiată politipului 5C a pirotitei Fe₉S₁₀ [140];

3. Pentru probele mono- și policristaline obținute au fost determinați parametrii structurali și magnetici principali (α_0 , x(S), T_N , T_C , p_{eff} , Θ_{CW} , C_m) și comparate cu cele din literatură, care în majoritatea cazurilor erau cunoscuți doar pentru probe policristaline [101, 104, 124, 140];

4. În compusul magnetic $MnCr_2S_4$ a fost observat un platou de magnetizare neobișnuit de rigid, care este caracterizat de polarizarea completă a momentelor de crom fără contribuție din partea spinilor de mangan. Ordonarea AFM a subsistemului de mangan în acest compus este stabilită pe toată regiunea platoului. La mijlocul platoului ~ 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 rezultă în propagarea ultrasunetului fără împrăștiere [107];

5. Cercetarea compusului magnetic frustrat MnCr₂S₄ în câmpuri magnetice până la 120 T a evidențiat prezența a șase tranziții de fază. Aceste tranziții a fost descrise în cadrul modelului cuantic gaz-rețea ca tranzițiile superfluid-supersolid (~10 T), supersolid-solid (~25 T), solidsupersolid (~50 T), supersolid-superfluid (~70 T), care sunt simetrice fața de câmpul 40 T. Starea superfluidă trece în cea lichidă la ~80 T unde se atinge starea magnetică la saturație [116]; 6. Schimbarea susceptibilității magnetice și a vitezei ultrasunetului în funcție de temperatură și câmp, observate odată cu descreșterea temperaturii mai jos de 60 K în compusul HgCr₂S₄ cu frustrații de tip bond a fost atribuită dominației fluctuațiilor feromagnetice, iar maximul depistat în susceptibilitate și atenuare la $T_N \approx 23$ K, se datorează tranziției de fază în stare cu ordonarea antiferomagnetică [125];.

7. S-a stabilit că cuplajul magnetoelectric joacă un rol important în compusul frustrat $CoCr_2S_4$, care duce la renormalizarea proprietăților acustice la tranziția în fază cu ordonare ferimagnetică [132];

8. Cercetarea probelor monocristaline din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ a demonstrat că substituirea agentului de transport clor cu agentul de brom duce la creșterea semnificativă a temperaturii de tranziție în starea magnetică ordonată și la manifestarea efectului de magnetorezistență colosală de ~8%, care are loc la temperaturi mai mari de temperatura camerei [101, 135];

9. Susceptibilitatea probelor nestoichiometrice $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ cu exces de fier (x > 0) manifestă o dependență semnificativă de câmp la temperaturi înalte, ceea ce indică spre o contribuție magnetică adițională datorită prezenței fazei secundare detectate prin difracția cu raze X. Susceptibilitatea manifestă o ireversibilitate magnetică pronunțată mai jos de 80 K cu o despicare clară a curbelor ZFC și FC și apariția unui efect de histereză magnetică. Faza impuritară manifestă o tranziție într-o stare paramagnetică la temperaturi mai sus de 580 K. Aceste rezultate au demonstrat definitiv că starea magnetică de bază a compusului stoichiometric FeSc₂S₄ este starea de tip spin-orbital liquid [140].

Elaborările proceselor tehnologice de obținere a probelor poli- și monocristaline cu structura spinel normală, efectuate în cadrul acestei lucrări, au o importanță semnificativă pentru știința și tehnologia materialelor. Informația nouă privind influența tipului agentului de transport asupra structurii cristaline, proprietăților magnetice de bază și a mecanismelor de cuplaj spinrețea, contribuie la aprofundarea înțelegerii fenomenelor fizice fundamentale, care se manifestă în materiale magnetice cu corelații spin-orbitale puternice, ceea ce permite optimizarea parametrilor structurali, magnetici și optici ale acestor materiale, în vederea aplicațiilor în dispozitive spintronice și magneto-optice.

Fenomenele de frustrații magnetice, observate în materialele cercetate, prezintă un interes deosebit din punct de vedere al aprofundării înțelegerii mecanismelor de tranziții magnetostructurale și stărilor magnetice de bază ale acestor compuși. Informația nouă privind descrierea originii acestor fenomene pretinde a avea un impact semnificativ în fizica sistemelor cu corelații electronice puternice.

Rezultatele obținute în lucrarea dată formează o bază de date ale proprietăților fizice ale materialelor magnetice AB_2X_4 cu structura spinel care poate fi folosită de personalul ingineresc, care se ocupă de 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 urma formulării concluziilor referitoare la realizările obținute în cadrul acestei lucrări, pot fi înainte următoarele recomandări:

1. Pentru obținerea monocristalelor din sistemul $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ cu parametrii magnetici avansați agentul de transport clor trebuie înlocuit cu brom. Monocristale perfecte cu tranziție de fază care depășesc temperatura camerei pot fi recomandate pentru designul dispozitivelor spintronice care folosesc fenomenul de magnetorezistență colosală.

2. Diagramele de fază evidențiate pentru compușii studiați în lucrarea dată 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 nivelelor energetice ale ionilor pământurilor rare.

MULTUMIRI

Mulțumesc conducătorului științific, Dr. Hab. Țurcan Vladimir, pentru îndrumarea activităților mele științifice și suportul esențial la executarea acestei lucrări.

Mulțumesc colegilor Dr. Filippova Irina, Dr. Felea Viorel și Drd. Croitori Dorina pentru discuțiile fructuoase și recomandări constructive asupra tematicii tezei de doctor.

Mulțumesc colectivului Laboratorului Fizica Compușilor Semiconductori "S. Rădăuțanu" și administrației Institutului de Fizică Aplicată pentru sprijinul acordat la realizarea obiectivelor temei de doctor.

Mulţumesc Dr. Kravţov Victor Ch. pentru posibitatea de a efectua măsurătorile difracţiei cu raze X pe probe monocristaline.

Mulţumesc colaboratorilor Centrului de Corelaţii Electronice şi Magnetism, Fizica Experimentală V, Institutul de Fizică al Universităţii din Augsburg, Germania, în special Prof. Dr. Alois Loidl şi Prof. Dr. Istvan Kézsmárki, pentru posibilitatea de a efectua măsurătorile difracției cu raze X şi magnetometria SQUID, precum şi pentru discuții fructuoase.

Mulțumesc Dr. Zherlitsyn Sergei și Dr. Scourskii Iurii de la HZRD Laboratorul Câmpurilor Magnetice Înalte, Dresden-Rossendorf, Germania, pentru posibilitatea de a măsura proprietățile magnetice și elastice ale compușilor spinel prin metoda propagării ultrasunetului în câmpuri magnetice statice și de impuls și discuții fructuoase asupra tematicii tezei date.

Mulțumesc pentru suport:

Proiect Institutional CSSDT 11.817.05.03A și 15.817.02.06F;

Proiecte pentru tineri cercetători 16.80012.02.25F; 16.819.02.03F; 15.819.02.01F;

DAAD Scholarship-Research Grants - Short-Term Grants 91656121;

Proiectul SCOPES IZ73Z0_152734/1.

BLIOGRAFIE

[1] Baltzer P. K., Lehmann H.W., and Robbins M., Insulating ferromagnetic spinels. Physical Review Letters 15, 493 (1965).

[2] Menyuk N., Dwight K., Arnott R. J., and Wold A., Feromagnetism in CdCr₂Se₄ and CdCr₂S₄. Journal of Applied Physics 37, 1387 (1965).

[3] Wachter C., The optical, electrical and magnetic properties of the europium chalcogenides and the rare earth pnictides. CRC Critical Review Solid State Science 3, 189, (1972).

[4] Arai T., *et al.*, Magnetoabsortion in single crystal HgCr₂Se₄. Journal of the Physical Society of Japan 34, 68 (1973).

[5] Koguchi N., Masumoto K., Transport properties of the n-type feromagnetic semiconductor $HgCr_{2-x}In_xSe_{4.}(x=0.1)$. Journal of Physics and Chemistry of Solids 41, 1279 (1980).

[6] Shapira Y., Forner S., Olivera N. F., and Reed T., B. Resistivity and Hall effect of EuSe in fields up to 150 kOe. Physical Review B 10, 4765 (1975).

[7] Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R., Krug von Nidda H.-A., Tsurkan V. and Loidl A., Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr₂S₄. Nature 434, 364-367 (2005).

[8] Lems W., Rijnierse P.J., Bongers P.F., Enz U., Photomagnetic effect in a chalcogenide spinel. Physical Review Letters 21, 1643 (1968).

[9] Веселаго В.Г., *et al.*, Фотоферромагнитный эффект в CdCr₂S₄. Письма в ЖЭТФ 15, 316 (1972).

[10] Miyatani K., et al., In: Proc. Int. Conf. on Ferrites, Japan, p. 607, July (1970).

[11] Виноградова Г.И., Голант К.М., Минаков А.А., Тройные полупроводники и их применение. Тез. докл. Всесоюзн. конф. Кишинев, Штиинца, с. 127 (1976).

[12] Methfessel S. and Mattis D.C. Magnetic semiconductors., In: Handbuch der Physik.Bd. XVIII/1 Springer-Verlag, (1968).

[13] Нагаев Э.Л., Физика магнитных полупроводников. Москва, Наука, (1979).

[14] Wojtowicz P.J., Semiconducting ferromagnetic spinel. IEEE Trans. Magnetics, MAG-5, 840 (1969).

[15] Wen C.P., Hersenov P., Philipsborn H., Pinch H., Device application feasibility of single crystal CdCr₂Se₄, a ferromagnetic semiconducting spinel. IEEE Trans. Magnetics, MAG-4, 702 (1968).

[16] Toda M., Tosima S., Magnetocapacitance effect in a metal-CdCr₂Se₄ junction.

Journal of Applied Physics 43, 1751 (1972).

[17] Enz U., et al., Photomagnetic effects. IEEE Trans. Magnetics, MAG-5, 467 (1969).

[18] Iizuka T., Sugano T., Electrical and magnetic propertes of ferromagnetic semiconductor, $CdCr_2Se_4$, thin film. Journal of the Faculty of Engineering, Tokyo University, 33, 373 (1976).

[19] Koguchi N., Masumoto K., Electrical properties of n-type ferromagnetic semiconductor $HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4$. Schottky-Barrier diode. Japanese Journal of Applied Physics 19, Suppl. 19-3, 273 (1980).

[20] Wolf S. A., Awschalom D.D., Buhrman R.A., *et al.*, Spintronics A Spin-Based Electronics Vision for the future. Science Vol 294, pg. 1488 – 1495 (2001).

[21] Haas C., Spin disorder scattering and magnetoresistance of magnetic semicondutors. Physical Review 168, 531 (1968).

[22] Нагаев Э.Л., Электроны, косвеный обмен и локализованые магноны в магнитных полупроводниках. ЖЭТФ 56, 1013 (1969).

[23] Нагаев Э.Л., Магнитные квазимолекулы в ферромагнитных полупроводниках. ФТТ 11, 3438 (1969)

[24] Nagaev E.L., Spin polaron theory for magnetic semiconductors with narrow bands. Physica Status Solidi (b) 65, 11 (1974).

[25] Kasuya T., Yanase A., Anomalous transport phenomena in Eu-chalcogenide aloys. Review of Modern Physics 40, 684 (1968).

[26] Kasuya T., Yanase A. and Takeda T., Stability condition for the paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor. Solid State Communications 8, 1543 (1970).

[27] Kasuya T., Stability condition for molecular magnetic polaron. Solid State Communications 18, 51 (1976).

[28] Goodenough J.B., Description of outer d-electrons in thiospinels. Journal of Physics and Chemistry of Solids 30, 261-280 (1969).

[29] Tsurkan V., Groza J., Bocelli G., *et al.*, Influence of cation substitution on the magnetic properties of $FeCr_2S_4$ ferrimagnet. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, p. 2040-2043 (2005).

[30] Tokura Y., Nagaosa N., Orbital Physics in Transition-Metal Oxides. Science 288, 462 (2000).

[31] Tsurkan V., Lohmann M., Krug von Nidda H.-A., *et al.*, Electron-spin-resonance studies of the ferromagnetic semiconductor FeCr₂S₄, Physical Review B 63, 125209 (2001).

[32] Harbeke G, Berger S.B., Emmenegger F.P., Anomalous absorbtion edge shift in

magnetic HgCr₂S₄. Solid State Communications 6, p. 553-555 (1968).

[33] Ramirez A. P., Colosal magnetoressistance. Journal of Physics: Condensed Matter 9, 8171 (1997).

[34] Zener C., Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with pervoskite structure. Physical Review 82, 403-405 (1951).

[35] Hwang H.Y., Cheong S-W., Ong N.P., and Batlogg B., Spin-polarized intergrain tunneling in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃. Physical Review Letters 77, 2041 (1996).

[36] Ramirez P., Cava R. J., Krajewski J., Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels. Nature 386, 156 (1997).

[37] Fritsch V., Deisenhofer J., Fichtl R., *et al.*, Anisotropic colossal magnetoresistance effect in Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄. Physical Review B 67, 144419 (2003).

[38] Stapele R. P., Sulphospinels. In: Ferromagnetic Materials (Edited by E. P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, v. 3, p. 603 (1982).

[39] Tsurkan V., Samusi D., Pop V., *et al.*, Magnetic properties of FeCr₂S₄: Cu semiconductors. Interface Controlled Materials (ed. By M. Rühle and H. Gleiter, WILEY-VCH Verlag Gmbh, Weinheim), v. 9, p. 50- 53 (2000).

[40] Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., *et al.*, Spin-glass like states in the ferrimagnetic FeCr₂S₄. Physica B 296, 301 (2001).

[41] Fichtl R., V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, *et al.*, Orbital freezing and orbital glass in FeCr₂S₄. Physical Review Letters, vol. 94, 027601/ p. 1-4 (2005).

[42] Tsurkan V., *et al.*, Orbital fluctuations and orbital order in FeCr₂S₄. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 66, p. 2036-2039 (2005).

[43] Kalvius G.M., Krimmel A, Hartmann O., *et al.*, Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in FeCr₂S₄. Journal of Physics: Condensed Matter 22, 052205 (2010).

[44] Tsurkan V., I. Fita, M. Baran, *et al.*, Effect of pressure on the magnetic and transport properties of the ferrimagnetic semiconductor FeCr₂S₄. Journal of Applied Physics, vol. 90 (2), p. 875-881 (2001).

