## MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII UNIVERSITATEA DE STAT "DIMITRIE CANTEMIR" INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

Cu titlu de manuscris C.Z.U.: 539.21:538.945 (043.2)

### **CROITORI, DORINA**

## **CORELAȚIILE STRUCTURALE, MAGNETICE ȘI ELECTRONICE ÎN SUPRACONDUCTORI** NECONVENŢIONALI FeTe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub> ŞI RbFe<sub>2</sub>Se(S)<sub>2</sub>

### 134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Autor:

Croitori Dorina

hoitore Brylow

**Turcan** Vladimir, dr. hab., cercet. conf.,

Conducător științific:

CHIŞINĂU, 2019

© Croitori, Dorina, 2019

CUPRINS

ADNO	DTARE	5			
AHHO	ОТАЦИЯ	6			
SUMN	MARY	7			
LISTA	A TABELELOR	8			
LISTA	A FIGURILOR	9			
LISTA	A ABREVIERILOR	13			
INTR	ODUCERE	14			
1.	PARTICULARITĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR UNIDIME	NSIONALI			
AFeX	$2 \text{ §I BIDIMENSIONALI } A \text{Fe}_2 S_2 (A = \text{Cs}, \text{K}, \text{Rb})$	22			
1.1.	Structura de tip "chain" și caracteristicile fizice ale compușilor din sistemul A	$\mathrm{Fe}X_2\ (A=\mathrm{K},$			
Rb, Cs	s; X = S, Se)	22			
1.2.	Proprietățile fizice ale compușilor de tip FeTe <sub>1-x</sub> Se <sub>x</sub> . Parametrii de	e reglare a			
suprac	conductibilității	27			
1.3.	Investigarea proprietăților structurale și a ordonării magnetice caracteristice c	ompușilor			
din sis	stemul $A_x$ Fe <sub>2-y</sub> Se <sub>2</sub> ( $A = K$ , Rb, Cs, Tl)	35			
1.4.	Diagrama de fază a compușilor supraconductori de tip 245 la presiuni înalte	46			
1.5.	Concluzii la capitolul 1	48			
2.	METODE DE OBȚINERE ALE MONOCRISTALELOR FeTe1-xSe(S).	x, RbFe2Se2-			
xSx și ⊿	AFeX <sub>2</sub> (A = Cs, Rb, K; X = S, Se) ȘI CERCETARE A PROPRIETĂȚIL	OR FIZICE			
1. Metode de sintetizare ale policristalelor și de obținere ale monocristalelor50					
2.2. Generalități privind metodele de caracterizare a structurii și a compoziției 56					
2.3. Metode de cercetare ale proprietăților magnetice60					
2.4. Metode de cercetare ale proprietăților electronice					
2.5.Metoda de cercetare a capacității termice63					
2.6. Studiul calorimetriei de scanare diferențială65					
2.7. Co	oncluzii la Capitolul 2	67			
3.	<b>OBȚINEREA MONOCRISTALELOR</b> $AFeX_2$ ( $A = Rb$ , K, Cs; $X =$	= S, Se) ȘI			
PROP	PRIETĂȚILE FIZICE ALE ACESTORA	69			
3.1. O	bținerea compușilor din sistemul $AFeX_2$ ( $A = K$ , Rb, Cs; $X = S$ , Se)	69			
	3.1.1. Prepararea probelor policristaline FeSe și FeS	69			
	3.1.2. Creșterea monocristalelor de tip $AFeX_2$	70			
3.2. Proprietățile magnetice ale compușilor "chain" antiferomagnetici AFeSe27					
3.3. Co	oncluzii la capitolul 3	77			

4. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MONOCRISTALELOR DIN SISTEMUL	Fe <sub>1+y</sub> Te <sub>1</sub> .
$x \operatorname{Se}_{x} (0 \le x \le 0, 5)$	78
4.1. Creșterea, caracterizarea compozițională și structurală a compușilor monocristalini	78
4.2. Particularitățile magnetice caracteristice calcogenizilor de tip $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$	85
4.2.1. Proprietățile magnetice ale compușilor $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ( $0 \le x \le 0,3$ )	85
4.2.2. Proprietățile magnetice ale compușilor $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ( $x = 0,4; 0,5; 1$ )	89
4.3. Proprietățile electronice ale compușilor $FeTe_{1-x}Se_x$	94
4.4. Studiul căldurii specifice	98
4.5. Concluzii la capitolul 4	104
5. STRUCTURA, MAGNETISMUL ȘI CORELAȚIILE ELECTRONICE ÎN SIS	STEMUL
$\mathbf{Rb}_{0,8}\mathbf{Fe}_{1,6}\mathbf{Se}_{2-z}\mathbf{S}_{z}$	106
5.1. Obținerea compușilor și analiza compoziției	106
5.2. Studiul structural al compușilor	108
5.3. Calorimetria de scanare diferențială	117
5.4. Proprietățile magnetice ale materialelor	121
5.5. Studiul rezistivității probelor	124
5.6. Căldura specifică a materialelor	127
5.7. Diagrama de fază	132
5.8. Concluzii la capitolul 5	133
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	134
MULŢUMIRI	136
BIBLIOGRAFIE	137

#### **ADNOTARE**

Date de identificare: Teza "*Corelațiile structurale, magnetice și electronice în supraconductori neconvenționali FeTe*<sub>1-x</sub>*Se*(*S*)<sub>x</sub> *și RbFe*<sub>2</sub>*Se*(*S*)<sub>2</sub> " este prezentată de Dna Croitori Dorina pentru a obține gradul de doctor în științe fizice. Teza a fost elaborată la Chișinău, anul 2019. Domeniul de studiu reprezintă "134.01 Știința și tehnologia materialelor".

**Structura tezei:** introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 154 de titluri, 86 de pagini de text de bază, 87 de figuri, 18 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 18 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: supraconductori neconvenționali, antiferomagnetism, separarea fazelor.

**Scopul lucrării:** obținerea și investigarea proprietăților structurale, magnetice și termodinamice ale calcogenizilor de fier  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu structură uni- și bidimensională. Analiza mecanismelor de supraconductibilitate, de schimb magnetic, a corelațiilor structurale și electronice în aceste materiale.

**Obiectivele cercetării:** elaborarea tehnologiei de sintetizare a policristalelor și creștere a monocristalelor de tip  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu concentrația substituției anionice și compoziția variabilă. Investigarea proprietăților fizice ale probelor în funcție de compoziție și substituție într-un diapazon larg de temperaturi (1.8 K - 700 K) și câmpuri magnetice (până la 9 T). Studiul stoichiometriei probelor, analiza structurală, magnetică, determinarea parametrilor supraconductori, analiza mecanismelor conductibilității și a proprietăților termodinamice având drep scop evidențierea corelațiilor structurale, magnetice și electronice în aceste materiale.

**Noutatea și originalitatea științifică:** Au fost obținute monocristale perfecte de tip  $Fe_{1+x}Te$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu parametrii supraconductibili și magnetici record. Au fost determinați parametrii principali structurali, magnetici și supraconductori și variațiile lor în funcție de substituție. A fost determinat pragul de percolație a stării supraconductoare în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ . A fost evidențiat caracterul anizotropic al ordonării antiferomagnetice coexistente cu starea supraconductoare prin mecanismul de separare a fazelor. S-a stabilit ordonarea vacanțelor ionilor de fier și s-a eviedențiat caracterul tranzițiilor structurale în starea dezordonată și a separării fazelor. S-a demonstrat că suprimarea stării supraconductoare este cauzată de reducerea densității de stări la suprfața nivelul Fermi. În premieră a fost stabilită diagrama de fază a sistemului  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  care descrie stările fizice de bază, corelațiile structurale, magnetice și electronice.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante:

A fost elaborată tehnologia de creștere și obținute monocristale perfecte de tip  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$ (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu concentrația substituției anionice și compoziția variabilă, cu parametrii magnetici și supraconductibili perfomante de perspectivă pentru aplicații electronice și electrotehnice avansate. Au fost stabilite mecanismele care conduc la schimbările proprietăților fizice ale materialelor în funcție de compoziția și concentrația de substituție.