[45] http://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20140502 (vizitat pe 15.12.2017).

[46] Anderson P. W., Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. Physical Review 102, 1008-1013 (1956).

[47] Fritsch V., J. Hemberger, N. Büttgen *et al.*, Spin and Orbital Frustration in MnSc₂S₄ and FeSc₂S₄. Physical Review Letters. 92, 116401 (2004).

[48] Chen G., Balents L., and Schnyder A.P., Spin-Orbital Singlet and Quantum Critical Point on the Diamond Lattice: FeSc₂S₄. Physical Review Letters. 102, 096406 (2009).

[49] Büttgen N., Hemberger J., Fritsch V., *et al.*, Orbital physics in sulfur spinels: ordered, luquid and glassy ground states. New Journal of Physics. 6, 191 (2004).

[50] Krimmel A., Mücksch M., Tsurkan V., *et al.*, Vibronic and Magnetic Excitations in the Spin-Orbital Liquid State of FeSc₂S₄. Physical Review Letters 94, 237402 (2005).

[51] Y. Yamasaki, S. Miyasaka, Y. Kaneko, *et al.*, Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide. Physical Review Letters. 96, 207204 (2006).

[52] Plumb K. W., J. Morey, Rodriguez-Rivera J. A., *et al.*, Antiferomagnetic and Orbital Ordering on a Diamond Lattice Near Quantum Criticality. Physical Review X 6, 041055 (2016).

[53] Morey J.R., Plumb K. W., Pasco C. M., McQueen T. M., Koohpayeh S. M., Growth an characterization of iron scandium sulfide (FeSc₂S₄). Journal of Crystal Growth, 454, 128-133 (2016).

[54] Khaliullin G., Order from disorder: Quantum spin gap in magnon spectra of LaTiO₃ Physical Review B 64, 212405 (2001).

[55] Keimer B., Casa D., Ivanov A., *et al.*, Spin Dynamics and Orbital State in LaTiO₃. Physical Review Letters 85, 3946-3949 (2000).

[56] Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T. and Tokura Y., Magnetic control of ferroelectric polarization. Nature (London) 426, 55 (2003).

[57] Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A. P., and Tokura Y., Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites. Physical Review Letter 92, 257201 (2004).

[58] Kimura T., Lawes G., Goto T., Tokura Y., and Ramirez A. P., Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO₃ (R = Gd, Tb, and Dy). Physical Review B 71, 224425 (2005).

[59] Kenzelmann M., Harris A. B., Jonas S. *et al.*, Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO₃. Physical Review Letter 95, 087206 (2005).

[60] Arima T., Tokunaga A., Goto T. *et al.*, Collinear to Spiral Spin Transformation without Changing the Modulation Wavelength upon Ferroelectric Transition in $Tb_{1-x}Dy_xMnO_3$. Physical Review Letter 96, 097202 (2006).

[61] Katsura H., Nagaosa N., and Balatsky A. V., Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets. Physical Review Letter 95, 057205 (2005).

[62] Mostovoy M., Ferroelectricity in Spiral Magnets. Physical Review Letter 96, 067601 (2006).

[63] Menyuk N., Dwight K., and Wold A., Ferrimagnetic spiral configurations in cobalt

chromite. Journal of Physics (Paris) 25, 528 (1964).

[64] Lyons D. H., Kaplan T. A., Dwight K., and Menyuk N., Classical Theory of the Ground Spin-State in Cubic Spinels. Physical Review 126, 540 (1962).

[65] Hastings J. M. and Corliss L. M., Magnetic Structure of Manganese Chromite. Physical Review 126, 556 (1962).

[66] Tomiyasu K., Fukunaga J., and Suzuki H., Magnetic short-range order and reentrantspin-glass-like behavior in $CoCr_2O_4$ and $MnCr_2O_4$ by means of neutron scattering and magnetization measurements. Physical Review 70, 214434 (2004).

[67] Shirane G., Cox D. E., and Pickart S. J., Magnetic Structures in FeCr₂S₄ and FeCr₂O₄. Journal of Applied Physics 35, 954 (1964).

[68] Kim E. & Chan M. H. W., Probable observation of a supersolid helium phase. Nature 427, 225–227 (2004).

[69] Kim E. & Chan M. H. W., Observation of superflow in solid helium. Science 305, 1941–1944 (2004).

[70] Rittner A. S. and Reppy J., Observation of classical rotational inertia and nonclassical supersolid signals in solid ⁴He below 250 mK. Physical Review Letter 97, 165301 (2006).

[71] Rittner A. S. and Reppy J., Disorder and the supersolid state of solid ⁴He. Phys. Rev. Lett. 98, 175302 (2007).

[72] Kondo M., Takada S., Shibayama Y. and Shirahama K., Observation of non-classical rotational inertia in bulk solid ⁴He. J. Low Temperature Physics. 148, 695–699 (2007).

[73] Aoki Y., Graves J. C. and Kojima H., Oscillation frequency dependence of nonclassical rotation inertia of solid ⁴He. Physical Review Letter 99, 015301 (2007).

[74] Penzev A. Yasuta Y. and Kubota M., AC vortex-dependent torsional oscillation response and onset temperature T_0 in solid ⁴He. Physical Review Letter 101, 065301 (2008).

[75] Hunt B., E. Pratt, V. Gadagkar *et al.*, Evidence for a superglass state in solid ⁴He. Science 324, 632–636 (2009).

[76] Day J. and Beamish J., Low-temperature shear modulus changes in solid ⁴He and connection to supersolidity. Nature 450, 853–856 (2007).

[77] Day J., Syshchenko, O. and Beamish J. D., Intrinsic and dislocation-induced elastic behavior of solid helium. Physical Review B 79, 214524 (2009).

[78] Mukharsky Yu., Penzev A. and Varoquaux E., Low-frequency acoustics in solid ⁴He at low temperature. Physical Review 80, 140504 (2009).

[79] Rojas X., Pantalei C., Maris,H. J. and Balibar S., Acoustic properties of solid ⁴He in the limit of zero impurity. Journal Low Temperature Physics 158, 478–484 (2009).

[80] Lin X., Clark, A. C. and Chan, M. H. W., Heat capacity signature of the supersolid transition. Nature 449, 1025–1028 (2007).

[81] Lin X., Clark A. C. Cheng Z. G. and Chan M. H. W., Heat capacity peak in solid ⁴He: effects of disorder and ³He impurities. Physical Review Letter 102, 125302 (2009).

[82] Liu K-S. and Fisher M. E., Quantum lattice gas and the existence of a supersolid. Journal of Low Temerature Physics 10, 5-6, pp 655-683, (1973).

[83] Wessel S. and Troyer M., Supersolid Hard-Core Bosons on the Triangular Lattice. Physical Review Letter 95, 127205 (2005).

[84] Boninsegni M. and Prokof'ev N., Supersolid Phase of Hard-Core Bosons on a Triangular Lattice. Physical Review Letter 95, 237204 (2005).

[85] Mila F., Ladders in a magnetic field: a strong coupling approach. European Physical Journal B 6, 201 (1998).

[86] Jaime M., Correa V. F., Harrison N., *et al.*, Magnetic-Field-Induced Condensation of Triplons in Han Purple Pigment BaCuSi₂O₆. Physical Review Letter 93, 087203 (2004).

[87] Matsumoto M., Normand B., Rice T. M., and Sigrist M., Magnon Dispersion in the Field-Induced Magnetically Ordered Phase of TlCuCl₃. Physical Review Letter 89, 077203 (2002).

[88] Oshikawa M., Yamanaka M., and Affleck I., Magnetization Plateaus in Spin Chains: "Haldane Gap" for Half-Integer Spins. Physical Review Letter 78, 1984 (1997).

[89] Kageyama H., Yoshimura K., Stern R. *et al.* Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System SrCu₂(BO₃)₂. Physical Review Letter 82, 3168 (1999).

[90] Rice T. M., Quantum mechanics. To condense or not to condense. Science 298, 760 (2002).

[91] Senthil T. Vishwanath A., Balents L., Sachdev S., Fisher M.P., Deconfined quantum critical points. Science 303, 1490 (2004).

[92] Ng K.-K. and Lee T. K., Physical Review Letter 97, 127204 (2006).

[93] Laflorrencie N. and Mila F., Quantum and termal transitions aut of the supersolid phase of a 2D quantum antiferomagnet. Physical Review Letter 99, 027202 (2007).

[94] Siljuasen O. and Sandvik A. W., Quantum Monte Carlo with directed loops Physical Review E 66, 046701 (2002).

[95] Seabra L. and Shannon N., Supersolid phases in realistic three-dimentional spin model. Physical Review Letter 104, 237205 (2010).

[96] Miyata A. and Takeyama S., Magnetic superfluid state în the frustrated spinel oxide $CdCr_2S_4$ revealed by ultrahigh magnetic fields. Physical Review B 87, 214424 (2013).

[97] Weber S., Lunkenheimer P., Fichtl R., *et al.*, Colossal magnetocapacitance and colossal magnetoresistance in HgCr₂S₄. Physical Review Letter 96, 157202 (2006).

[98] Talanov V.M., Calculation of Structural Parameters of Spinel. PhysicaStatusSolid (b) 106, 99 (1981).

[199] Hugh St. C. O'Neil and Navrotsky A., Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution. American Mineralogist, V. 68, 181 – 194, (1983).

[100] **Prodan L.**, Felea V., Țurcan, V., Influența agentului de transport asupra proprietăților fizice ale sistemului magnetic $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$. 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). ISBN 978-9975-88-019-0.

[101] **Prodan L.**, Felea V., Tsurkan V., Influience of transport agent on the physical properties of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ magnetic system. The 8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, pp. 86 (2018).

[102] Lotgering F. K., Spin canting in MnCr₂S₄. Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol.29, pp. 2193 – 2197, (1968).

[103]. Yafet Y., Kittel C., Antiferromagnetic arrangements in ferrites. Physical Review Vol. 87, No. 2, (1952).

[104] **Prodan L.**, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of MnCr₂S₄ spinel, Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 15, N3-4 (2016).

[105] Вонсовский С.В., Магнетизм. Москва, Наука, стр. 313. (1971).

[106] Denis J.-M., Allain Y., Plumier R., Magnetic behavior of $MnCr_2S_4$ in high magnetic fields. Journal of Applied Physics 41, 1091–1093 (1970).

[107] Plumier R., Étude de l'influence du terme d'échange biquadratique sur les comportement d'un spinelle ferrimagnétique normal en presénce d'un champ magnétique intense. C. R. Acad. Sci. 271, 184 (1970).

[108] Nogues M., Mejaï M., Goldstein L., Phase relationships and magnetic phase diagram in the system $Mn_{l-x}Cu_xCr_2S_4$. Journal of Physics and Chemistry of Solids 40, 375–379 (1979).

[109] Tsurkan V., Zherlitsyn S., **Prodan L.**, *et al.*, Ultra-robust high-field magnetization plateau and supersolidity in bond-frustrated MnCr₂S₄. Science Advances 3, e1601982 (2017).

[110] Zapf V., Jaime M., Batista C. D., Bose-Einstein condensation in quantum magnets. Review in Modern Physics 86, 563–614 (2014).

[111] Balents L., Spin liquids in frustrated magnets. Nature 464, 199–208 (2010).

[112] Bergman D., Alicea J., Gull E., Trebst S., Balents L., Order-by-disorder and spiral spin-liquid in frustrated diamond-lattice antiferromagnets. Nature Physics 3, 487–491 (2007).

[113] Krimmel A., Mücksch M., Tsurkan V. *et al.*, Magnetic ordering and spin excitations in the frustrated magnet MnSc₂S₄. Physical Review B 73, 014413 (2006).

[114] Takeyama S., Sakakura R., Matsuda Y. H., Miyata A., and Tokunaga M., Precise Magnetization Measurements by Parallel Self-Compensated Induction Coils in a Vertical Single-Turn Coil up to 103. Jornal of Physical Society of Japon 81, 014702 (2012).

[115] Portugall O., Puhlmann N., Muler H.U., Barczewski M., Megagauss magnetic field generation in single-turn coils: new frontiers for scientific experiments. Journal of Physics D: Applied Physics 32, 2354 (1999).

[116] Miyata A., Nomura T., **Prodan L.** *et al.*, Yafet-Kittel model compound in ultra-high magnetic fields: Complete phase diagram of $MnCr_2S_4$ up to 120 T. Submitted to Physical Review Letter (2018).

[117] Plumier R., The magnetic structure of sulfur spinel MnCr₂S₄ under applied magnetic field. J. Phys. Chem. Solids 41, 871–873 (1980).

[118] Matsuda H., Tsuneto T., Off-diagonal long-range order in solids. Prog. Theor. Phys. Suppl. 46, 411–436 (1970).

[119] 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).

[120] S. Gao, O. Zaharko, V. Tsurkan, *et al.*, Spiral spin-liquid and the emergence of a vortex-like state in MnSc₂S₄. Nature Physics 13, 158 (2017).

[121] Chapon L.C., Radaelli P.G., Hor Y. S., Telling M.T.F., and Mitchell J.F., Noncollinear long-range magnetic ordering in HgCr₂S₄. Arxive: arxiv.org/abs/cond-mat/0608031v2 (2006).

[122] Wohlfarth E. P Handbook of Ferromagnetic Materials. North-Holland , Amsterdam, Vol. 3, p. 603 (1982), eBook ISBN: 9780444536914.

[123] Tsurkan V., Hemberger J., Krimmel A. *et al.*, Experimental evidence for competition between antiferromagnetic and ferromagnetic correlations in $HgCr_2S_4$. Physical Review B 73, 224442 (2006).

[124] Felea V., Prodan L., Stefanet E., Turcan V., Proprietățile magneto-structurale ale

compusului cu structura de tip spinel $HgCr_2S_4$. Conferința științifică internațională "Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației". Universitatea de Stat "Bogdan Petriceicu Hasdeu" din Cahul, Cahul , pp. 370-373 (2016). ISBN 978-9975-88-019-0.

[125] Felea V., **Prodan L.**, Stefanet E., Cong P.T., Zherlitsyn S., and Tsurkan V., Ultrasound propagation in bond frustrated $HgCr_2S_4$ spinel in magnetic fields. Low Temperature Physics, v. 43, No. 5 (2017).