**Semnificația teoretică:** Rezultatele experimentale obținute în premieră în lucrare constitue baza fundamentală pentru dezvoltarea teoriei fenomenului de supraconductibilitate neconvențională și pot sta la baza abordărilor teoretice noi în ceea ce privește coexistența stărilor supraconductoare și antiferomagnetice și efectul de separare a fazelor.

Valoarea aplicativă: Caracteristicele tehnice avansate ale materialelor studiate au o importanță și potențial de utilizare deosebit pentru diverse aplicații electronice și electrotehnice moderne.

**Implementarea rezultatelor științifice:** Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor au fost prezentate la conferințe științifice naționale și internaționale și publicate în revistele naționale și internaționale cu factorul de impact.

#### АННОТАЦИЯ

**Идентификационные** данные: Диссертация "Структурные, магнитные и электронные корелляции в нетрадиционных сверхпроводниках  $FeTe_{1-x}Se(S)_x$  и  $RbFe_2Se(S)_2$ " представлена Дориной Кроиторь на соискание ученой степени доктора в физике. Работа выполнена в Кишиневе в 2019 г. Научное направление "Материаловедение и технология материалов.

Струкутура диссертации: введение, пять глав, основные выводы и рекомендации, библиография содержит 154 ссылки, 86 страниц основного текста, 87 рисунков, 18 таблиц. Полученные результаты опубликованы в 18 статьях и тезисах докладов.

Ключевые слова: нетрадиционные сверхпроводники, антиферромагнетизм, фазовая сепарация.

**Цель работы:** получение и исследование структурных, магнитных и термодинамических свойств халькогенидов железа  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), и  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  с одномерной и двумерной структурой. Анализ механизмов сверхпроводимости, магнитного обмена, структурных, магнитных и электронных корелляций в данных материалах.

Задачи исследований: разработка технологии синтеза поликристаллов и выращивания монокристаллов  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S,Se), и  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  с вариацией состава и концентрации анионного замещения. Исследование физических свойств образцов в зависимости от состава и замещения в широком диапазоне температур (1.8 K-700 K) и магнитных полей (до 9 T). Исследование стехиометрии, структурный и магнитный анализ, определение сверхпроводящих параметров, анализ механизмов проводимости и термодинамических свойств с целью выявления структурных, магнитных и электронных корелляций в данных материалах.

**Научная новизна и оригинальность:** Были получены совершенные монокристаллы  $Fe_{1+x}Te$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S,Se), и  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  с высокими значениями сверхпроводящих и магнитных параметров. Были определены основные структурные, магнитные и сверхпроводящие параметры и их вариация в зависимости от замещения. Был определен порог перколяции сверхпроводящей фазы в системе  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ . Был выявлен анизотропный характер антиферромагнитного упорядочения, сосуществующего со сверхпроводящим состоянием в виде сепарированных фаз. Установлено упорядочение вакансий ионов железа и выявлен характер структурных переходов в разупорядоченное состояние и фазовой сепарации. Показано, что подавление сверхпроводимости вызвано уменьшением плотности состояний на уровне Ферми. Впервые построена полная фазовая диаграма системы  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , которая описывает основные физические состояния, структурные, магнитные и электронные корелляции в данных материалах в зависимости от замещения.

**Результаты, которые вносят вклад в решение важной научной проблемы:** Была разработана технология и выращены совершенные монокристаллы  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), и  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  с вариацией состава и концентрации анионного замещения, с высокими значениями сверхпроводящих и магнитных параметров, перспективные для применения в современной электронике и электротехнике. Были установлены механизмы, которые приводят к изменению физических свойств материалов в зависимости от состава и концентрации замещения.

**Теоретическое значение:** Полученные впервые в работе экспериментальные результаты важны для развития фундаментальной базы, в частности, для развития теории нетрадиционных сверхпроводников, и могут определить новые теоретические подходы, касающиеся сосуществования сверпроводящих и антиферромагнитных состояний и эффекта фазовой сепарации. **Практическая значимость:** Высокие значения технических характеристик исследованных материалов имеют важное значение и высокий потенциал для использования в различных областях современной электроники и электротехники.

**Применение научных результатов:** Научные результаты, полученные в работе, были представлены на национальных и международных конференциях и опубликованы в национальных и международных журналах с импакт фактором.

#### SUMMARY

**Identification data:** The thesis *"Structural, magnetic and electronics correlations in nonconventional superconductors FeTe\_{1-x}Se(S)\_x and RbFe\_2Se(S)\_2"* is prezented by Mrs. Dorina Croitori for the Ph.D degree in Physical Sciences. The dissertation has been completed in Chisinau in 2019. The field of research "Materials sciences and technology".

**Structure of thesis:** introduction, five chapters, general conclusions and recomendations, bibliografy by 154 tittles, 86 pages of text, 87 of figures, 18 tables. The obtained results are published in 18 papers and abstracts at scientific conferences.

Keywords: nonconventional superconductors, antiferromagnetism, phase separation.

**Scope of work:** preparation and investigation of structural, magnetic, and thermodinamic properties of iron chalcogenides  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), and  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  with uni- and bidimensional structure. Analisis of the mecanisms of superconductivity, magnetic exchange, of structural and electronic correlations.

**Research objectives:** development of the technology of synthesis of polycrystals and growth of single crystals of  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se) and  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  with variable composition and concentraton of anion substitution. Investigation of physical properties of compounds in function of their composition and substitution in a large range of temperature (1.8 K-700 K) and magnetic fields (up to 9 T). Study of sample stoichiometriy, structural and magnetic analysis, determination of superconductor parameters, analysis of mecanisms of conductivity and of thermodynamic properties having the main scope to evidentiate the structural, magnetic, and electronic correlations.

**Novelty and scientific originality:** The perfect single crystals of  $Fe_{1+x}Te$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), and  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  with record values of superconducting and magnetic properties have beed grown. The principal structural, magnetic, and superconducting parameters and their variation with substitution have been determined. The percolation treshold for the superconducting state in  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  system have been established. The anisotropic character of the antiferromagnetic order which coexists with the superconducting state within the phase separated scenario was evidenced. The vacancy ordering of Fe ions and the character of the structural transitions into desordered and phase separated state was revealed. It was demonstrated that the suppression of superconducting state is caused by the reduction of the density of states at the Fermi level. For the first time, the phase diagram of  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  system which describes physical ground states, structural, magnetic, and electronic correlations was established.

#### Obtained resuls that contribute to solution of important scientific problem:

The technology of the growth of perfect single crystals  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), and  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  with variable composition and concentration of anion substitution with performant magnetic and superconducting parameters of prospective for application in advanced electronics and electrotechics was developed. The mechanisms that govern the change of the physical properties of materials under study in function of composition and substitution concentration were established.

**Theoretic value:** The experimental results obtained for the first time in the thesis constitue the fundamental base for development of theory of nonconventional superconductivity and can form the base for new theoretical approaches related to phenomenon of coexistence of superconducting and antiferromagnetic states and to effect of phase separation.

**Applied value:** Advanced technical characteristics of the studied materials and their applied potential are of particular importance for design of novel electronics and electrotechnic devices.

**Implementation of scientific results:** The obtained results were presented at a number international and national stiințific conferences and published in national and international journals with impact factor.

#### LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1. Parametrii structurali și distanțele *"inter-chain"*, *"intra-chain"* pentru compușii *A*FeX<sub>2</sub>.

Tabelul 1.2. Parametrii magnetici ai materialelor AFeX<sub>2</sub>.

Tabelul 2.1. Elementele chimice utilizate pentru sintetizarea compușilor obținuți.