[126] Tsurkan V., S. Zherlitsyn, S. Yasin, *et al.*, Unconventional Magnetostructural Transition in CoCr₂O₄ at High Magnetic Fields. Physical Review Letter 110, 115502 (2013).

[127] Sagredo V., Moron M.C., and Delgado G.E., Magnetic properties of CoCr₂S₄.Physica B 384, 82 (2006).

[128] **Prodan L.**, Felea V., Țurcan V., Proprietățile magnetice și elastice ale compusului spinel $CoCr_2S_4$ Conferința științifică internațională "Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației". Universitatea de Stat "Bogdan Petriceicu Hasdeu" din Cahul, Cahul, pp. 272-276 (2017). ISBN 978-9975-88-019-0.

[129] K. Dey, Karmakar A., Indra A., *et al.*, Thermally assisted and magnetic field driven isostructural distortion of spinel structure and occurrence of polar order in CoCr₂S₄. Physical Review B 92, 024401 (2015).

[130] Zherlitsyn S., Tsurkan V., Zvyagin A. A. *et al.*, Novel phase transition and metastable regions in the frustrated magnet $CdCr_2O_4$. Physical Review B 91, 060406(R) (2015).

[131] Gibart P., Dormann J.-L., and Pellerin Y.. Magnetic Properties of $FeCr_2S_4$ and $CoCr_2S_4$. Physica Status Solidi 36, 187 (1969).

[132] Felea V., Cong P.T, **Prodan L.**, *et al.*, Magnetic and acoustic properties of CoCr₂S₄. Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur, v. 43, No. 11, pp. 1618–1621 (2017).

[133] Mitoseriu O., Mitoseriu L., Cristalografia. Editura "Porto-Franco", Galati, Vol 1, pp. 187-188 (1998).

[134] Kalvius G.M., Krimmel A., Hartmann O., *et al.*, Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in FeCr₂S₄. Jornal of Physics Condensed Matter 22, 052205 (2010).

[135] **Prodan L.,** The magnetic and structural properties of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ single crystals grown by chemical transport reactions. Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 13, N3-4, pp. 144 – 147 (2014).

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

[137] Țurcan V., Teza de doctor habilitat "Fenomene magnetice și de transport în semiconductori magnetici ternari ACr_2X_4 (A = Fe, Mn, Cu, Hg, Cd; X = S, Se) ordonați și dezordonați". IFA al ASM, Chisinau (2001), p. 150. C.Z.U. 537.311.

[138] Tomas A., Guittard M., Rigoult J., and Bachet B., Matterial Research Bulletin.14, 249 (1979).

[139] Tomas A., Guittard M., Barthelemy E., and Flahaut J., Crystal structure of cubic MnSc₂S₄ and Mn_{2.29}Sc_{1.14}S₄. Matterial Research Bulletin 16, 1213 (1981).

[140] Tsurkan V., **Prodan L.,** Felea V., *et al.*, Structure, magnetic susceptibility, and specific heat of the spin-orbital-liquid candidate FeSc2S4:Influence of Fe off-stoichiometry. Physical review B 96, 054417 (2017).

[141] Powell A. V., Vaqueiro P., Knight K. S., Chapon L. C., and Sánchez R. D., Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe₇S₈: A powder neutron-diffraction study. Physical Review B 70, 014415 (2004).

[142] Wang H. and Salveson I., A review on the mineral chemistry of the nonstoichiometric iron sulphide, $Fe_{1-x}S$ ($0 \le x \le 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures. Phase Transitions 78, 547 (2005).

[143] Elliot A. D., Structure of pyrrhotite 5C (Fe₉S₁₀). Acta Crystallography B 66, 271 (2010).

[144] Biffin A., Ruegg Ch., Embs J., *et al.*, Magnetic Field Dependence of Excitations Near Spin-Orbital Quantum Criticality. Physical Review Letter 118, 067205 (2017).

[145] Pawlak L. and Duczmal M., International Journal of Modern Physics 7, 1020 (1993).

[146] Lotgering F. K., On the ferrimagnetism of some sulphides and oxides Philips Research Reports 11, 190 (1956).

[147] Büttgen N., Hemberger J., Fritsch V., *et al.*, Orbital physics in sulfur spinels: ordered, liquid and glassy ground states. New Journal of Physics 6, 191 (2004).

[148] Mittelstädt L., Schmidt M., Wang Z., *et al.*, Spin-orbiton and quantum criticality in FeSc2S4. Physical Review B 91, 125112 (2015).

[149] Altschuler S. A. and Kozyrev B. M., Electron Paramagnetic resonance in Transition Element Compounds. Nauka, Moscow, , p. 428 (1972).

[150] Mydosh J. A., Spin Glasses: An Experimental Introduction. Taylor and Francis, London, (1993).

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

[152] Koulialias D., Kind J., Charilaou M., *et al.*, Variable defect structures cause the magnetic low-temperature transition in natural monoclinic pyrrhotite. Geophysical Journal International, 204, 961 (2016).

[153] Hemberger J., Rudolf T., Krug von Nidda H.-A., *et al*, Spin-driven phonon splitting in bond-frustrated ZnCr₂S₄, Physical Review Letter 97, 087204 (2006).

[154] Lee S.-H., Broholm C., Ratcliff W., *et al.*, Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet, Nature 418, 856–8 (2002).

[155] Hemberger J., Krug von Nidda H.-A., Tsurkan V., and Loidl A., Large magnetostriction and negative thermal expansion in the frustrated antiferromagnet ZnCr₂Se₄, Physical Review Letter 98, 147203 (2007).

[156] Fujii H., Okamoto T., Kamigaichi T., Crystallographic and magnetic studies of rare earth chalcogenide spinels, Journal of Physical Society of Japan 32, 1432 (1972).

[157] Ben-Dor L., Shilo I., Felner I., CdEr₂S₄: Magnetic and Mossbauer measurements. Journal of Solid State Chemistry. 39, 257-258 (1981).

[158] Pokrzywnicki S., Czopnik A., Wróbel B., and Pawlak L., Crystal field theory interpretation of the magnetic susceptibility of CdYb₂Se₄ spinel, Physica Status Solid 64, 685 (1974).

[159] Lau G. C., Freitas R. S., Ueland B. G., Schiffer P., and Cava R. J., Geometrical magnetic frustration in rare-earth chalcogenide spinels. Physical Review B 72, 054411 (2005).

[160] Gao S., Zaharko O., Tsurkan V., **Prodan L.**, *et al.*, Dipolar spin ice states with a fast monopole hopping rate in CdEr₂ X_4 (X = Se, S). Physical Review Letters 120, 137201 (2018).

[161] Goldstein L., *et al.*, Chemical transport of FeCr₂S₄. Journal of Crystal Growth 20 pp. 24 - 28. (1973).

[162] Masumoto K., Nakatani I., Growth by chemical transport and some properties of ferromagnetic CuCr₂Se₄ single crystals. Trans. Japanese Institute of Metals, 17, pp. 519-526 (1976).

[163] Guillon O. *et al.*, FAST/SPS: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. Advanced Engineering Materials, 16, No. 7, (2014).

[164] Chang B. A. *et al.* Spark plasma sintering of negative temperature coefficient thermistore ceramics. Materials Science « Sintering Techniques of Materials«, ISBN 978-953-51-2033-9, Chapter 2, (2015).

[165] McCuser L.B., Von Dreele R. B., Cox D. E., LoueÈrd D. and Scardie P., Rietveld refinement guidelines. Journal Applied Crystallography 32, 36-50 (1999).

[166] Rodriguez-Carvajal J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B 192, 55-69 (1993).

[167] Brian H.T., *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. Powder Diffraction, Vol. 21, No. 1, (2006).

[168] http://www.exvil.lt/wp-content/uploads/2012/04/WDS_Explained.pdf (Oxford Instruments Analitical- technical briefing) (vizitate pe data de 10.02.2018).

[169] Reed S. J. B. Wavelength-dispersive x-ray spectrometry, Mikrochim. Acta (Suppl.) 15, 29-36 (1998).

[170] Reed S. J. B., Wavelength dispersive spectrometry: a review, in X-ray spectrometry in electron beam instruments. Press, New York), pp. 221-238, (1995).

[171] https://sites.google.com/site/squiddevices/home (vizitat pe 04.01.2018).

[172] http://www.geocities.ws/pranab_muduli/dcsquid.gif (vizitat pe 04.01.2018).

[173] Mason W. P., Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics D. Van Nostrand 4, 39 (1959).

[174] Lüthi B., Physical Acoustics in the Solid State. (Berlin: Springer) p. 428 (2005).

[175] Zherlitsyn S., Yasin S., *and* Wosnitza J., Spin-lattice efects in selected antiferromagnetic materials (Review Article). Low Temperature Physics 40, 123 (2014).

[176] Kim T. J.,Grill W., Determination of the velocity of ultrasound by short pulse switched sinusoidal excitation and phase-sensitive detection by a computer-controlled pulse-echo system. Ultrasonics 36, 233 (1998).

[177] Niksch M., and Grill W., Numerical Calculations of Ultrasonic Echo Patterns and Implications on the Determination of the Velocity of Sound. Acoustica 64, 26 (1987).

[178] Wolf B., Thesis Universität Frankfurt p. 74 (1993).

[179] Herlach F., Pulsed magnets. Reports on Progress in Physics 62, 859 (1999).

[180] Zherlitsyn S., Wustmann B., Herrmannsdörfer T., and Wosnitza J., Status of the Pulsed-Magnet-Development Program at the Dresden High Magnetic Field Laboratory HLD. IEEE transaction on aplied seperconductivity, Vol. 22, No. 3, p. 1-3 (2012).

[181] Truell R., Elbaum C. and Chick B. B., Ultrasonic methods in solid state physics. Academic press, New York and London, p. 421-423 (1969).

[182] Erfanifam S., Dissertation "Ultrasoun investigation of spin-ice materials". Technische Universitat Dresden, p.84 (2013).

[183] Zestrea V., Kodash V. Y., Felea V. *et al.*, Structural and magnetic properties of $FeCr_2S_4$ spinel prepared by field-activated sintering and conventional solid-state synthesis. Journal of Material Science 43, 660–664 (2008).

Anexa 1. Metode de obținere și cercetare a compușilor AB_2X_4 cu structura spinel

În cadrul acestei anexe sunt descrise metodele, tehnicile și tehnoogiile utilizate pentru realizarea acestei teze.

A1.1.Metode de obținere a cristalelor cu structura de tip spinel în baza metalelor de tranziție

Metoda reacțiilor chimice de transport este utilizată pe larg la obținerea monocristalelor diferitor compuși semiconductori. Ea prezintă una din variațiile metodei de obținere a cristalelor din fază gazoasă. Deosebirea esențială a acestei metode de altele constă în faptul că în fiola de cuarț se introduce nu numai materialul compusului dat, dar și un halogen, care intrând în anumite condiții termice în reacție cu materialul compusului dat formează compuși volatili. Sub influența unui gradient de temperatură compușii volatili formați se transportă în zona cu temperaturi mai joase unde are loc descompunerea acestora și formarea monocristalelor de FeCr₂S₄, unde agent de transport este folosit clorul (Cl), au loc 13 reacții independente de descompunere [161]. În Figura A1.1 este prezentată dependența de temperatură a presiunii vaporilor de gaz în ecuația de echilibru a compusului spinel FeCr₂S₄, unde clorul a fost utilizat în calitate de agent de transport. Prin urmare, reacția de descompunere de bază se consideră:

 $FeCr_2S_4(s) + 4Cl_2(g) \Leftrightarrow FeCl_2(g) + 2CrCl_3(g) + 2S_2(g)$ A1.1

Metoda reacțiilor chimice de transport este de perspectivă pentru obținerea monocristalelor compușilor ce au un punct înalt de topire și a compușilor ce se topesc incongruent (prin descompunere). Această metodă se deosebește esențial de metoda sublimării prin aceia că în prezența unui anumit agent-transportor transportarea materialului are loc și atunci când densitatea vaporilor este neesențială.

Schematic procesul de acțiune reciprocă dintre substanța solidă iA(s) și cea gazoasă (transportor) kB(g) poate fi prezentat prin ecuația:

$$iA(s) + kB(g) = jC(g) + ...$$
 A1.2

unde kB (g) este transportatorul în calitatea căruia se folosesc diferiți halogeni – iod, clor, brom etc., sau compuși ale acestora, ce se descompun prin eliminarea halogenilor. Substanța volatilă jC(g) ce se formează, se transportă prin difuzie sau convecție din zona de reacție în altă zonă, care are alți parametri termici, ceea ce asigură petrecerea reacției în direcție opusă.

Prin urmare, se formează reacții endotermice, care transportă compusul de la temperaturi înalte (T_1) la temperaturi joase (T_2) ($T_1 \rightarrow T_2$). Și respective, în cazul reacțiilor exotermice, materialul se transportă din regiunea rece în cea cu temperatură mai înaltă ($T_2 \rightarrow T_1$). Cel mai mare efect de transport se presupune că va avea loc atunci când valoarea numerică a constantei de echilibru K_p la temperatura medie de transport $[\overline{T} = (T_1+T_2)/2]$ este aproape de unitate. Constanta de echilibru poate fi calculată din date termodinamice a reacției de transport.



Fig. A1.1. Dependența de temperatură a presiunii vaporilor de gaz în ecuația de echilibru a compusului spinel FeCr₂S₄, unde agent de transport este clorul [161].

Cantitatea de transportor n(A,) folosită în această metodă de creștere, poate fi calculată prin ecuația *Schäfer*, care se bazează pe difuzie.

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t'} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\Sigma p} \cdot \frac{\overline{T}^{0.75} \cdot q}{s} \cdot 0.6 \cdot 10^{-4} (mol \cdot h^{-1})$$
(A1.3)

unde, $\dot{n}(A)$ rata de transport $(mol \cdot h^{-1})$, *i*, *j* sunt coeficienți stoichiometrici în ecuația de transport, $\Delta p(C)$ reprezintă diferența parțială de presiune a tipului de transportor efectiv *C* (bar), Σp presiunea totală (bar), \overline{T} temperatura medie de-a lungul traiectorie difuziei (*K*), *q* secțiunea transversală a traiectoriei difuziei, *s* lungimea traiectoriei difuziei, t' durata timpului de transport.

Metoda reacțiilor chimice de transport face parte din metodele cel mai des folosite pentru obținerea monocristalelor semiconductorilor magnetici cu o structură cristalină perfectă și proprietăți fizice unice. Anume cu ajutorul acestei metode s-a reușit obținerea monocristalelor perfecte din sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄, care manifestă magnetorezistență colosală la temperatura camerei, precum și a monocristalelor ACr_2S_4 cu proprietăți multiferoice. De asemenea, s-au

obținut și alte materiale din această clasă, și anume $CdCr_2S_4$ cu lățimea liniei de rezonanță feromagnetică de 2.1 x 10⁻⁴ și 1.6 x 10⁻⁴ T, ceea ce indică omogenitatea și perfecțiunea înaltă a acestor cristale. În comparație cu aceasta, folosind metoda de creștere din soluții valorile lățimii liniei de rezonanță ating respectiv 10.5 x 10⁻⁴ și 3.2 x 10⁻⁴ T.

După cum s-a menționat mai sus, metoda de creștere prin reacții chimice de transport s-a utilizat cu succes la creșterea monocristalelor semiconductoare magnetice AB_2X_4 cu structura de tip spinel. În această metodă materialele inițiale sunt sub formă de elemente sau compuși binari, de o puritate înaltă, dar cel mai frecvent în formă de pulbere. Prin urmare, pentru obținerea monocristalelor mai întâi se utilizează metoda de sinteză convențională în stare solidă, pentru a obține materialul policristalin. În procesul de obținere a probelor policristaline pentru a facilita difuzia materialelor inițiale elementele se amestică, apoi se presează în formă de tablete. Amestecul obtinut este introdus în fiole de cuart, care în unele cazuri sunt carbonizare pentru a reduce interacțiunea materialului cu pereții fiolei. După care, fiolele sunt vidate până la 10⁻² mbar și ermetizate. În dependentă de compus, amestecul obținut este încălzit lent până la aproximativ 600 °C, menținând temperatura constantă timp de aproximativ 7 zile. Această temperatură este condiționată de presiunea înaltă a vaporilor de sulf. Pentru ca materialul să devină mai omogen este necesar ca tableta să fie măcinată și presată din nou, iar procesul descris mai sus se va repeta până când vor fi obținute policristale fără impurități. Fiecare ciclu de pregătire a materialelor policristaline este diferit, iar temperaturile(600 – 1000 °C) și timpul de pregătire(7 - 10 zile/ciclu) se aleg individual în dependență de compus. Pentru păstrarea stoichiometriei, după prima și a doua fază în amestec, de obicei, se adăugată o anumită cantitate de S, pentru compensarea pierderilor după procesul de sintetizare. De mentionat că după fiecare proces de sintetizare probele obținute sunt supuse măsurărilor în SQUID și XRD.

Probele policristaline obținute, după cum a fost descris mai sus, sunt introduse împreună cu materialul transportor în fiole de cuarț, care se pompează până la vid de apr. 10^{-2} mbar și se încapsulează. În dependență de material fiolele pot fi carbonizate, iar în unele cazuri se folosesc fiole duble. Fiolele încapsulate se plasează în cuptoare speciale cu două zone de lucru, unde este format un gradient de temperatură. În zona sursei (T_1) transportorul trece în stare gazoasă, reacționează cu materialul inițial, formând compuși volatili, care sub influența gradientului de temperatură se transportă în zona de temperaturi mai joase (T_2) - de cristalizare, unde are loc descompunerea lor și creșterea monocristalelor. Acest proces este reversibil.

Datorită faptului că parametrii termodinamici pentru compuşii formați în procesul de creștere nu sunt cunoscuți precum și reacțiile substanței cu gazul transportor nu au fost cercetate, analiza termodinamică a proceselor de transport în lucrarea data nu s-a efectuat. De obicei,

intervalul de temperaturi, gradientul de temperatură de-a lungul fiolei și cantitatea de transportor se aleg în mod empiric. De exemplu, experimentele în lucrarea [162] au fost efectuate pentru creșterea compusului model CuCr₂Se₄. Pentru evaluarea concentrației transportorului transferul a fost efectuat la temperatura sursei 950 °C și variația temperaturii 900 °C de-a lungul fiolei. Datele experimentale sunt prezentate în Tabelul A1.1.

După cum se poate observa din Tabelul A1.1, odată cu creșterea concentrației transportorului crește și ieșirea reacției și se măresc dimensiunile cristalului, în același timp forma lor schimbându-se de la octaedrică la cea de placă. Concentrația optimă pentru creșterea cristalelor voluminoase constituie ~ 6,4 mg/cm³. În direcția cercetării dependenței dimensiunilor și formei cristalelor de temperatura sursă și a cea de cristalizare au fost efectuate o serie de experimente ce presupun variația temperaturii zonei sursă în diapazonul $T_1 = 650 - 1150$ °C, zonei de cristalizare $T_2 = 600 - 1050$ °C și a gradientului de temperatură ΔT de la 50 la 200 °C.

Cantitatea	Cantitatea reacțiilor	Forma	Dimensiunile
de transportor,	la ieșire, g	cristalelor	maxime, mm
mg/cm ³			
3.2	0.73	octaedrică	1×1×1
6.4	1.65	plăci octaedrică	3×2×1,5
			7×7×05
9.6	1.67	plăci	12×8×0.2

Tabelul A1.1. Datele experimentale ale procesului de optimizare a cantității de transportor [162].

S-a dovedit faptul că dimensiunile și forma cristalelor depind într-o mare măsură de gradientul de temperatură dintre T_1 și T_2 . La temperaturi joase cristalele cresc având forma unor plăci hexagonale și trigonale în planul (111). La temperaturi mai înalte se formează cristale de formă octaedrică, compuse dintr-un pachet de plane (111). În cazul temperaturilor mai mari de 1100 °C monocristale nu s-au obținut. Astfel, s-a stabilit că condițiile optime de obținere a monocristalelor CuCr₂Se₄ este $T_1 = 950$ °C și $T_2 = 800$ °C.

Schema instalației experimentale pentru creșterea monocristalelor, folosite ca obiect de studiu în lucrarea dată, este prezentată în Figura A1.2. Această instalație constă dintr-un cuptor cu două zone de lucru, temperaturile cărora se reglează independent cu ajutorul dispozitivelor de stabilizare a temperaturii TPM101. Acest dispozitiv funcționează pe principiul PID (Proporțional – Integral - Diferențial) în conexiune cu blocul БУСТ – sistem de dirijare a triacurilor și tiristoarelor. Datorită acestor dispozitive regimurile de temperatură din cuptor se mențin cu o precizie de ~ 0.5 °C, la temperatura sursei $T_1 = 1100$ °C. Fiola se introduce în cuptor astfel încât

extremitățile să fie plasate în regiunile de temperaturi constante (T_1 , T_2), iar distribuția temperaturii în cuptor să aibă profilul prezentat în Figura A1.3. Pentru micșorarea numărului de centre de cristalizare se folosește regimul pendular de schimbare a temperaturii.



Fig.A1.2. Prezentarea schematică a instalației experimentale de creștere a monocristalelor.



Fig. A1.3. Profilul de temperatură în cuptorul experimental.

Este bine cunoscut faptul că pentru calcogenizii ternari, mai ales pentru sulfizi, temperatura de sintetizare din stare solidă la aplicarea metodei convenționale este limitată de presiunea înaltă a vaporilor de sulf și de obicei această temperatură nu depășește 700 - 750 °C. La această temperatură interacțiunea materialelor inițiale (elementelor pure sau sulfizilor binari) este de fapt mică. În consecință, pentru a atinge reacția completă și pentru a obține faza ternară omogenă, de obicei, sunt necesare mai multe cicluri de sintetizare cu tratament termic îndelungat de omogenizare (de ordinul săptămânilor sau chiar lunilor). Așadar, metodele alternative de preparare ale acestor compuși sunt foarte bine venite.

Astfel, în afară de metoda convențională, descrisă mai sus, în ultimii ani devine tot mai populară o metodă alternativă, numită sintetizarea în plasmă de scântei sau "Spark Plasma Sintering" (SPS). SPS este o metodă efectivă, relativ nouă, pentru prepararea rapidă a unui șir larg de materiale de diferite tipuri. Această metodă folosește tensiunea de puls al curentului continuu DC aplicată la pulbere care se presează la o presiune relativ mică (<100 MPa). Datorită încălzirii directe, rata de încălzire poate atinge valori foarte mari (până la 1000 °C/min), iar timpul total de sintetizare este de ordinul minutelor. Metoda SPS s-a dovedit a fi foarte efectivă pentru sintetizarea reactivă, adică sintetizarea și sintetizarea simultană. Această metodă a fost aplicată cu succes pentru sintetizarea unui număr de compuși binari și ternari cum ar fi MgB₂ din elemente consistente, supraconductori în baza cupraților și materiale cu structura "perovskit" din amestecul de pulberi oxidici. Pe lângă aceasta, în comparație cu sintetizarea convențională, a fost arătată o activare considerabilă a reacției între Al₂O₃ și TiO₂ la formarea compusul Al₂TiO₅ prin aplicarea unui câmp electric. Prin urmare, procesul SPS este caracterizat de o eficiență termică înaltă deoarece are loc încălzirea directă a matricei din grafit de un curent AC mare cu scântei și a materialelor pulbere presate în formă de pastilă. În rezultat se obține o masă sintetizată compactă și omogenă de o calitate înaltă, care se datorează topirii uniforme și purificării suprafeței cauzată de dispersia punctelor de scântei.

Astfel, metoda SPS constă dintr-un sistem de încărcare mecanică, care acționează în același timp ca un circuit electric de putere înaltă, plasat în atmosferă controlată [163]. Datorită conductivității electrice bune ale materialelor utilizate în calitate de instrumente, tensiunea scăzută (de obicei mai jos de 10 V aplicată întregii setări) produce curenți mari (tipic de la 1 la 10 kA), ceea ce duce la încălzirea Joule eficientă (vezi Figura A1.4). Chiar și în cazul sintetizării pulberilor care nu conduc energia electrică, încălzirea este foarte rapidă și transmisă eficient prin toată suprafața probei. În dependență de programul utilizat este posibil de a defini durata pulsului și pauza sau chiar mai multe modele de pulsuri. Durata tipică a pulsului este de ordinul a câteva milisecunde. Datorită geometriei compacte a matricei de grafit și a pistonului sunt posibile cicluri de sintetizare cu cea mai mare rată de încălzire de 1000 °C/min și permite de a reduce esențial durata totală a procesului de preparare și costurile de energie. De asemenea, sunt posibile rate de răcire standarde de 150 °C/min, adițional, răcirea activă sub flux de gaz permite de a atinge rata de răcire de 400 °C/min. În același timp, aplicarea simultană a presiunii mecanice uniaxiale îmbunătățește densitatea (de obicei sarcina maximă este între 50 și 250 kN). Procesul poate avea loc în vid sau în gaz protector la presiunea atmosferică: toate părțile încălzite se află într-o cameră de răcire cu apă. De obicei, controlul procesului de sintetizare este efectuat de măsurarea temperaturii, dar de asemenea poate fi efectuat prin metode ca controlul puterii,

curentului sau cel mai simplu controlul deplasării. Temperatura maximă de lucru pentru instrumentele standarde din grafit ajunge până la 2400 °C.

Indiferent, se încălzește proba sau matricea, aceasta depinde de rezistența electrică a componentelor și însăși de materialul probei (Figura A1.5). În cazul probei formate din material conductiv, cel mai bun rezultat se va obține în cazul utilizării matricei izolatoare, deoarece, curentul este forțat să treacă prin material, generând cea mai mare densitate de curent posibilă (vezi Figura A1.5(b)). La fel, este posibil de sintetizat și materiale neconductive prin crearea unui model de încălzire, similar unui ciclu rapid de presare la cald (Figura A1.5(c)). În cazul când se utilizează o matrice de grafit curentul poate fi forțat să treacă prin materialul probei prin aplicarea peliculelor izolate electric ca un strat de separare pe suprafața interioară a matricei. Rezultatele sunt comparabile cu cele demonstrate în Figura A1.5(b).



Fig. A1.4. Schema instalației de bază a sistemului SPS [164].



Fig. A1.5. Fluxul de curent schematic în cazul: (a) matrice și material conductiv, (b) material conductiv, matrice izolatoare, (c) material neconductiv, matrice conductivă [163].

Metoda de excitație de tip "ON-OFF" cu curent continuu generează: plasma de scântei, presiunea de șoc cu scântei, căldura Joule, și efectul de difuzie al câmpului electric. În procesul SPS suprafețele particulelor de praf sunt cu mult mai ușor purificate și activate de cât în procesul electric convențional și este accelerat transferul de material la nivel micro și macro. În așa fel se obține o masă compactă de o calitate înaltă la temperaturi mai mici și într-un timp cu mai scurt de cât în procesul conventional de sintetizare în starea solidă.

Figura A1.6 demonstrează curgerea curentului de impuls prin particulele de pulbere în matricea SPS de sintetizare. Atunci când apare o descărcare cu scântei în spațiul liber sau în locul contactului între particulele materialului, momentan în acest loc se generează o stare cu temperatură înaltă de ordinul zeci de mii de grade Celsius. Aceasta duce la evaporarea și topirea la suprafață a particulelor de pulberi în procesul SPS, și la formarea "neck"-urilor în jurul ariei de contact între particule.



Fig. A1.6. Curgerea curentului pulsat prin particule de pulberi.

A1.2 Metoda de analiză structurală și a compoziției chimice (XRD și WDS)

Cercetările structurale în lucrarea dată au fost efectuate folosind metoda difracției cu raze X (XRD). Această metodă de analiză structurală lucrează în baza metodei Bragg în configurația θ -2 θ (vezi Figura A1.7). Probele experimentale sunt în forma de pulbere, obținute prin măcinarea probelor policristaline, monocristaline sau a celor obținute prin metoda SPS. În cadrul acestei metode este utilizată sursa de radiație monocromatică cu lungimea de undă λ = 1.54056 Å a liniei Cu K_a. Experimentele sunt efectuate la temperatura camerei folosind difractometrul STADI-P (STOE&CIE) la Institutul de Fizică al Universității din Augsburg, Germania.