Tabelul 2.2. Condițiile de preparare utilizate în creșterea cristalelor prin metoda Bridgman.

Tabelul 2.3. Detaliile de preparare utilizate în creșterea cristalelor prin flux.

Tabelul 3.1. Datele experimentale ale analizei WDS pentru proba KFeS<sub>2</sub>.

Tabelul 3.2. Unghiurile și distanțele interatomice pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub>.

Tabelul 4.1. Pozițiile atomice (x, y, z) și factorul de ocupare pentru ionii de Fe și Te din compusul Fe<sub>1,057(4)</sub>Te.

Tabelul 4.2. Datele structurale obținute din analiza Rietveld pentru FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>.

Tabelul 4.3. Rezultatele analizei chimice prin metoda EDX pentru probele FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Tabelul 4.4. Parametrii magnetici ale compușilor  $Fe_{1+x}Te$ .

Tabelul 4.5. Parametrii determinați din măsurătorile căldurii specifice ai probelor FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>.

Tabelul 5.1. Amestecul inițial și compoziția finală a probelor din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Tabelul 5.2. Datele structurale pentru probele  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu diferite substituții pentru celula  $5 \times 5 \times 1$ .

Tabelul 5.3. Datele structurale pentru Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .

Tabelul 5.4. Ocuparea pozițiilor atomilor de Fe, Rb, Se și S în celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .

Tabelul 5.5. Distanțele ionice (Å) și unghiurile (°) pentru Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> în celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .

Tabelul 5.6. Parametrii calculați din datele căldurii specifice pentru probele Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

#### LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1. Structura compușilor din sistemul AFeX<sub>2</sub>.

Fig. 1.2. Subgrupurile grupului Bärnighausen pentru CsFeS2 și CsFeSe2.

Fig. 1.3. Structura cristalină a compușilor de tip 11.

Fig. 1.4. Diagrama de fază a sistemului  $Fe_{1+y}Te$  (a); ordonarea spinilor în  $Fe_{1+y}Te$  (b).

Fig. 1.5. Dependențele distanței Fe-Se de presiune (a); unghiurile Se-Fe-Se (b); distanța Se-Se și distanța anionică (de Se) de la planul Fe pentru FeSe (c). Structura cristalină pentru FeSe (d). Tetraedrul FeSe<sub>4</sub> și unghiurile Se-Fe-Se (e). Dependența de presiune a raportului [(a+b)/2c] și a temperaturii critice  $T_c$  pentru FeSe (f).

Fig. 1.6. Diagrama de fază presiune-temperatură pentru compusul Fe<sub>1,01</sub>Se.

Fig. 1.7. Dependența temperaturii critice  $T_c$  de distanța anionică pentru supraconductorii pe bază de Fe.

Fig. 1.8. Diagramă de faza pentru sistemul  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  cu exces mic de Fe.

Fig. 1.9. Suprafețele Fermi pentru  $FeTe_{1-x}Se_x$  în funcție de conținutul x.

Fig. 1.10. Structura cristalină a sistemului  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>.

Fig. 1.11. Structurile compuşilor K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>: structura *I4/mmm* (a); *I4/m* (b) şi *Pmna* (c).

Fig. 1.12. Piscurile Bragg structurale (1;1;8) și magnetice (1;0;3) în funcție de temperatură – parametri de ordonare pentru tranziția antiferomagnetică și respectiv ordonare - dezordonare a vacanțelor de Fe.

Fig. 1.13. Rezistivitatea pentru probele  $K_xFe_{2-y}Se_2$  cu proprietăți supraconductoare (a) și izolatoare (b).

Fig. 1.14. Dependența concentrației; constantei rețelei c și temperaturilor  $T_c/T_N$  după substituție pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>.

Fig. 1.15. Datele DSC ale probei Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>.

Fig. 1.16. Dependența de temperatură a rezistivității  $\rho_{ab}(T)$  pentru sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> (a). Diagrama de fază pentru sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> (b).

Fig. 1.17. Dependența de substituție z, a distanțelor Fe1-Fe2; și Fe2-Fe2 și unghiurilor Ch2-Fe1-

Ch2, Ch1-Fe2-Ch2, Ch2-Fe2-Ch2 în funcție de substituție în compusul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 1.18. Dependența  $T_c$  în funcție de P pentru supraconductorii de tip 245.

Fig. 1.19. Diagrama structurii benzilor electronice pentru compusul K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,7</sub>Se<sub>2</sub>.

Fig. 2.1. Schema instalației de creștere a monocristalelor prin metoda Bridgman.

Fig. 2.2. Diferite forme ale interferenței de cristalizare.

Fig. 2.3. Diagrama de fază a metodei de creștere a cristalelor prin flux.

Fig. 2.4. Principiul difracției cu raze X.

Fig. 2.5. Spectrometru cu dispersia razelor X după lungimea de undă (a). Spectometru cu dispersia razelor X după energie (b).

Fig. 2.6. Principiul de funcționare al magnetometrului dc SQUID.

Fig. 2.7. Reprezentarea grafică a metodei de măsurare a proprietăților electronice.

Fig.2.8. Blocul de bază al sistemului PPMS.

Fig.2.9. Principiul de măsurare a capacității termice.

Fig.2.10. Instalația de măsurare a fluxului de căldură prin calorimetria de scanare diferențială.

Fig. 3.1. Tableta presată a compusului FeSe.

Fig. 3.2. Imaginile monocristalelor KFeS<sub>2</sub> obținute.

Fig. 3.3. Spectrul energetic obținut prin metoda EDX pentru proba monocristalină KFeS<sub>2</sub>.

Fig. 3.4. Profilul difracției pe pulbere a compusului RbFeSe<sub>2</sub>.

Fig. 3.5. Structura cristalină a compușilor RbFeSe<sub>2</sub>.

Fig. 3.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru monocristalele RbFeS<sub>2</sub> (a) și KFeS<sub>2</sub> (b).

Fig. 3.7. Dependența susceptibilității de temperatură (a); dependența de câmp magnetic a magnetizării (b), caracteristică compusului CsFeS<sub>2</sub>.

Fig. 4.1. Imaginea lingoului monocristalin  $Fe_{1+y}Te$ .

Fig. 4.2. Profilul difracției cu raze X pe pulbere ale monocristalelor de tip  $Fe_{1+y}Te$ .

Fig. 4.3. Profilul difracției cu raze X pe pulbere pentru probele din sistemul  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  cu substituția  $0, 1 \le x \le 0, 5$ .

Fig. 4.4. Reflecția (101) în funcție de unghiul  $2\theta$  (pentru  $26, 4^0 \le 2\theta \le 29^0$ ).

Fig. 4.5. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.6. Variația constantelor rețelei cristaline în funcție de substituție în sistemul FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.

Fig. 4.7. Dependența volumului celulei elementare (V) de concentrația de substituție x.

Fig. 4.8. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice  $\chi(T)$  pentru Fe<sub>1+y</sub>Te.

Fig. 4.9. Dependența de câmp magnetic a magnetizării compusului monocristalin FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.

Fig. 4.10. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice  $\chi(T)$  a probelor FeTe<sub>1-x</sub> Se<sub>x</sub>.

Fig. 4.11. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru compusul FeTe<sub>0,7</sub>Se<sub>0,3</sub>.

Fig. 4.12. Dependența de temperatură a susceptibilităților FC și ZFC pentru probele FeTe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub>.

Fig. 4.13. Dependența de temperatură a susceptibilității pentru probele FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.14. Dependențele susceptibilității FC și ZFC de temperatură pentru probele FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.15. Bucla de histerezis măsurată la 2 K pentru probele supraconductoare  $FeTe_{0,6}Se_{0,4}$  (a) și  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  (b).

Fig. 4.16. Densitățile curentului critic  $j_c$  și câmpul magnetic la diferite temperaturi.