Metoda lui Bragg constă în următoarele: un fascicul de raze X ajunge pe suprafața unui

cristal, și este incident pe un plan de atomi, iar cel reflectat se află în același plan vertical, ei formează unghiuri egale cu planul cristalului. Condițiile pentru interferența constructivă a fasciculului reflectat de un plan de atomi cu fasciculul reflectat de un alt plan de atomi, separat de primul prin distanta interplanară *d* sunt formulate prin ecuația Bragg:

$$n\lambda = 2d\mathrm{sin}\theta \tag{A1.4}$$

Astfel, diferența de drum este egală cu $2d\sin\theta$, unde θ este unghiul Bragg (unghiul dintre fasciculul incident și planul atomilor). Pentru a obține interferența constructivă, diferența de drum $2d\sin\theta$ trebuie să fie egală cu lungimea de unda λ sau un multiplu întreg al acestei lungimi de undă, $n\lambda$, unde *n* este un număr întreg.



Fig. A1.7. Prezentarea schematică a metodei Baragg în configurația θ -2 θ .

Distanța interplanară *d* este determinată prin expresia:

$$d = a_0/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$
(A1.5)

unde *a*⁰ este parametrul rețelei cristaline și *hkl* sunt indicii Miller pentru reflecții diferite.

Datele experimentale ale difracției cu raze X au fost procesate în conformitate cu metoda standard Rietveld utilizând programul FULLPROF [165,166]. În metoda Rietveld parametrii folosiți la descrierea difractogramei se variază în așa mod încât să fie posibil de a minimiza diferența dintre difractograma experimentală și cea teoretică pentru modelul structural utilizat. Intensitatea reflecțiilor se calculează conform:

$$\boldsymbol{y}_{ci} = s \sum_{K} \boldsymbol{L}_{K} \left| \boldsymbol{F}_{K} \right|^{2} \phi (2\theta_{i} - 2\theta_{K}) \boldsymbol{P}_{K} \boldsymbol{A} + \boldsymbol{y}_{bi}$$
(A1.6)

unde *s* – factorul de scalare, *k* – indicile Miller, L_K – factorul Lorentz, φ_K – funcția de profil a reflecției Bragg, P_K – funcția pentru orientare, *A* – factorul de absorbție, F_{K} - factorul de structură,
y_{bi} – intensitatea fondului. Ca rezultat al procesării datelor experimentale se minimizează reziduurile *S* determinate de expresia:

$$S = \sum_{i} w_{i} (y_{i} - y_{ci})^{2}$$
(A1.7)

unde y_i – intensitatea experimentală, y_{ci} – intensitatea teoretică iar $w_i = 1/y_i$.

În procesul de prelucrare a datelor se variază următorii parametri: parametrii globali (parametrii fondului, parametrul de deviere de zero, parametrul de profil, parametrul de asimetrie) și parametrii individuali pentru fiecare fază cristalină evidențiată în parte (factorul de scalare, parametrul rețelei cristaline, coordonatele x, y, z ale fiecărui atom, factorul de temperatură și factorul de ocupare a pozițiilor).

Calitatea *"refinement*"-lui sau calitatea fitării χ^2 se consideră ideală atunci când raportul dintre factorul de pondere a profilului R_{wp} și factorul așteptat R_{exp} , determinat din expresia A1.8, are valoare egala cu unitate [167].

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 \tag{A1.8}$$

unde

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$$
(A1.9)

$$R_{exp} = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i|(calc)}{\sum y_i(obs)}$$
(A1.10)

Un alt factor important, care demonstrează calitatea *"refinement*"-lui, este valoare minim posibilă a factorul Bragg R_{Bragg} și fatorul R_F:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{K} |I_{K}(obs) - I_{K}(calc)|}{\sum_{K} I_{K}(obs)}$$
(A1.11)

$$R_F = \frac{\sum \left| I_K(obs)^{1/2} - I_K(calc)^{1/2} \right|}{\sum I_K(obs)^{1/2}}$$
(A1.12)

Aici $I_K(obs)$ și $I_K(calc)$ sunt intensitățile integrale a reflecțiilor observate și calculate pentru fiecare maxim Bragg cu indice *hkl*.

După cum sa menționat, metoda descrisă mai sus se bazează pe un model teoretic de calcul al structurii, ceea ce influențează precizia rezultatelor obținute. Astfel, pentru determinarea cu precizie a concentrației elementelor ce intră în componența materialelor studiate se folosește analiza spectrală. Această metodă constă în măsurarea lungimilor de undă ale liniilor ce apar în spectru și identificarea lor cu liniile spectrale tabelate. Sunt cunoscute diverse metode de analiză spectrală, printre care, cele mai cunoscute sunt spectroscopia dispersiei după lungimea de undă (WDS) și spectroscopia dispersiei după energie (EDS). Aceste tehnici de microanaliză cu raze X și sonde electronice folosesc caracteristicile razelor X generate de proba bombardată cu electroni pentru a identifica conținutul chimic al probei. Acestea generează un spectru în care intensitatea maximă corespunde unor linii specifice a razelor X iar elementele pot fi identificate ușor.

Evoluția spectrometrelor WDS a început cu mult timp înainte ca detectorii ED să devină disponibili pe scară largă la începutul anilor 70. Primul microanalizator cu sondă electronică utiliza un microscop optic pentru observarea poziției și focusul fascicolului de electroni pe suprafața probei. Mai târziu, în spectrometrele WD a fost montat microscopul electronic SEM care a permis poziționarea mult mai precisă a probei sub fascicolul de electroni și a făcut posibilă vizualizarea distribuției unui element ales – harta cu raze X.

De obicei, în generația nouă a spectrometrelor WDS, microscopul SEM este înclinat orizontal, astfel încât să ofere același unghi de decodare cu raze X ca și detectorul ED. Deși tehnica WD deseori necesită un fascicul de curent SEM mai mare decât cel utilizat pentru ED, datele "X-ray" de obicei sunt colectate simultan atât de la ED cât și de la WD.

În interiorul spectrometrului, cristalul analizator din spațiului rețelei specifice este utilizat pentru difractarea razelor X caracteristice din probă în detector. Lungimea de undă a razelor X difractate în detector poate fi selectată prin varierea poziției cristalului analizator în raport cu proba, conform legii lui Bragg. Un fascicul difractat apare numai atunci când se îndeplinește condiția Bragg (vezi relația A1.4) și, prin urmare, interferența intensităților maxime pentru alte elemente din probă este inerent redusă. Cu toate acestea, la un moment dat razele X de la un singur element pot fi măsurate cu spectrometrul iar poziția cristalului detector trebuie să fie schimbată pentru a verifica un alt element.

La momentul de față există două tipuri de geometrie a cristalelor. În primul tip, numit geometria Johann, cristalul difractat este înclinat la o rază 2R, unde R este raza cercului focusat, numit cercul Rowland (Figura A1.8(a)). Cel de-al doilea tip, numit geometria Johansson, este mult mai precis. Cristalul este înclinat la o rază 2R iar apoi bazat la raza R, astfel încât toate punctele de reflecției se află pe cercul Rowland (Figura A1.8(b)). Rezultatul acestei geometrii constă în faptul că toate razele X originare din sursa punctului de pe probă sunt difractate și se concentrează în același punct de pe detector, astfel eficiența de colectare a spectrometrul este maximă. De obicei, pentru metoda WDS sunt folosite diferite tipuri de cristale de difractare cu diferite distanțe a rețelei cristaline, pentru a acoperi tot spectrul lungimilor de undă interesate, precum și pentru a optimiza performanța în intervalul diferitor lungimi de undă. Unele dintre

146

cristalele utilizate în mod obișnuit sunt enumerate în Tabelul A1.2. Dintre cristalele enumerate, doar fluoridul de litiu (LiF) există în formă naturală. Difracția razelor X de energii joase (lungimi de undă mari) necesită distanță mai mare dintre planele atomare *d* iar pentru aceasta adesea sunt folosite microstructurile sintetice în straturi (LSM). Aceste pseudo-cristale sunt crescute prin depunerea fizică a vaporilor de straturi alternante de elemente grele și ușoare. Elementele sunt alese în așa mod încât să sporească eficiența împrăștierii, iar distanța *d* efectivă este dictată de grosimea stratului alterat.

Intervalul lungimilor de undă acoperit de cristalele utilizate în spectrometrele WDS (așa cum sunt determinate de intervalul unghiului Bragg disponibil pentru proiectarea spectrometrului în cauză) se suprapun într-o anumită măsură (mai mult între PET și LiF decât între TAP și PET). Pentru lungimile de undă situate în regiunile care se suprapun, alegerea cristalului este o considerație suplimentară. Această alegere este legată cu alegerea liniei razelor X, deoarece intensitățile observate sunt afectate atât de intensitatea razelor generate, cât și de eficiența spectrometrului.

Eficiența spectrometrelor WDS este dependentă de mai mulți factori, care includ: a) unghiul solid delimitat de cristal; b) eficiența reflecțiilor cristalului; c) eficiența de detecție a contorului proporțional. Primii doi factori arată o tendință predominant descendentă odată cu creșterea unghiului Bragg θ [169,170]. În același timp rezoluția, definită ca $\lambda/\Delta\lambda$ (unde λ este lungimea de undă iar $\Delta\lambda$ lărgimea picului), crește cu θ , datorită efectului de descreștere a aberațiilor geometriei curbei cristalului, deși acest lucru este supus modificării datorită variațiilor de eficiență a contorului. Rezultă că, în cazul în care este disponibilă o alegere a cristalului pentru o anumită linie de raze X, cel cu distanța interplanară mai mare (și respectiv, unghiul Bragg mai mic) are intensitatea mai mare. Totuși, raportul "peak-background" este mai mare pentru cristalul cu distanța interplanară mai mică, datorită rezoluției mai bune și prin urmare, a îngustării benzii razelor X detectate continuu.

Pentru elementele cu numere atomice Z mai mici de 30, linia Ka este aproape cea mai bună alegere, iar linia La reprezintă o alternativă pentru Z > 30. În cazul liniei Ka limita de tensiune de accelerare pentru Z > 36 este de 30 kV. Pentru numere atomice mai mari linia spectrală La este prima opțiune până când linia Ma devine disponibilă la Z = 70 (linia spectrală Ma nu poate fi folosită pentru analiza cantitativă a numerelor atomice mai mici datorită efectului de absorbție anomală). Pentru înregistrarea calitativă a datelor este de dorit ca tensiunea de accelerare a electronului să fie mai mare de 2 eV pentru a excita toate liniile de raze X relevante. Intensitățile generate de liniile razelor X cresc cu creșterea tensiunii de accelerare, dar pentru liniile absorbite puternic (în special lungimile de undă mari) efectul de auto-absorbție poate domina mai sus de o anumită tensiune, ceea ce duce la descreșterea intensității. Chiar înaintea atingerii acestei stadii, mărimea corecțiilor absorbției pot reduce în mod semnificativ precizia analizei cantitative.



Fig. A1.8. Geometria cristalelor utilizate în spectroscopia WDS. (a) geometria Rowland și (b) geometria Johansson [168].

Denumirea	Tipul	Distanța 2d, Å	Intervalul de	Intervalul de	Intervalul
cristalului	cristalului		analiză, Å	analiză, eV	elementelor Ka
LiF (220)	Litiu florid	2.8173	0.8087-2.6306	15.330-4.712	De la V la Y
LiF (200)	Litiu florid	4.0267	1.1436-3.7202	10.841-3.332	De la Ca la Ge
PET	Pentaeritritol	8.74	2.4827-8.0765	4.994-1.535	De la Si la Ti
TAP	Taliu acid	25.75	7.3130-23.79	1.695-521.2	De la O la Si
	ftalat				
LSM-060	W-Si	-61	-1756	-72922	De la C la F
LSM-080	Ni-C	-78	-2272	-564 - 172	De la B la O
LSM-200	Mo-B, C	-204	-58190	-214 - 65	Be și B

Tabelul A1.2. Tipuri de cristalele de difracție utilizate în metoda WDS [168].

Dacă facem o comparație dintre metoda EDS și WDS atunci: utilizând metoda EDS, toate energiile caracteristice razelor X incidente pe detector sunt măsurate simultan, iar achiziția de date este, prin urmare foarte rapidă pe întreg spectrul. Totuși, rezoluția unui detector EDS este cu mult mai rea decât cea a unui spectrometru WDS.

Spectrometrul WDS poate achiziționa o rată mare de înregistrare a razelor X produse la curenți de fază înaltă, deoarece acesta măsoară o singură lungime de undă la un timp dat. Rezoluția detectorului EDS este de natură încât pot apărea situații în care suprapunerea vârfurilor adiacente devine o problemă. În practică este avantajos de a utiliza viteza metodei EDS pentru un studiu inițial a probei necunoscute, deoarece majoritatea elementelor vor fi rapid identificate. Totuși, dacă sunt prezente elemente adăugătoare ele nu vor fi identificate și poate fi dificilă interpretarea suprapunerilor complexe. În urma studiului inițial privind metoda EDS, metoda WDS poate fi utilizată pentru a verifica suprapunerile și pentru a spori sensibilitatea elementelor cercetate.

A1.3. Metoda de cercetare a proprietăților magnetice

Materialele magnetice sunt utilizate pe larg în diferite dispozitive moderne așa ca motoare electrice, vehicule hibrid, dispozitive electronice etc. Aceste materiale influențează mărimile, eficiența, stabilitate și nu în ultimul rând costul acestor dispozitive și sisteme. De aceea, măsurătorile magnetice sunt indispensabile pentru caracterizarea proprietăților magnetice a materialelor folosite pentru diferite aplicații moderne și contribuie la dezvoltarea fizicii și științei materialelor.

În lucrarea dată, proprietățile magnetice ale compușilor spinel AB_2X_4 , au fost măsurate cu ajutorul magnetometrului SQUID (Quantum Design) MPMS-5, care permite de a efectua măsurători în intervalul de temperaturi 2 K - 700 K și câmpuri magnetice de până la 5 T.

Principiul de măsurare a momentului magnetic în sistemul SQUID (superconducting quantum interference device) constă în detectarea semnalului indus de proba magnetică, care se mişcă între bobinele supraconductoare de detecție cuplate cu senzorul SQUID. Partea electronică a magnetometrului produce o tensiune la ieșire direct proporțională curentului ce trece prin bobinele de la intrare. Câmpul magnetic în SQUID se produce de un magnet supraconductoare de detecție, care este plasată în centrul magnetului în afara camerei în care se află proba. În timpul mişcării probei prin bobinele de detecție și bobina de la intrare a senzorului SQUID formează un contur supraconductor închis, orice schimbare a fluxului magnetic în bobinele de detecție produce o schimbare a curentului persistent în circuitul de detecție, care este proporțională schimbării fluxului magnetic. Deoarece SQUID-ul funcționează ca convertor curent-tensiune cu linearitate înaltă, variațiile curentului în bobinele de detecție produc variații respective în tensiune la ieșirea SQUID-ului, care este proporțională momentului magnetic al probei.

Bobina de detecție prezintă un fir dintr-un material supraconductor, înfășurat întru-un set de trei bobine, cu configurația "gradiometer"-ului de derivata a doua. În această configurație, prezentată în Figura A1.9, bobina de sus prezintă o spirală înfășurată în direcția acelor de ceasornic. Bobina centrală constă din două spire înfășurate în direcția opusă acelor ceasornicului, iar bobina de jos constă dintr-o spirală înfășurată în direcția acelor ceasornicului. Bobinele sunt poziționate în centrul magnetului supraconductor în afara camerei probei în așa fel, încât câmpul

149

magnetic de la probă se cuplează inductiv la bobine în timp ce proba se mișcă prin acestea. Configurația de tip "gradiometer" se folosește pentru a reduce zgomotul în circuitul de detectare din cauza fluctuațiilor câmpului magnetic puternic al magnetului supraconductor.

Elementul de bază al acestui magnetometru este detectorul SQUID, care constă din inel supraconductor cu una sau două joncțiuni Josephson. Prezentarea schematică a SQUID-ului *DC* este arătată în Figura A1.10.





Fig. A1.9. Reprezentarea schematică a bobinei de detecție [171].

Fig. A1.10. Prezentarea schematică a elementului SQUID (după referința [172].

Prin inelul supraconductor curge un curent continuu, care trece prin ambele joncțiuni. Electronii care tunelează prin joncțiuni suferă o interferență. Câmpul magnetic care trece prin inel cauzează o diferență de fază dintre electroni și afectează curentul care trece prin inel. Fluxul câmpului magnetic prin inel induce un curent de-a lungul inelului. Acesta afectează curentul care

trece prin inel, deoarece curentul net prin fiecare joncțiune nu este unul și același.

În contrast, SQUID-ul AC (la curect alternativ) conține numai o singură joncțiune Josephson și folosește curentul oscilant la o anumită frecvență în diapazonul undelor radio. Se măsoară interacțiunile între inelul supraconductor și conturul rezonant extern. Curentul AC de la bobine de gradient induce un curent în inelul supraconductor și când joncțiunea Josephson intră în starea rezistibilă aceasta înăbușește conturul LC.

A1.4. Metoda de cercetare a proprietăților elastice

Tehnica cu ultrasunet este o metodă experimentală care poate fi utilizată pentru investigarea interacțiunilor magnetoelastice prin analiza răspunsului materialelelor la propagarea utrasunetului. De obicei, viteza sunetului și atenuarea sunetului sunt măsurate în dependență de parametrii externi (temperatură, câmp magnetic). Intervalul de frecvență a ultrasunetului,

în mod normal, este considerat de la 20 kHz până la 1000 MHz.

Conform metodelor de măsurare a propagării sunetului tehnica cu ultrasunet poate fi clasificată în două: metode ce utilizează traductoare de ultrasunet și care nu utilizează traductore. În cadrul metodelor bazate pe traductoare, pentru măsurarea vitezei și atenuării ultrasunetului, cel mai des este utilizată detectarea sensibilă la tranzițiile de fază. O altă metodă interesantă este spectroscopia ultrasunetului rezonant, unde, o probă dreptunghiulară cu două fețe paralele perpendiculare direcțiilor cristalografice de simetrie înaltă (axele [111], [110] și [001]), este amplasată între două plăci piezoelectrice. Astfel, datorită efectului piezoelectric, unda acustică este excitată iar apoi se propagă prin probă. Aceste traductoare cu electrozi pe ambele părți sunt atașate pe fețele paralele ale probei (vezi Figura A1.11). Un semnal de impulsuri electromagnetice cu durata de ~ 1 µs, care funcționează la frecvența fundamentală a traductorului sau la una dintre armonicele ei, se aplică pe întreaga suprafată a traductorului. Odată cu efectul piezoelectric se crează o undă de stres care propagă prin probă. Traductorul al doilea se folosește în calitate de receptor. La reflectiile de pe suprafată, o cantitate mică de energie este transformată din nou în impuls electric. Cea mai mare parte a impulsului se reflectă și propagă mai departe, ceea ce produce un model de ecou sonor. Impulsul electric transformat este amplificat și este afișat pe ecranul osciloscopului. Pentru a investiga o gamă largă de frecvențe, transduserele pot fi utilizate pe ambele fețe ale probei (emițător și receptor).



Fig. A1.11. Schema probei experimentale cu transdusere.

Prin esența sa, efectul piezoelectric oferă o relație dintre stres-tensiune a câmpului electric $T_i = c_{ik}\varepsilon_k - e_{ij}E_j$ (A1.13)

Aici vom folosi deja notația Voigt contractată, pentru tensorul de stres T_{ij} și E_j tensorul de tensiune, iar ε_{ij} . c_{ij} sunt constante elastice și e_{ik} coeficienții de stres piezoelectric. Relația inversă este: $\varepsilon_i = s_{ik}T_k + d_{ij}E_j$ (A1.14) unde s_{ik} este o componentă a tensorului de conformitate. Matricea piezoelectrică în notație redusă este descrisă de (e_{ij}) , cu i = 1, 2, 3 (pentru trei direcții) și j = 1, ..., 6 (pentru șase componente ale tensorului de stres). Mai multe detalii cu privire la tipurile de transdusere pot fi găsite în lucrarea lui Mason [173].

Prin urare, pentru măsurarea propagării ultrasunetului în cristale s-a folosit instalația experimentală bloc schema electronică a căreia este prezentată în Figura A1.12. Aceasta este o variantă simplificată a instalației descrise în lucrarea lui Lüthi [174] și permite de a efectua măsurători simultane ale vitezei $\Delta v/v_0$ și atenuării α ultrasunetului. Măsurătorile cu ultrasunet în cadrul acestei tematici au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Câmpuri Magnetice Puternice al Centrului Stiințific Helmholz din Dresden-Rossendorf, Germania.

Cu ajutorul generatorului de frecvențe, în dependență de traductorul folosit și semnalul de la ieșire, se alege frecvența dorită din diapazonul de la 30 la 500 MHz. Generatorul puls setează tot intervalul de timp și declanșează întreaga configurare cu o durată a pulsului de 50 – 200 ns și o rată de repetare de 2 kHz. Impulsurile de frecvență înaltă amplificate cu un amplificator de putere sunt transformate în impulsuri de ultrasunet și invers prin intermediul traductoarelor plasate pe ambele părți ale probei. Timpul de trecere a semnalului prin probe este τ_0 . Următoarele ecouri apar după semnalul trecut la un interval de timp $2\tau_0$ cu descreșterea exponențială a intensității. Fiecare semnal trecut transmite o schimbare de fază a semnalului $\Phi = kL_0$ (unde, L_0 – este lungimea probei, k - este numărul de undă al ultrasunetului).

De aceea, ecoul *n* al semnalului trecut are o schimbare de fază față de semnalul de

referință:
$$\Phi_n = kL_0(2n+1) = \frac{\omega}{n}L_0(2n+1)$$
 (A1.15)

unde $\omega/2\pi$ este frecvența *f* iar *v* – viteza sunetului.

~

Pentru a obține schimbarea de fază, semnalul primit de la probă ($B = B_0 cos(\omega t + \Phi_n)$) se amplifică și se multiplică cu semnalele schimbării de fază cu 90° primit de la o cuadratură hibrid (A_1 și A_2) iar apoi se despică în două canale (canale I_n și Q_n). Schimbarea de fază poate fi atribuită schimbării relative a vitezei ultrasunetului în lipsa oricăror schimbări a lungimii probei și a frecvenței ultrasunetului (vezi ecuația A1.16). În conformitate cu această ecuație,

viteza sunetului poate fi măsurată prin menținerea fazei sau frecvenței constante. În cadrul acestei metode există o buclă de răspuns cu reglatorul PID pentru a menține faza constantă a semnalului I_n și respectiv pentru a schimba frecvența. Pentru interpretarea fizică a acestor semnale se ea în considerație relația (A1.15) care după diferențiere devine

$$dv/v = d\omega/\omega - d\Phi_n/\Phi_n + dL_0/L_0 \tag{A1.16}$$

Cu faza constantă, schimbarea de frecvență este direct proporțională cu schimbarea vitezei.

De obicei, schimbările dimensiunei probei dL_0/L_0 datorită dilatării termice sau magnetostricțiunii pot fi neglijate în comparație cu schimbările vitezei. Precizia relativă a acestei

metode este destul de bună și atinge 10^{-6} pentru schimbarile vitezei $\Delta v/v$.

Atenuarea ultrasunetului poate fi măsurată luând 90° al canalui Q deplasat. Atenuarea ultrsunetului în unitatea db/cm poate fi calculată pentru numărul de ecouri n prin relația:

$$a = \frac{-20}{(2n+1)L_0} \log \frac{Q}{Q_0} \tag{A1.17}$$

unde Q_0 este semnalul Q la începutul măsurărilor.

În cadrul acestei tehnici de măsurare se acoperă intervalul de frecvențe de la 30 - 500 MHz iar durata impulsului de ultrasunet poate fi reglată de la 10^{-7} s la câteva µs. Intervalul de repetare poate fi puternic afectat de temperatura probei iar eroarea poate fi de ordinul a câteva sute de Hz pentru măsurători la temperaturi de mK. La temperaturi înalte, această eroare poate crește până la 3 kHz sau în unele cazuri ale măsurătorilor în câmp magnetic de impuls chiar și 5 kHz.

Pentru măsurarea vitezei absolute a ultrasunetului, de obicei, se măsoră un tren de ecouri într-un interval de timp dintre diferite ecouri. Numărul de ecouri *n* poate fi determinat cu ajutorul lungimii probei L_0 și a vitezei $v = L_0(2n+1/t)$. Pentru ecourile generate cu filmele piezoelectrice, această abordare funcționează bine, așa cum se vede în Figura A1.13(a). Noțiunile de bază pentru viteza de fază sunt descrise în Ref. [176] și [177]. De menționat, că instalația experimentală pentru măsurători în câmpuri magnetice statice, descrisă mai sus, poate fi utilizată și pentru măsurătorile în câmpuri magnetice de impuls cu mici diferențe în sistemul de achiziționare de date. Bucla de "feedback", descrisă pentru câmp static, este prea lentă pentru schimbările din experimentele cu câmp magnetic de impuls. Prin urmare, experimentele trebuie efectuate la modul de menținere a frecvenței. Semnalele I_n și Q_n pentru ecoul tipic sunt prezentate în Figura A1.13(b).

Schimbarea în viteză a sunetului este invers proporționala cu schimbarea fazei Φ_n (A1.15), care trebuie să fie determinate din datele celor două canale:

$$\Phi_n = \frac{\omega}{v} L_0(2n+1) = 2N\pi + \arctan\frac{Q_n}{I_n} \tag{A1.18}$$

unde *N* este număr întreg. Din această relație poate fi dedusă schimbarea relativă a vitezei ultrasunetului în măsurătorile cu impuls:

$$\frac{\Delta v}{v} = -\left[\frac{\arctan\frac{Q}{I} - \arctan\frac{Q_0}{I_0}}{2\pi f (2n+1)\tau_0}\right] \tag{A1.19}$$

Atenuarea ultrasunetului poate fi calculată din lungimea vectorului A_n:

$$A_n \sqrt{(l_n^2 + Q_n^2)}$$
 (A1.20)

în cazul în care A_n este amplitudinea ecoului n și este proporțional amplitudinei ultrasunetului

$$\Delta a = -\frac{20}{L_0} \log \frac{\sqrt{|Q|^2 + |I|^2}}{\sqrt{|Q_0|^2 + |I_0|^2}} \tag{A1.21}$$

De menționat, că în experimentele cu câmp magnetic de impuls rata de repetiție a impulsurilor ultrasunetului trebuie să fie mai mare. Pentru o durată a pulsului în bobina la câmp înalt de 100 ms este necesară o frecvență de repetare de ordinul 50 kHz. Cu un osciloscop de eșantionare standard, pentru fiecare μ s poate fi luat un punct. Prin urmare, cu frecvență de repetiție de mai sus, este posibil de a achiziționa puncte suficiente pentru a măsura câmpul magnetic și cei doi parametri *I* și *Q*. Rezoluția de măsurare pentru viteza ultrasunetului în experimente cu câmp static, de obicei, este de ordinea 10⁻⁶, iar în câmpuri puls rezoluția este de ordinul ~ 10⁻⁵.



Fig. A1.12. Bloc schema instalației experimentale pentru măsurarea vitezei și atenuării ultrasunetului (După S. Zherlitsyn [175]).



Fig. A1.13. a) Tren de impulsuri ecou de unde sonore în compușii cu structura de tip spinel. b) Semnalul reflectat pe monitorul osciloscopului la trecerea sunetului prin probă.

O introducere generală în teoria câmpurilor magnetice puls este dată de Herlach [178] și Herlach și Miura [179]. În lucrarea dată a fost utilizată instalația experimentală pentru măsurători de impulsuri în câmpuri magnetice mari elaborată în Laboratorul Hochfeld-Magnetlabor Dresden-Rossendorf, Germania (S. Zherlitsyn et al. [175,180]). Aceasta prezintă un sistem de descărcare a condensatorilor printr-o bobină special concepută. Banca de condensatori se încarcă de la sursa de tensiune de 24 kV și energia maximă stocată este de aproximativ 50 MJ. Descărcarea este declanșată cu intrerupători pe baza de tiristoare. O bară de rezistență devine activă atunci când se schimbă semnul de tensiune, astfel ea distribuie energia și protejază condensatorii. Câmpul limită a acestei bobine răcite cu azot lichid nu este energia din condensator, ci mai degrabă încălzirea bobinei până la temperatura camerei pentru un puls de 62 T. Timpul de creștere a câmpului prin bobine este de aproximativ 35 ms și descărcarea completă este de aproximativ 150 ms. Diametrul interior al bobinei este de 24 mm. Temperatura minimă de măsurare este de 1.4 K. Din datele experimentale de măsurare a vitezei ultrasunetului v se calculează constantele elastice c folosind relația $c_i = \rho v^2$, unde ρ este densitatea probei. Numărul constantelor elastice necesare pentru descrierea amplă a propagării ultrasunetului în cristale depinde de simetria lor. Pentru sisteme cu simetria cubică, care se referă la cristale cu structura de tip spinel, investigate în lucrarea dată, sunt necesare trei constante elastice independente. De aceea, pentru a determina aceste constante sunt necesare experimente în diferite direcții cristalografice cu polarizări diferite ale ultrasunetului. Constantele elastice pentru alte sisteme cristaline (tetragonal, ortorombic și hexagonal) pot fi găsite în Ref. [174, 181].