Fig. 4.17. Dependența rezistivității  $\rho(T)$  de temperatură pentru monocristalul Fe<sub>1+y</sub>Te.

Fig. 4.18. Dependența de temperatură a rezistivității specifice pe scară semi-algoritmică pentru diferite probe de tip FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.19. Dependența rezistivității  $\rho$  de temperatură pentru proba FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.20. Capacitatea termică în dependență de temperatură pentru compusul binar FeTe.

Fig. 4.21. Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru diferite probe FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>.

Fig. 4.22. Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru diferite probe FeSe0,5Te0,5

Fig. 4.23. Dependențele de temperatură pentru diferite probe, ale căldurii specifice în reprezentarea C/T în funcție de  $T^2$ .

Fig. 4.24. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice în reprezentarea  $C_{\rm el}/T$ .

Fig. 4.25. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice la diferite câmpuri magnetice aplicate pentru proba cu supraconductibilitate "*bulk*".

Fig. 5.1. Imaginea optică a suprafeței cristalelor cu diferite substituții.

Fig. 5.2. Rețeaua reciprocă prezentată pentru cristalul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu z = 1 pentru celula  $5 \times 5 \times 1(a)$ ; pentru celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  (b).

Fig. 5.3. Structura cristalină pentru Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> în cadrul celulei  $5 \times 5 \times 1$ .

Fig. 5.4. Variația parametrilor rețelei a și c cu substituția în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.5. Structura cristalină a sistemului Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.6. Variația cu substituția: a distanțelor Fe1-Ch2, Fe2-Ch1, și Fe2-Ch2 (a); a raportului distanțelor Fe2-Ch1 la Fe1-Ch2, și Fe2-Ch2 la Fe1-Ch2 (b).

Fig. 5.7. Variația cu substituția: a distanțelor *"inter-cluster*" Fe2-Fe2, distanțele *"intra-cluster*" Fe2-Fe2 și distanțele Fe1-Fe2(a); a raportului distanțelor Fe1-Fe2 la *"inter-cluster*" Fe2-Fe2, *"intra-cluster*" Fe2-Fe2 la *"inter-cluster*" Fe2-Fe2 (b).

Fig. 5.8. Variația cu substituția: a unghiurilor din tetraedrul Fe1:  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  (a); a unghiurilor din tetraedrul Fe2:  $\alpha_3 - \alpha_8$  (b-c).

Fig. 5.9. Variația cu substituția: a pozițiilor de ocupare pentru Fe1 și Fe (a); a distanței anionice de la Ch (Se,S) la planul Fe2-Fe1 și de la Ch la planul Fe2-Fe2 (b).

Fig. 5.10. Dependența de temperatură a semnalului DSC pentru cristalele cu substituție variabilă din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Fig. 5.11. Dependențele temperaturilor tranzițiilor structurale la  $T_s$ ,  $T_p$  și a tranziției magnetice la  $T_N$  de substituție z pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.12. Dependența de temperatură (în intervalul 400 - 600 K) pentru probele cu substituție variabilă din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>: a semnaluluiu DSC (a); a susceptibilității  $\chi$  (b); a inversului susceptibilității (c).

Fig.5.13. Dependența susceptibilității χ<sub>||</sub> și χ⊥ pentru probele din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.14. Dependențele susceptibilității ZFC și FC de temperatură pentru diferite probe din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Fig. 5.15. Buclele de histerezis pentru probe SC din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.16. Dependența de temperatură a rezistivității pentru probe SC din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Fig. 5.17. Dependențele de temperatură a rezistivității pentru probele nesupraconductoare din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_{z}$ .

Fig. 5.18. Dependența de temperatură a rezistivității în diferite câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției supraconductoare pentru  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Fig. 5.19. Dependența de temperatură a câmpului critic superior  $H_{c2}$  pentru probe cu diferite substituții.

Fig. 5.20. Variația temperaturii critice  $T_c$  și a câmpului critic superior  $H_{c2}$  cu substituția.

Fig. 5.21. Dependențele căldurii specifice C de temperatură pentru probele cu diferite substituții din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Fig. 5.22. Dependențele de temperatură a căldurii specifice electronice  $C_{el}$  pentru probele Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> din diferite serii.

Fig. 5.23. Diferența în valorile *C* măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura *T* pentru probe  $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$  selectate.

Fig. 5.24. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice  $C_{el}$  pentru probele Rb<sub>1-</sub>  $_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> cu diferite substituții z.

Fig. 5.25. Diferența în valorile *C* măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura *T* pentru probele cu diferite substituții *z* din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Fig. 5.26. Diagramă de faza *T-z* pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

#### LISTA ABREVIERILOR

- AFM ordonarea antiferomagnetică
- C capacitatea termică
- $C_{\rm el}$  capacitatea electronică
- C<sub>m</sub>-constanta Curie-Weiss
- CR rata de răcire
- DSC calorimetria de scanare diferențială
- FC susceptibilitatea magnetică măsurată după răcire în câmp magnetic
- FS suprafață Fermi
- M magnetizare
- R constanta universală de gaze
- g factorul spectroscopic
- N numărul ionilor într-o unitate de volum
- $k_{\rm B}$  constanta lui Bolzmann
- $T_{\rm c}$  temperatura critică de trecere în starea supraconductoare
- T<sub>N</sub> temperatura Néel de ordonare antiferomagnetică
- $T_{\rm p}$  temperatura de separare a fazelor
- $T_{\rm s}$  temperatura de tranziție structurală
- S spinul ionului magnetic
- SDW- undă de densitate de spin
- XRD- difracția cu raze X
- ZFC susceptibilitatea magnetică măsurată după răcire în câmp magnetic nul
- $\mu_{\rm B}$  magnetonul lui Bohr
- $\theta_{\rm D}$  temperatura Debye
- $\theta_E$  temperatura Einstein
- $\Theta_{CW}$  temperatura Curie-Weiss
- $\rho_{eff}$  momentul magnetic efectiv
- $\chi$  susceptibilitatea magnetică

#### **INTRODUCERE**

#### <u>Actualitatea și importanța problemei abordate</u>

Materialele supraconductoare în baza pnictizilor și calcogenizilor de fier joacă un rol important pentru fizica și știința materialelor electronice avansate. Cercetarea acestor materiale este importantă atât din punct de vedere al aprofundării cunoștințelor generale despre fenomenul de supraconductibilitate neconvențională, care se manifestă prin efecte de cooperare și coexistență a stărilor supraconductoare și antiferomagnetice, cât și prin perspectiva aplicării acestor materiale în diferite domenii ale electronicii și electrotehnicii moderne.

În căutarea compușilor supraconductori noi, cu temperaturi critice ridicate și parametri critici avansați, supraconductorii în baza pnictizilor și calcogenizilor de fier, au fost investigați intens în ultimii zece ani. Descoperirea în 2008 a primului compus supraconductor  $La(O_{1-x}F_x)FeAs$ , cu temperatura critică de 26 K [1] a inițiat cercetări intense în domeniul materialelor complexe. În scurt timp, au fost descoperite mai multe grupuri de materiale supraconductoare în bază de fier cu compoziție și structură cristalină diferită. Din punct de vedere structural, aceste materiale au o proprietate comună, care se referă la caracterul 2D (lamelar) al structurii cristaline. Optimizările proprietăților materialelor supraconductoare prin diferite dopări și substituții a dus la creșterea semnificativă a temperaturii critice, care atinge valori de 55 K pentru probe "*bulk*" [2] și 65 - 100 K [3,4] pentru mono-straturi. Complexitatea compozițională și structurală a materialelor supraconductoare în baza pnictizilor și calcogenizilor de fier creează un teren fertil pentru interacțiunea gradelor de libertate magnetice și supraconductoare.