Fig. A1.15. Diverse moduri acustice în simetria cubică a cristalului [182].

Anexa 2. Condițiile de creștere a monocristalelor de tip ACr₂S₄.

Pentru obținerea probelor monocristaline a compușilor spinel cu compoziția ACr_2S_4 , unde pozițiile tetraedrice A sunt ocupate de metale de tranziție (Mn, Hg, Co, Fe, și Cu), au fost utilizate diferite condiții tehnologice: diferiți agenți de transport în cantități variabile, diferite gradiente de temperatură și diferite perioade de creștere.

În urma experimentelor de creștere a monocristalelor acestor compuși, prin metoda reacțiilor chimice de transport, s-a stabilit că 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 ≤ 0.8 mm) sau în formă de plăci. În rezultat, au fost obținute monocristale octaedrice și în formă de plăci cu mărimea cuprinsă între 1 și 8 mm (vezi Figura 2.3 din Capitolul 2).

În tabelul A2 sunt prezentate condițiile tehnologice optime de creștere a monocristalelor de tip *A*Cr₂S₄, care au fost determinate în cadrul experimentelor pentru realizarea acestei lucrări.

Material	Trans	Agent/	<i>∆T</i> , °C	Material	Timp de	Dimens	Forma
inițial	portor	material		transportat,	creștere,	iuni,	cristalelor
				%	zile	mm	obținute
MnCr ₂ S ₄	CrCl ₃	1/10	960 -	5 - 10	60	1 – 4	Octaedrică,
			910				plăci
HgCr ₂ S ₄	TeCl ₄	1/10	850 -	90-95	20	1 - 2	Octaedrică,
			810				plăci
CoCr ₂ S ₄	TeBr ₄	1/9	950-	100	20	1 - 3	Plăci
			915				
FeCr ₂ S ₄	TeBr ₄	1/10	900-	100	25	1 - 8	Octaedrică
			850				
$Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$	FeBr ₃	1/9–1/10	950-	10 - 100	25 - 30	1 - 7	Octaedrică
			900				

Tabelul A2. Condițiile tehnologice de creștere a monocristalelor de tip ACr₂S₄

Anexa 3. Parametrii structurali și compoziția chimică reală a compușilor spinel ACr₂S₄.

Analiza difracției cu raze X, asupra probelor ACr_2S_4 în formă de pulbere, a permis de a calcula 12 parametri structurali ai acestor materiale. Astfel, utilizând valorile parametrului rețelei cristaline α_0 și parametrul pozițional al sulfului x_0 în coordonate fracționare (*f.c.*) (vezi tabelul A3) au fost calculate distanțele dintre cationi și anioni pentru sistemul Fe_{1-x}Cu_xCr₂S₄.

Compoziția chimică reală a probelor din sistemul magnetic $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ a fost determinată cu ajutorul microanalizatorului cu sonda electronică CAMECA SX 50 utilizând spectroscopia de raze X dispersate după lungimea de undă. Măsurătorile au fost efectuate asupra planelor paralele ale probelor monocristaline cu suprafețe poleite. Rezultatele analizei stoichiometrice sunt prezentate în tabelul A3.

Proba inițială		α ₀ , Å	x ₀ (S) (f.c.)	Fact. de calit. (G)	Analiza cu microsonda electronică (WDS)
MnO	Cr_2S_4	10.118(1)	0.263(2)	1.15	
Hg	Cr_2S_4	10.246(1)	0.266(1)	1.05	
Co	Cr_2S_4	9.937(1)	0.259(2)	1.20	
$FeCr_2S_4$	Poli ATF 233	10.011(1)	0.261(2)	3.00	
	Mono CL1	10.005(1)	0.261(2)	1.21	Fe1.008(8)Cr2.013(9)S4
$Fe_{0.9}Cu_{0.1}Cr_2S_4$	Poli ATF 327	9.982(1)	0.261(2)	1.23	
	Mono ATR 140	9.984(1)	0.262(2)	1.17	Fe _{0.898(8)} Cu _{0.104(9)} Cr ₂ S 3.937
$Fe_{0.8}Cu_{0.2}Cr_2S_4$	Poli ATF 128	9.964(1)	0.261(2)	2.10	
	Mono ATR 74	9.968(1)	0.261(1)	1.05	
$Fe_{0.7}Cu_{0.3}Cr_2S_4$	Poli ATF 178	9.946(1)	0.261(3)	3.90	
	Mono ATR 134	9.960(1)	0.261(2)	1.09	Fe _{0.727(8)} Cu _{0.308(9)} Cr ₂ S 3.975
$Fe_{0.6}Cu_{0.4}Cr_2S_4$	Poli ATF 324	9.933(1)	0.260(2)	1.36	
	Mono TR281	9.959(1)	0.261(2)	1.17	Fe _{0.646(9)} Cu _{0.356(7)} Cr ₂ S 3.906
$Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$	Poli ATF 113	9.912(1)	0.260(2)	1.12	
	Mono TR 293	9.944(1)	0.259(2)	1.05	Fe _{0.535(7)} Cu _{0.463(7)} Cr ₂ S 3.759
$Fe_{0.4}Cu_{0.6}Cr_2S_4$	Poli ATF 325	9.896(1)	0.258(3)	1.32	
	Mono TR 282	9.927(1)	0.260(1)	1.27	Fe _{0.898(8)} Cu _{0.532()} Cr ₂ S ₄
$Fe_{0.3}Cu_{0.7}Cr_2S_4$	Poli ATF 179	9.887(1)	0.260(3)	2.46	
	Mono ATR 135	9.912(1)	0.258(1)	1.06	
$Fe_{0.2}Cu_{0.8}Cr_2S_4$	Poli ATF 130	9.835(1)	0.261(2)	3.00	
	Mono ATR 75	9.899(1)	0.261(2)	1.26	
$Fe_{0.1}Cu_{0.9}Cr_2S_4$	Poli ATF 392	9.834(1)	0.257(3)	1.25	
	Mono	-	-	-	

Tabelul A3. Parametrii structurali și compoziția chimică reală a compușilor spinel ACr₂S₄

Anexa 4. Analiza compoziției chimice a compușilor Fe_{1+x}Sc_{2-x}S₄ prin metoda WDS

Stoichiometria probelor din sistemul $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ a fost determinată cu ajutorul microanalizatorului cu sonda electronică CAMECA SX 50 utilizând spectroscopia de raze X dispersate după lungimea de undă, așa-numita metodă WDS.

Exemple de date experimentale utilizate pentru calculul stoichiometriei probei policristaline cu concentrația de substituție x = 0 și una din probele monocristaline cu exces de Fe sunt prezentate în Tabelul A4.1 și respectiv A4.2.

În urma calculelor statistice în timpul normalizării mediei datelor experimentale în raport cu Sc, avînd 2 pe unitate de formulă, se obține compoziția $Fe_{1.006(19)}Sc_{2.000(33)}S_{3.977(29)}$ ceea ce corespunde valorii stoichiometrice ideale 1:2:4 a elementelor în limita erorilor de determinare. Media datelor experimentale pentru proba nestoichiometrică corespunde compoziției $Fe_{1.225(13)}Sc_{1.775(11)}S_{3.982(16)}$, care poate fi prezentată ca 0.882 $FeSc_2S_4$ +0.362 $Fe_{0.9}S$ pentru cazul în care în probă coexistă două faze. Rezultatele analizei compoziționale prin metoda WDS atât pentru probele policristaline cât și pentru probele monocristaline, pentru întreg eșantionul de probe cercetate în paragraf sunt prezentate în tabelul A4.3.

Puncte	S (W%)	Sc (W%)	Fe (W%)	Sum	S (A%)	Sc (A%)	Fe (A%)
măsurate				(W%)			
1	47.08	33.03	20.07	100.18	57.30	28.68	14.03
2	46.89	33.33	21.29	101.51	56.57	28.68	14.75
3	45.97	34.44	19.77	100.18	56.14	29.99	13.86
4	47.45	33.29	20.93	101.67	57.02	28.53	14.44
5	46.95	33.53	20.47	100.95	56.83	28.94	14.23
6	47.01	33.06	20.18	100.25	57.20	28.70	14.10
7	46.80	33.36	20.91	101.07	56.66	28.81	14.54
8	47.56	33.48	21.22	102.27	56.87	28.56	14.57
9	47.02	32.82	20.87	100.70	57.06	28.40	14.54
10	46.77	32.77	20.87	100.41	56.95	28.46	14.59
11	46.57	33.09	20.42	100.08	56.86	28.82	14.31
12	45.92	34.16	19.86	99.94	56.22	29.82	13.96
13	46.50	33.15	20.77	100.42	56.66	28.81	14.53
14	47.41	32.10	20.98	100.49	57.57	27.80	14.63
15	47.64	33.48	21.05	102.18	56.98	28.56	14.46
Medie	46.90	33.27	20.65	100.73	56.91	28.62	14.39
Std Dev	0.50	0.47	0.55	0.83	0.41	0.48	0.27

Tabelul A4.1. Datele experimentale ale analizei cu microsonda electronică pentru proba policristalină $FeSc_2S_4$ ATF526 (x = 0).

Puncte	S (W%)	Sc (W%)	Fe (W%)	Sum	S (A%)	Sc (A%)	Fe (A%)
măsurate				(W%)			
1	46.58	28.97	24.91	100.46	57.12	25.34	17.54
2	46.70	28.85	24.57	100.12	57.38	25.28	17.34
3	46.38	29.01	24.70	100.09	57.08	25.46	17.45
4	46.45	28.67	25.13	100.25	57.11	25.14	17.74
5	46.34	28.84	24.50	99.68	57.23	25.40	17.37
6	46.27	28.82	25.10	100.19	56.96	25.31	17.74
7	45.69	28.88	24.56	99.13	56.84	25.62	17.54
8	46.40	29.01	24.44	99.85	57.20	25.50	17.30
9	46.18	29.22	25.21	100.60	56.67	25.57	17.76
10	46.26	29.17	25.14	100.57	56.76	25.53	17.71
Medie	46.40	28.94	24.83	100.20	57.04	25.42	17.55
Std Dev	0.16	0.17	0.30	0.31	0.23	0.15	0.18

Tabelul A4.2. Datele experimentale ale analizei WDS pentru proba monocristalină x = 23.

Tabelul A4.3. Compoziția probelor $Fe_{1+x}Sc_{2-x}S_4$ determinate prin WDS.

Proba	S	Sc	Fe	Sum	Compoziția
	(W%)	(W%)	(W%)	(W%)	
Stoichiometria	20.38	32.81	46.81	100.00	FeSc ₂ S ₄
ideală $x = 0$					
ATF526 $x = 0$,	20.65(4	33.27(5	46.90(5	100.82($Fe_{1.006(19)}Sc_{2.000(33)}S_{3.977(29)}$
poly.977(29)	$(7)^{a}$	5)	0)	83)	
ATR236M1 <i>x</i> =	20.25(1	32.48(3	46.18(1	98.91(3	$Fe_{1.003(10)}Sc_{2.000(14)}S_{3.991(10)}$
-0.02, mono	5)	4)	7)	6)	
ATR236M5 <i>x</i> =	20.24(2	32.42(4	46.03(3	98.69(6	$Fe_{0.992(12)}Sc_{2.000(21)}S_{3.928(19)}$
0, mono	2)	3)	1)	2)	
ATR215M2 <i>x</i> =	20.04	33.22(2	46.55(2	99.81(5	$Fe_{0.980(8)}Sc_{2.020(13)}S_{3.974(11)}$
-0.02, mono	(19)	1)	6)	6)	
ATR215M3 <i>x</i> =	19.50(1	32.98(2	46.71(2	99.19(4	$Fe_{0.952(6)}Sc_{2.000(14)}S_{3.965(16)}$
-0.05, mono	3)	8)	0)	3)	
ATF522 $x = 0.06$,	22.06(1	31.88(1	45.75(2	99.69(3	$Fe_{1.073(7)}Sc_{1.927(10)}S_{3.881(12)}$
poly	6)	2)	9)	8)	$0.972 FeSc_2S_4 + 0.122 Fe_{0.9}S^b$
ATF527 $x = 0.12$,	22.37(2	31.33(3	46.43(4	100.13($Fe_{1.098(9)}Sc_{1.910(19)}S_{3.959(16)}$
poly	0)	4)	5)	38)	$0.955 FeSc_2S_4 + 0.158 Fe_{0.9}S^b$
ATF540 $x = 0.24$,	24.26(3	29.44(3	45.71(4	99.41(6	$Fe_{1.190(15)}Sc_{1.794(20)}S_{3.906(38)}$
poly	1)	4)	4)	7)	$0.897 \text{FeSc}_2\text{S}_4 + 0.326 \text{Fe}_{0.9}\text{S}^{\text{b}}$
ATR268M1 $x =$	24.83(3	28.94(1	46.40(1	100.17($\operatorname{Fe}_{1.218(13)}\operatorname{Sc}_{1.764(11)}\operatorname{S}_{3.965(16)}$
0.22, mono	0)	7)	6)	31)	$0.882 FeSc_2S_4 + 0.362 Fe_{0.9}S^b$
ATR268M3 $x =$	25.04(2	29.08(2	46.45(3	100.57($Fe_{1.229(12)}Sc_{1.773(14)}S_{3.969(17)}$
0.23, mono	3)	0)	3)	21)	$0.886 FeSc_2S_4 + 0.380 Fe_{0.9}S^b$

^aÎn paranteze sunt prezentate deviațiile standarte.