Printre materialele supraconductoare bazate pe fier, compușii FeSe și FeTe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub> se deosebesc prin structura cristalină simplă constituită din planuri ale ionilor de fier aranjate de-a lungul axei c în structura tetragonală. Astfel compușii FeTe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub> se consideră ca materiale model pentru analiza mecanismelor supraconductibilității neconvenționale întrucât în ele nu există atomi interplanari prezenți în arsenizii BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, ceea ce permite de a cerceta corelațiile magnetice și supraconductoare în afara efectelor mediatorii.

Recent a fost stabilit, că intercalarea compusului FeSe cu ionii de Rb permite de a majora temperatura de trecere în stare supraconductoare de la  $T_c = 9$  K (pentru compusul FeSe) până la  $T_c = 33$  K pentru compusul Rb<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> [5]. O proprietate neobișnuită a acestor materiale este coexistența stării supraconductoare cu starea antiferomagnetică cu momente magnetice locale puternice ale ionilor de fier de circa 3  $\mu_B$  și temperatura Néel de trecere în stare antiferomagnetică  $T_N$ , care depășește 550 K. Este necesar de a nota că starea supraconductoare (SC) a compușilor intercalați din sistemul Rb–Fe-Se există într-un diapazon foarte îngust de concentrații unde temperatura critică  $T_c$  practic nu se schimbă. De aceea, cercetarea corelațiilor dintre proprietățile

structurale, magnetice și electronice ale acestor materiale este foarte dificilă. Pentru compușii intercalați similari din sistemul K–Fe–Se a fost demonstrată recent posibilitatea de a varia în mod continuu temperatura critică  $T_c$  prin substituirea ionilor de seleniu cu ioni de sulf. Aceasta permite de a evidenția corelațiile electronice, structurale și magnetice, în funcție de concentrația substituției, precum și a identifica mecanismele care duc la apariția stării supraconductoare neconvenționale în aceste materiale.

Interesul cercetărilor fundamentale, cât și celor aplicative, se datorează potențialului de aplicare a materialelor supraconductoare în bază de fier pentru designul dispozitivelor electronice și electrotehnice noi. Prin urmare, cercetarea compușilor calcogenici  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , care sunt materiale model pentru studierea fenomenelor magnetice și supraconductoare, justifică actualitatea și importanța acestor cercetări.

#### <u>Scopul și obiectivele tezei</u>

Lucrarea dată are ca scop investigarea proprietăților structurale, magnetice și electronice ale materialelor din sistemele Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, *A*FeX<sub>2</sub> (A = Rb, K, Cs; X = S, Se) și Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>, pentru analiza mecanismelor de supraconductibilitate, de schimb magnetic, a corelațiilor electronice, și aprofundarea cunoștințelor în acest domeniu actual al fizicii solidului și al științei materialelor.

Obiectivele propuse în cadrul cercetărilor presupun:

- elaborarea procedeelor de sintetizare ale policristalelor şi creştere ale monocristalelor supraconductoare de tip Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, AFeX<sub>2</sub> (A = Rb, K, Cs; X = S, Se) şi Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> cu concentrația substituției anionice variabilă;
- investigarea proprietăților fizice ale sistemelor Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, AFeX<sub>2</sub> (A = Rb, K, Cs; X = S, Se) și Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> în funcție de compoziție și substituție anionică, care includ studiul stoichiometriei probelor, analiza structurală (determinarea parametrilor rețelei cristaline, distanțelor și unghiurilor dintre ioni), analiza parametrilor magnetici (susceptibilitatea magnetică, magnetizarea, temperatura Néel), determinarea parametrilor supraconductibili, analiza mecanismelor conductibilității, și capacității termice;
- determinarea efectelor de corelare şi determinarea pragului de percolație de stabilire a stării supraconductoare şi a diagramei de fază care descrie comportamentul stărilor SC şi magnetice în aceste sisteme.

#### Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor:

• Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de creștere și obținute probe poli-

și monocristaline perfecte ale unor materiale din familia calcogenizilor de fier, și anume, monocristalele din sistemele Fe<sub>1+x</sub>Te, Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, *A*FeX<sub>2</sub> (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

• A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, termodinamice și electronice ale compușilor Fe<sub>1+x</sub>Te, Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, *A*FeX<sub>2</sub> (*A* = Rb, K, Cs; *X* = S, Se), și Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> într-un interval larg de temperaturi (1,8 K  $\leq T \leq$  700 K), și câmpuri magnetice (până la 9 T);

• Pentru probele monocristaline obținute au fost determinați parametrii structurali (parametrii rețelei cristaline, pozițiile ionilor, distanțele și unghiurile dintre ioni), parametrii magnetici și parametrii supraconductibili (temperatura critică, câmpul critic superior, curentul critic, coeficientul Sommerfeld, densitatea stărilor la nivelul Fermi) prin intermediul cărora se explică stările fizice de bază ale acestor materiale;

• Cercetările difracției cu raze X a monocristalelor compușilor unidimensionali de tip  $AFeX_2$ (A = K, Rb, Cs; X = S, Se) au demonstrat structura unifazică și absența impurităților. Spectroscopia cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS) și spectroscopia cu dispersia după energie (EDS) au evidențiat compoziția stoichiometrică a probelor obținute. S-a stabilit că susceptibilitatea magnetică manifestă ordonarea antiferomagnetică și este tipică pentru materialele cu structură unidimensională în regiunea paramagnetică. Comportamentul linear al susceptibilității magnetice mai sus de temperatura  $T_N$  fără saturație sugerează caracterul metalic al compușilor  $AFeX_2$  și presupune o interacțiune puternică de schimb *"intra-chain*" Fe - Fe, care ar manifesta conductibilitatea metalică unidimensională, însă, aceasta este distrusă din cauza defectelor și structurii *"chain*"-urilor.

• Au fost determinați parametrii structurali principali ai monocristalelor de tip  $FeTe_{1-x}Se_x$  cu diferite substituții x ( $0 \le x \le 1$ ) prin studiul difracției cu raze X și analiza Reitveld. Cercetările magnetice au evidențiat ordonarea antiferomagnetică de tipul undei de densitate de spin (SDW) în compușii cu stoichiometria FeTe,  $FeTe_{0,1}Se_{0,9}$ , și  $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$ . Pentru probele  $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$  a fost depistată starea "*spin-glass-like*". Pentru compusul  $FeTe_{0,3}Se_{0,7}$ , datele măsurătorilor magnetice au demonstrat o posibilă coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare filamentară.

• Măsurătorile histerezisului magnetic au arătat valori înalte ale densității curentului critic j<sub>c</sub> pentru probele supraconductoare FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> care sunt atribuite neomogenităților intrinsece datorate dezordinii în pozițiile cationice și anionice. Probele cu impurități arată o valoare mai mare a curentului critic, decât probele fără impurități datorită centrelor de "*pining*" formate de impurități. Valoarea de  $2,3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> pentru curentul critic caracteristică compusului FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> și indică capacitatea mare de transport al curentului în aceste materiale. Acest rezultat este importantă pentru aplicații în energetică.

• Măsurătorile căldurii specifice pentru probele FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> au evidențiat o valoare extrem de mică a coeficientului Sommerfeld rezidual ceea ce indică un volum mare a fazei supraconductoare (până la 97 %) și demonstrează calitatea înaltă a probelor preparate.

• În premieră, pentru compușii  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  s-a demonstrat că pragul de percolație a stării supracondcutoare se atinge la concentrația substituției z = 1,2. S-a demonstrat că starea supraconductoare coexistă cu starea antiferomagnetică care persistă în toate probele independent de concentrația substituției. S-a stabilit caracterul anizotropic al stării antiferomagnetice. S-a găsit că temperatura Néel scade cu substituția de la 515 K pentru z = 0 până la 472 K pentru z = 2 ceea ce indică reducerea interacțiunilor antiferomagnetice.