^bCompozițiile calculate pentru două faze coexistente.

Anexa 5. Datele cristalografice pentru probele monocristaline.

Detaliile analizei structurale împreună cu parametrii cristalini pentru diferite probe monocristaline sunt prezentate în tabelul A5.1. În urma calculelor prin metoda Rietvel s-a constatat că, structura cristalină a probelor stoichiometrice corespunde structurii spinel normale cu ionii de fier exclusiv în pozițiile tetraedrice 8α , iar ionii de Sc în pozițiile octaedrice 16d. Fitarea factorului de ocupare a pozițiilor ionilor de Sc și Fe demonstrează deviații de la valorile așteptate de aproximativ 0.08333 și respective 0.04167. Cu toate acestea, în limita preciziei de fitare, inversia în aceste probe nu a fost detectată. Rezultate asemănătoare au fost obținute și pentru probele cu deficiență de Fe și respectiv, cu exces de fier, unde intensitatea reflecțiilor de difracție a fost obținută prin integrarea pozițiilor piscurilor corespunzătoare peste faza spinel. Deasemenea, a fost observată îmbunătățirea parametrilor termici pentru ioni în probele cu exces de Fe în comparație cu valorile prezentate pentru probele stoichiometrice (vezi Tabelul A5.2). Această carecteristică, adițională în probele cu exces de fier, poate fi atribuită influenței fazei secundare (impuritare).

Compoziția nominală a	ATR236 FeSc ₂ S ₄	ATR268 M1	ATR215 FeSc ₂ S ₄
probei		$Fe_{1.23}Sc_{1.78}S_4$	
Compoziția fitată	$FeSc_2S_4$	FeSc ₂ S ₄ (faza	$Fe_{0.98}Sc_2S_4$
		principală)	
Grupa spațială	$Fd\overline{3}m$	$Fd\overline{3}m$	$Fd\overline{3}m$
Parametrul rețelei	10.5191(2)	10.5122(2)	10.5122(2)
cristaline a, (Å)			
Coordonatele fracționale	0.2554(1)	0.2555(1)	0.2555(1)
ale sulfului x_0			
Mărimea cristalului, mm	0.3 x 0.2 x 0.15	0.33 x 0.23 x 0.2	0.35 x 0.3 x 0.2
Volumul, (Å ³)	1163.9(1)	1161.7(1)	1161.7(1)
Reflecțiile colectate/unic	4727 / 108	5072 / 105	4671 / 105
	Rint = 0.0511	Rint = 0.0331	Rint = 0.047
Intervalul de colectare a	3.355 - 29.996	3.357 - 29.790	3.357 - 29.791
datelor θ , (°)			
$P_{calc}/g \text{ cm}^{-3}$	3.127	3.133	3.118
μ/mm^{-1}	6.006	6.018	5.960
Transmise min/max	0.396/1.000	0.738/1.0000	0.490/1.000
Goff	1.000	1.001	1.001
Rle $[I>2G(I)], wR_2$	0.0173, 0.0649	0.0184, 0.0754	0.0182, 0.0518
$\Delta m_{ax}, \Delta m_{in} (\text{Å}^{-3})$	0.386, -0.892	0.647, -0.744 0	0.345, -0.575

Tabelul A5.1. Datele cristalografice și detaliile fitării structurale pentru probele monocristaline

			ATR23	5(x=0)			
Atom	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	U23	<i>U</i> 13	<i>U</i> 12	Ueq
Fe	12(1)	12(1)	12(1)	0	0	0	12(1)
Sc	10(1)	10(1)	10(1)	-1(1) -	-1(1)	-1(1)	10(1)
S	10(1)	10(1)	10(1)	-1(1) -	-1(1)	-1(1)	10(1)
	ATR215 (<i>x</i> = -0.02)						
Fe	11(1)	11(1)	11(1)	0	0	0	11(1)
Sc	10(1)	10(1)	10(1)	-1(1) -	-1(1)	-1(1)	10(1)
S	10(1)	10(1)	10(1)	-1(1) -	-1(1)	-1(1)	10(1)
			ATR268	(x = 0.23)			
Fe	18(1)	18(1)	18(1)	0	0	0	18(1)
Sc	16(1)	16(1)	16(1))	-1(1)	-1(1)	-1(1)	16(1)
S	16(1)	16(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)	16(1)

Tabelul A5.2. Parametrii de deplasare anizotropică și parametrii de deplasare izotropică ($\mathring{A}^2 * 10^3$) pentru probe cu compoziție chimică diferită. Exponenta factorului de deplasare are forma: $-2\pi [h^2 a^{2*}U_{11}+...+2hka*b*U_{12}]$.

Anexa 6. Analiza structurală a probelor obținute prin metoda SPS.

Profilul difracției cu raze X pentru probele FeSc₂S₄, obținut în urma analizei structurale a probelor sintetizate în fază solidă convențională (FS) și în plasmă de scântei (SPS), este prezentat în Figura A6.1. Analiza detailată a spectrului SPS a evidențiat existența unor reflexii adăugătoare, care se manifestă prin apariția unui maxim de intensitate mică, la $\theta \approx 34.5^{\circ}$. Utilizând baza de date cristalografice *Find It*, s-a constatat că, în cazul nostru, unghiul 34.5° corespunde piscului de intensitate maximă a compusul Sc₂S₃. Calculele prim metoda Rietveld au demonstrat că masa fazei de impuritate este de aproximativ 5 % din masa totală a compusului cercetat. De asemenea, s-a constatat că masa fazei minoritare Sc₂S₃ crește odată cu creșterea temperaturii de sintetizare (vezi Tabelul A6). Prin urmare, s-a presupus că, apariția fazei impuritate se datorează interacțiunii dintre matricea din grafit și materialul sintetizat. În rezultat pe suprafața pastilei se formează un strat subțire de carburi care duce la acumularea sulfurii de fier.

În Tabelul A6 sunt prezentați parametrii structurali pentru diferite probe FeSc_2S_4 , calculați prin metoda Rietveld. Observăm că între parametrii structurali principali (a_0 și x(S)) practic nu este o diferență, fapt care ne vorbește despre calitatea bună a probelor obținute prin metoda SPS.

Parametr	ii structurali	SPS1	SPS2	SPS3	SPS4	CS
$a_0(\text{\AA})$		10.531 (1)	10.525 (1)	10.526 (1)	10.526 (1)	10.532(3)
x(S	b) (f.c.)	0.2554(1)	0.2558(2)	0.2551(1)	0.2551(1)	0.2548(4)
Factorul de calitate		0.947	1.02	0.972	1.05	1.20
R _{Bragg}		5.04	5.35	4.65	5.22	3.81
Masa	Faza 1,%	92.53	93.49	96.69	94.83	-
fazelor	Faza 2,%	7.47	6.51	3.31	5.17	-

Tabelul. A6. Parametrii structurali pentru probele policristaline FeSc₂S₄, obținuți prin metoda conventională Rietveld.



Fig. A6.1. Profilul difracției cu raze X pentru probele FeSc₂S₄ preparate prin diferite metode: a) sintetizarea convențională în stare solidă b) sintetizarea cu plasma de scântei (Spark Plasma Sintering). Asterixul din (b) indică maximul fazei impuritare.

Anexa 7. Proprietățile magnetice a probelor obținute prin metoda SPS.

După cum a fost menționat în capitolul 3.1, obținerea compusului magnetic $FeSc_2S_4$ prin metoda convențională de sistentizare în stare solidă este un proces de lungă durată. Anume pentru rezolvarea acestei probleme a fost propusă utilizarea metodei SPS (uneori numită metoda FAST), care presupune obținerea probelor cu proprietăți similare probelor obținute prin metoda convențională și cu o densitate similară probelor monocristaline [183].

În continuare vom face o comparație dintre proprietățile magnetice ce corespund probei policristaline, obținute prin metoda convențională, și ale probelor obținute prin metoda SPS. Astfel, în Figura A7.1 sunt prezentate curbele magnetizării pentru probele FeSc_2S_4 , obținute prin diferite metode, măsurate în câmp magnetic la temperatura de 2 K. Caracteristic pentru toate probele este dependența liniară M(H), iar în câmpuri magnetice mari magnetizarea acestui compus nu ajunge la saturație. S-a observat că curba magnetizării are practic același comportament pentru toate cazurile, cu o mică diferență în regiunea câmpurilor înalte, care se presupune că se datorează fazei de impuritate Sc_2S_3 .

Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice și a inversului susceptibilității pentru probele FeSc₂S₄, obținute prin diferite metode, este prezentată în Figura A7.2. Asemănător curbei de magnetizare susceptibilității documentează o dependență 1/ χ (T) liniară, care se supune foarte bine legii Curie-Weiss, fără evidențierea ordonării magnetice până la cele mai joase temperaturi măsurate. Temperatura Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -43$ K, determinată din caracteristica 1/ χ (T), denotă gradul înalt de frustrație, care se manifestă în acest compus. Temperaturile Θ_{CW} pentru probele SPS au valori mai mari (vezi Tabelul A7), iar în cazul probei SPS 2, cu faza de impuritate de ~ 6.5 %, valorile parametrilor magnetici sunt comparabile cu valorile probei policristaline cu surplus de fier (x = 0.06). Utilizând relația pentru determinarea gradului de frustrație ($f = |\Theta_{CW}|/T_N$), am constatat că pentru probele obținute prin metoda SPS gradul de frustrație este f > 1000, ceea ce reprezintă una din cele mai mari valori raportate vreodată pentru compuși de acest tip.

Parametrii magnetici împreună cu condițiile tehnologice de preparare a patru probe FeSc₂S₄, obținute prin metoda SPS, și proba obținută prin metoda convențională sunt prezentați în Tabelul A7. După cum a fost menționat mai sus, s-a observat că temperaturile Θ_{CW} , pentru probele SPS, cresc odată cu creșterea temperaturii și/sau timpul de pregătire a probelor, fapt comun și pentru magnetizarea în câmp de 5 T (M_{5T}).



Fig. A7.1. Dependența de câmp magnetic a magnetizării probelor FeSc₂S₄ obținute prin diferite metode. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 2 K.



Fig. A7.2. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice(a) și a inversului susceptibilității (b) pentru probele FeSc₂S₄ obținute prin diferite metode. Măsurătorile au fost efectuate în câmp magnetic de 1 T.

Proba	<i>T</i> , (°C)	<i>P</i> , (MPa)	<i>t</i> , (min)	p_{eff} , ($\mu_{\rm B}$)	$\Theta_{CW,}(\mathbf{K})$	M_{5T} , ($\mu_{\rm B}$)
SPS 1	1000	50	10	5.45	-59	0.514
SPS 2	950	50	20	5.35	-55	0.514
SPS 3	900	50	25	5.30	-59	0.472
SPS 4	950	50	20	5.31	-59	0.478
Convențională	1000	3*10 ⁻²	3600	5.18	-43	0.559

Tabelul A7. Condițiile tehnologice de obținere și parametrii magnetici pentru probele FeSc_2S_4 obținute prin diferite metode de sintetizare.

DECLARAȚIE

Subsemnatul, Prodan Lilian, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Prodan Lilian Semnătura

Prodon

Data: 6 februarie 2019

CURRICULUM VITAE

Nume	Lilian PRODAN
Data și anul nașterii	06/10/1991 or. Edinet, sat. Buzdugeni,
	Republica Moldova
Poziția curentă	Cercetător științific, Laboratorul Fizica
	Compușilor Semiconductori "Sergiu
	Radăuțanu"
Denumirea organizației	Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, MD2028 Chișinău,
	R. Moldova
Adresa e-mail	lilian.prodan@gmail.com
	lilian.prodan@phys.asm.md
Tel/Fax	Tel +373-22-738171
	Fax +373-22-738149
Angajat:	2012 - prezent - cercetător științific în cadrul Laboratorului Fizica
	Compușilor Semiconductori "S. Radăuțanu" al Institutul de Fizică
	Aplicată
Studii:	2009-2012, Facultatea de fizică a Universității de Stat Moldova,
	Specialitatea – Fizică, Licențiat în Științe Exacte
	2012 - 2014, Facultatea de fizică a Universității de Stat Moldova,
	Specialitatea – Fizica și Ingineria Semiconductorilor, Master în
	Științe Exacte
	2014 – 2018, Doctorand Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea
	de Stat "Dimitrie Cantemir", școala doctorală: Științe Fizice
Titlul tezei de licență	Influența tratării termice post-dopare asupra dependențelor de
	temperatură a spectrelor de fotoluminiscență ale cristalelor ZnSe:Cr
Titlul tezei de magistru	Cercetarea proprietăților magnetice și de transport al sarcinii în
	monocristalele $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ cu magnetorezistență colosală
Domeniile de interes	Știința materialelor, Creșterea Monocristalelor
Prezentări la conferințe:	17
Publicații:	24

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 $CdEr_2X_4$ (X = Se, 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 FeSc₂S₄: 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 CoCr₂S₄. 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 $HgCr_2S_4$ 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 MnCr₂S₄. Science Advances 3, e1601982 (2017), *doi:10.1126/sciadv.1601982*;

6. **Prodan L.**, Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $MnCr_2S_4$ spinel, Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 15, N3-4 (2016), *ISSN 1810-648X*;

7. **Prodan L.,** The magnetic and structural properties of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ 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 $MnCr_2S_4$. În: The 16th 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., Influience of transport agent on the physical properties of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ magnetic system. În: The 9th 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 9th 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 CoCr₂S₄. 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 MnCr₂S₄ spinel. În: The 8th 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 8th 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;

Stefanet E., Prodan L., Felea V., Țurcan V., Creșterea și proprietățile magnetice ale compusului spinel HgCr₂S₄. 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 Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂S₄. 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 $FeCr_2S_4$ 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 $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$. Sesiunea națională de comunicații studențești. USM, R. Moldova, Chișinău, Mai (2015), p.90;

16. **Prodan L.,** Magnetic and structural properties of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ single crystals grown by chemical transport reactions. În: The 5th Conference of the Physicists of Moldova, Chisinau, R. Moldova, Octomber (2014), pp.55;

17. **Prodan L.,** Felea V., Filippova I., Günther A., Tsurkan V.. Growth of $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ single crystals and investigation of magnetic, structural and galvanomagnetic properties. În: The 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chisinau, R. Moldova, September (2014), pp. 117.

171