• Pentru toată regiunea de substituții în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  s-a stabilit structura cristalină cu vacanțe de fier. Temperatura de tranziție structurală în stare cu vacanțele ordonate se schimbă nemonoton în funcție de substituție: ea descrește de la 538 K (pentru z = 0), până la 523 K pentru z = 1,3, și crește din nou până la 563 K pentru z = 2.

• S-a demonstrat că la temperaturi mai mici de 140 K, probele  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu substituții  $z \le 1,2$  manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metalsemiconductor. S-a găsit că starea de bază a compușilor cu concentrația mai mare de 1,2, inclusiv a probei cu z = 2, este de asemenea metalică.

• S-a stabilit o reducere considerabilă a anomaliei capacității termice la tranziția în stare supraconductoare, care are loc odată cu creșterea substituției în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , ceea ce indică reducerea densității de stări la nivelul Fermi. Acest fapt explică suprimarea supraconductibilității observată odată cu creșterea substituției în acest sistem.

#### Importanța teoretică și valoarea aplicativă

Teza dată contribuie la dezvoltarea tehnologiei de creștere a monocristalelor materialelor supraconductoare neconvenționale în baza calcogenizilor de fier, cu structură lamelară și temperaturi înalte de tranziție în stare supraconductoare. Rezultatele experimentale obținute în cadrul cercetărilor efectuate constituie baza fundamentală pentru dezvoltarea teoriei fenomenului de supraconductibilitate neconvențională și pot sta la baza abordărilor teoretice noi în ceea ce privește coexistența stărilor supraconductoare și antiferomagnetice și efectul de separare a fazelor. Caracteristicile tehnice ale materialelor studiate au o importanță deosebită pentru evaluarea potențialului de utilizare a acestora în diverse aplicații electronice și electrotehnice moderne. Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor au fost prezentate la conferințe științifice internaționale și publicate în reviste naționale și internaționale cu factor de impact.

#### Rezultate științifice principale înaintate spre susținere

• Pragul de percolație al stării supraconductoare în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  se atinge la concentrația substituției z = 1,2.

• Starea supraconductoare în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  coexistă cu starea antiferomagnetică, care persistă în toate probele independent de concentrația substituției.

• Proprietățile antiferomagnetice în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  au un caracter anizotropic. Temperatura Néel scade odată cu substituția *z*, ceea ce indică reducerea interacțiunilor antiferomagnetice.

• Structura cristalină cu vacanțe de fier persistă pentru toată regiunea de substituții în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ . Temperatura de tranziție structurală în stare cu vacanțele ordonate se schimbă nemonoton cu substituția.

• Conductibilitatea probelor  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu substituții  $z \le 1,2$  manifestă un caracter metalic, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metal-semiconductor. Starea de bază a compușilor cu concentrația z, mai mare de 1,2 este metalică.

• Suprimarea supraconductibilității observată odată cu creșterea substituției în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  are loc datorită reducerii densității de stări la nivelul Fermi.

#### Aprobarea rezultatelor

Rezultatele obținute în cadrul tezei de doctorat au fost publicate în revistele științifice de profil:

- Moldavian Journal of the Physical Sciences (Categoria C);
- Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (Factor de impact 0,931);
- Annalen der Physik (Factor de impact 3,276)
- Physica Status Solidi B (Factor de impact 3,721)
- Physical Review B (Factor de impact 3,84);
- Science Advances (Factor de impact 12,804).

De asemenea, o parte din aceste rezultate au fost prezentate în formă de rapoarte la următoarele foruri științifice naționale și internaționale:

• The 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Moldova, Chisinau (2016).

• Conferința științifică internațională "Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației", Universitatea de Stat "Bogdan Petricescu Hasdeu" din Cahul, Republica Moldova, Cahul (2016).

• Conferința științifică a doctoranzilor "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: Viziuni ale tinerilor cercetători", ediția a IV-a. UnASM, Republica Moldova, Chișinău (2016).

• Multidisciplinarity in Modern Science for the Benefit of Society. Humboldt Kolleg, open workshop. Moldova, Chisinau (2017).

• The 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Moldova, Chisinau (2018).

• International conference: Deutsche Physikalische Gesellschaft, Berlin, Germany (2018).

• 6<sup>th.</sup> International Conference on Superconductivity and Magnetism, Antalya, Turkey (2018).

• International conference: Modern Development of Magnetic Resonance, Kazan, Russia (2018).

• International conference: Modern Trends in Condensed Matter, Baku, Azerbaijan (2018).

• Conferința științifică internațională "Perspectivele și problemele integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației", Universitatea de Stat "Bogdan Petricescu Hasdeu" din Cahul, Republica Moldova, Cahul (2018).

• Conferința științifică a doctoranzilor "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: Viziuni ale tinerilor cercetători", ediția a V-a. UnASM, Republica Moldova, Chișinău (2018).

• International conference: Deutsche Physikalische Gesellschaft, Regensburg, Germany (2019).

#### Sumarul capitolelor tezei:

Lucrarea dată include: un capitol în care este analizată literatura în domeniul de cercetare, un capitol cu descrierea metodologiei și metodicilor de cercetare și trei capitole care includ rezultatele originale obținute în urma cercetărilor efectuate, astfel, teza este structurată în cinci capitole.

**Primul capitol** este dedicat sintezei literaturii referitoare la compușii supraconductori pe bază de Fe cu temperaturi critice înalte. Sunt prezentate proprietățile generale caracteristice acestor materiale. În acest capitol de asemenea, sunt indicate lacune în actualul domeniu de cercetare și

19

demonstrată necesitatea elaborării studiului mai aprofundat în scopul de a evidenția mecanismele supraconductibilității neconvenționale în calcogenizii supraconductori pe bază de Fe.

În capitolul doi sunt descrise metodele de cercetare utilizate. Este prezentată metodologia și descrisă tehnologia de obținere a compușilor din sistemele  $AFeX_2$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ . <sub>z</sub>S<sub>z</sub> prin metoda de creștere convențională Bridgman și prin metoda flux. De asemenea, sunt descrise metodele de analiză ale compoziției prin spectroscopia dispersiei după lungimea de undă și după energie. Sunt descrise metodele de cercetare ale proprietăților structurale prin difracția cu raze X. Este de asemenea descris principiul de lucru al magnetometrului SQUID utilizat pentru determinarea proprietăților magnetice. Este descrisă metoda de cercetare a conductibilității și a capacității termice. Detaliile privind calorimetria de scanare diferențială efectuate cu sistemul PerkinElmer DSC-8500 sunt de asemenea, prezentate în acest capitol.

În **capitolul trei** sunt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate cu privire la obținerea, studiul proprietăților structurale, magnetice și al căldurii specifice ale monocristalelor de tip  $AFeX_2$ (A = Rb, Cs, K; X = S, Se). Sunt prezentate rezultatele obținerii probelor monocristaline perfecte a compușilor unidimensionali de tip  $AFeX_2$ . Este demonstrată compoziția stoichiometrică a probelor obținute prin cercetările spectroscopiei cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS) și spectroscopiei cu dispersia după energie (EDS). Este prezentat studiul susceptibilității magnetice, care se manifestă în materialele magnetice unidimensionale în regiunea paramagnetică și ordonarea antiferomagnetică tridimensională mai jos de temperatura  $T_N$  pentru compușii RbFeSe<sub>2</sub>, KFeSe<sub>2</sub> și RbFeS<sub>2</sub>.

În **capitolul patru** sunt expuse detaliile cu referire la obținerea monocristalelor de tip FeTe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Se<sub>x</sub> cu diferite substituții x ( $0 \le x \le 0.5$ ; x = 1). S-a demonstrat că condițiile de preparare a probelor au o influență semnificativă asupra proprietăților acestora. Puritatea materialelor inițiale, cât și efectuarea lucrărilor de amestec a compușilor în diferite medii sunt factorii principali în obținerea probelor de puritate înaltă.

Sunt prezentate rezultatele studiilor difracției cu raze X și analizei Reitveld în urma cărora au fost determinați parametrii structurali principali. În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit existența ordonării antiferomagnetice de tip SDW în compușii cu stoichiometria FeTe, FeTe<sub>0,1</sub>Se<sub>0,9</sub>, și FeTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>. S-a depistat că pentru probele FeTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub> este caracteristică starea de tip *"spin-glass-like"*. În ceea ce privește compusul FeTe<sub>0,3</sub>Se<sub>0,7</sub>, datele măsurătorilor magnetice au demonstrat posibila coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare. Aceasta presupune existența supraconductibilității filamentare în aceste materiale. Rămășițe ale supraconductibilității fiind sugerate de anomalia depistată în dependența  $\chi(T)$ . Măsurătorile histerezisului magnetic demonstrează valori înalte ale densității curentului critic j<sub>c</sub> pentru probele supraconductoare FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> care sunt atribuite neomogenităților intrinsece datorate dezordonării la pozițiile cationice și anionice. S-a stabilit că probele cu impurități arată o valoare mai mare a curentului critic, decât pentru probele fără impurități datorită centrelor de "*pining*" formate de impurități. Valoarea de  $2,3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> pentru curentul critic caracteristică compusului FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> și indică capacitatea mare de transport al curentului pentru aceste materiale. Cu această proprietate compușii posedă o valoare mare pentru posibile aplicații în energetică. Sunt prezentate rezultatele măsurătorilor căldurii specifice care evidențiază o valoare extrem de mică a coeficientului Sommerfeld rezidual pentru probele FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> ceea ce indică un aport mare a fazei supraconductoare (până la 97 %) aceasta demonstrând și calitatea înaltă a probelor.

În capitolul cinci este prezentată în detalii caracterizarea macroscopică a monocristalelor din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu diferite substituții (z = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,7) și 2,0). Sunt prezentate date despre analiza compozițională, datele cercetărilor structurale efectuate prin difracția cu raze X, datele cercetării proprietăților magnetice (susceptibilitatea, histerezis, susceptibilitățile ZFC și FC), datele cercetării prin calorimetria de scanare diferențială și capacitatea termică. S-a stabilit că pragul de percolație a stării supraconductoare în sistemul acesta, este atins la concentrația substituției z = 1,2. S-a stabilit, că starea supraconductoare în sistemul studiat coexistă cu starea antiferomagnetică, care persistă în toate probele independent de concentrația substituției. S-a constatat că proprietățile antiferomagnetice în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-</sub>  $_z$ S<sub>z</sub> au un caracter anizotropic. S-a stabilit că temperatura Néel a probelor scade odată cu creșterea substituției ceea ce indică reducerea interacțiunilor antiferomagnetice. S-a demonstrat că structura cristalină cu vacanțe de fier persistă pentru toată regiunea de substituții în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-</sub>  $_z$ S<sub>z</sub>. S-a stabilit că temperatura de tranziție structurală în stare cu vacanțele ordonate se schimbă nemonoton cu substituția. S-a evidențiat caracterul metalic al conductibilității probelor cu substituții  $z \le 1,2$  în regiunea  $T_c < T \le 140$  K, iar la temperaturi înalte a fost depistată o tranziție metal-semiconductor. S-a stabilit starea de bază metalică a probelor cu concentrația mai mare de 1,2. Din analiza comportamentului căldurii specifice în funcție de temperatură și câmp magnetic s-a concluzionat că suprimarea supraconductibilității observate odată cu creșterea substituției în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  are loc datorită reducerii densității de stări la nivelul Fermi.

### 1. PARTICULARITĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR UNIDIMENSIONALI AFeX2 ȘI BIDIMENSIONALI AFe2Se2

Compușii ternari calcogenici cu formula generală  $AFeX_2$  (unde A = K, Rb, Cs; X = S, Se) reprezintă un grup de materiale cu proprietăți magnetice și structurale deosebite. Interesul asupra acestor calcogenizi ternari de fier a crescut considerabil începând cu anul 2008 când au fost descoperiți supraconductorii din familia pnictizilor și calcogenizilor de fier. Pentru compusul LaFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  a fost obținută temperatura critică de 26 K prin înlocuirea fosforului cu arsen în compusul izostructural LaFePO<sub>1-x</sub> $F_x$  [1]. La momentul actual familia supraconductorilor pe bază de Fe (incluzând pnictizii și calcogenizii binari și ternari de Fe) a fost extinsă până la peste 100 membri. După stoichiometrie aceștia au fost clasificați în patru familii prototipice: clasa de compuși de tip 1111, clasa de tip 122 (care include și familia 122<sup>\*</sup> caracterizată de structură cu vacanțe de Fe), precum și clasele 111 și 11 (FeSe). Fiecare din aceste clase posedă un șir de particularități fizice comune, dar și caracteristici specifice. Înțelegerea acestor similarități și diferențe ar putea contribui la înțelegerea mecanismelor supraconductibilității neconvenționale în aceste materiale.

# 1.1. Structura de tip "*chain*" și caracteristicile fizice ale compușilor din sistemul AFeX<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs; X = S, Se)

Intercalarea compuşilor Fe-Se, respectiv Fe-S, cu ioni de K, Rb sau Cs presupune formarea unor noi compuşi cu dimensionalitatea schimbată. Structura acestor materiale este constituită din tetraedre  $_{\infty}^{1}$ [FeX<sub>4</sub><sup>-</sup>], cu muchii comune (asemănător structurii compuşilor lamelari FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>) și rezistență mecanică slabă [6-8]. Compuşii ternari *A*FeX<sub>2</sub> (*A* = Rb, Cs, K; *X* = S, Se) rezultați în urma intercalării, sunt caracterizați de structura anizotropă quasi-unidimensională cu "*chain*"-uri lineare. "*Chain*"-urile sunt legate unul de altul prin atomii de Rb, K sau Cs și formează o rețea tridimensională constituită din tetraedre centrate de ionii de Fe și orientate de-a lungul axei cristalografice *c* (pentru sistemul *A*FeS<sub>2</sub>) sau aranjate de-a lungul direcției monoclinice *b* (pentru CsFeSe<sub>2</sub>) (Figura 1.1).

Compușii RbFeSe<sub>2</sub>, CsFeSe<sub>2</sub>, KFeS<sub>2</sub> și KFeSe<sub>2</sub> se cristalizează în structură monoclinică RbFeSe<sub>2</sub> și respectiv TlFeSe<sub>2</sub> (pentru CsFeSe<sub>2</sub>) [9]. Grupa spațială caracteristică compușilor RbFeSe<sub>2</sub>, KFeS<sub>2</sub>; RbFeS<sub>2</sub> este C2/c. Parametrii cristalini sunt indicați în Tabelul 1.1. Compusul CsFeSe<sub>2</sub> [10] se cristalizează în subgrupul cu translație similară (*t*2) al structurii *Immm* caracteristice pentru CsFeS<sub>2</sub> [6] și RbFeS<sub>2</sub> (la temperaturi înalte). Cele trei subgrupuri ale grupului Bärnighause sunt descrise în Figura 1.2. La temperatura camerei parametrii atomici ai structurii *Immm* a compusului CsFeS<sub>2</sub> [11] sunt transformați în subgrupul C2/m. Compararea acestor parametri cu valorile celor pentru CsFeSe<sub>2</sub> (Tabelul 1.1) demonstrează o rotație mică a "*chain*"urilor, în timp ce centrele tetraedrului de fier rămân exact pe aceeași poziție. Reducerea simetriei cauzează o schimbare mică în coordonarea cationilor alcalini în toate tipurile de structură a compușilor cu structura "*chain*" care conțin Fe.



Fig. 1.1. Structura compuşilor din sistemul *A*Fe*X*<sub>2</sub>: structura KFeS<sub>2</sub>; KFeSe<sub>2</sub>; RbFeSe<sub>2</sub> (a) şi structura CsFeS<sub>2</sub>; RbFeS<sub>2</sub>(b). Tetraedrul maro reprezintă tetraedrul FeS<sub>4</sub> cu atomii de S în vârfuri. Sferele verzi reprezintă cationii *A* cu notațiile corespunzătoare. Atomii de fier din compusul CsFeS<sub>2</sub> sunt dimerizați de-a lungul axei *c* în contrast cu atomii de fier din compusul KFeS<sub>2</sub>, unde aceștia sunt situați la distanțe egale de-a lungul axei *c* [6].

Datele privind analiza structurii cristaline a compușilor AFeX<sub>2</sub>, indică o deformare a tetraedrului FeSe<sub>4</sub> determinată de distanțele scurte și lungi Fe-Se cât și unghiurile diferite Se-Fe-Se. Raportul constantelor de schimb *"inter-chain"* și *"intra-chain"* reflectă gradul de unidimensionalitate al sistemului (de exemplu, în compusul KFeS<sub>2</sub> acesta a fost estimat ca fiind aproximativ egal cu 0,04 [6]). Această diferență se reflectă în proprietățile magnetice ale acestor compuși.

Momentul magnetic ordonat (pezentat în Tabelul 1.2) cu valoarea mult mai mică decât valoarea "*single-ion*" pentru Fe (Fe<sup>3+</sup> (3*d*<sup>5</sup>)) de 5  $\mu_B$  [8], poate indica o delocalizare considerabilă a electronilor 3*d* [6], care a fost atribuită distanței apropiate dintre ionii de Fe. În ceea ce privește distanța "*intra-chain*" Fe-Fe aceasta depășește distanța Fe-Fe (2,48 Å) din compușii metalici până la 8 % pentru compușii din sistemul *A*FeS<sub>2</sub> și respectiv până la 11% în compușii analogi cu Se. Aceasta indică efecte covalente puternice și prezența electronilor 3*d* parțial itineranți ale ionilor de Fe [12]. De exemplu, compusul KFeS<sub>2</sub> poate fi descris ca conținând ioni Fe<sup>3+</sup> cu un electron itinerant (3*d*<sup>4</sup>) [13]. Aceasta explică gradul itinerant de-a lungul "*chain*"-urilor și concomitent pentru sistemul *A*FeX<sub>2</sub> s-a propus o comportare metalică unidimensional. Cu toate acestea, nici

unul din experimentele realizate până acum nu a fost capabil să demonstreze caracterul metalic al compușilor din acest sistem.

Proba	AFeX <sub>2</sub>	KFeS <sub>2</sub>	KFeSe <sub>2</sub>	RbFeS <sub>2</sub>	RbFeSe <sub>2</sub>	CsFeS <sub>2</sub>	CsFeSe <sub>2</sub>
Tipul	de	KFeS <sub>2</sub>	KFeS <sub>2</sub>	KFeS <sub>2</sub>	KFeS <sub>2</sub>	CsFeS <sub>2</sub>	TlFeS <sub>2</sub>
structură							
Sistemul		monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	ortorombic	monoclini
cristalin							с
Grupa		<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	Immm	<i>C2/m</i>
spațială							
Consta tele rețelei	a(Å)	7,071	7,342	7,234	7,47	5,438	13,925
	b(Å)	11,30	11,746	11,739	12,099	7,136	5,644
	c(Å)	5,390	5,629	5,44	5,665	11,958	7,374
	<b>β</b> (°)	113,2	113,52	112,0	112,4	90,0	119,1
	Refer.	[14]	[15]	[16]	[8]	[17]	[9]
stanțele ratomic	Fe-X	2,232/2,238	2,363/2,369	2,20/2,22	2,383/2,386	2,22/2,23	2,355/2,3
	(Å)						66
	Fe-Fe	2,700	2,815	2,716	2,831	2,69/2,72	2,806/2,8
	(Å)	uniform	uniform	uniform	uniform	dimerizat	38
Dis inte	Refer.	[14]	[17]	[10]	[15]	[11,18]	[7,19,17]

Tabelul 1.1. Parametrii structurali și distanțele *"inter-chain"*, *"intra-chain"* pentru compușii din clasa  $AFeX_2$  (A = K, Rb, Cs; X = S, Se).



Fig. 1.2. Trei subgrupuri ale grupului Bärnighausen pentru relația dintre structura ortorombică CsFeS<sub>2</sub> și monoclinică CsFeSe<sub>2</sub> [10].

Referindu-se la proprietățile magnetice raportate în literatură [7,12,15,20-22] compușii din familia  $AFeX_2$  (A = K, Cs, Rb și X = S, Se) cu structură "*chain*" quasi-unidimensională, pot fi clasificați în cadrul a 3 sisteme:

- 1. Sistemul monoclinic cu orientarea momentelor magnetice puțin înclinate de la axa orientării "*chain*"-urilor (de exemplu, pentru compusul KFeS<sub>2</sub> unghiul de înclinare s-a găsit egal cu 13,6°) caracteristic compuşilor KFeS<sub>2</sub>, şi RbFeS<sub>2</sub>. Aceşti compuşi arată proprietățile unui sistem antiferomagnetic linear–,*chain*" cu ordonarea antiferomagnetică a momentelor magnetice, care are loc mai jos de 250 K pentru KFeS<sub>2</sub>, şi respectiv mai jos de 188 K pentru RbFeS<sub>2</sub>. Structura magnetică este în concordanță cu modelul de structură magnetică colineară, unde spinii sunt cuplați antiferomagnetic de-a lungul axei *c* şi determină interacțiuni feromagnetice în planul (*ab*), ceea ce înseamnă că interacțiunile de schimb "*intra-chain*" sunt antiferomagnetice, în timp ce interacțiunile de schimb "*intra-chain*" sunt feromagnetice;
- 2. Sistemul ortorombic fără ordonare magnetică până la tranziția structurală  $T_s$ , mai jos de temperatura  $T_s$  cu orientarea momentelor magnetice aproximativ de-a lungul direcției ,,*chain*"-ului. Această comportare este caracteristică compusului CsFeS<sub>2</sub> pentru care temperatura de tranziție structurală este T = 70 K.
- **3.** Sistemul monoclinic cu orientarea momentelor magnetice perpendicular la "*chain*" caracteristic compuşilor KFeSe<sub>2</sub>, CsFeSe<sub>2</sub> şi RbFeSe<sub>2</sub>.

Compus	$T_{\rm N}\left({\rm K} ight)$	Orientarea momentului	$\mu_{ord}$	Referință
		magnetic	$(\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{B}})$	
KFeS <sub>2</sub>	250	13º de la " <i>chain</i> "	2,43	[7,15,20,23]
RbFeS <sub>2</sub>	188	la ,, <i>chain</i> " puțin înclinat	1,83	[7,15]
CsFeS <sub>2</sub>	-	mai jos de T <sub>struc</sub> aproape în	1,88	[20,22,24]
		direcția "chain"-ului		
TIFeS <sub>2</sub>	196	⊥ la ,, <i>chain</i> "	1,85	[12,25,26]
KFeSe <sub>2</sub>	310	⊥ la ,, <i>chain</i> "	3,0	[7,15]
RbFeSe <sub>2</sub>	250	$\perp$ la ,, <i>chain</i> "	2,66	[7,15]
TIFeSe <sub>2</sub>	290	⊥ la ,, <i>chain</i> "	2,1	[12,21]

Tabelul 1.2. Parametrii magnetici pentru compușii AFeX<sub>2</sub>.

Studiul asupra susceptibilității magnetice a compușilor din sistemul  $AFeX_2$  prezintă caracteristici tipice pentru sistemele antiferomagnetice unidimensionale trecând în tranziție de fază cu ordonare antiferomagnetică (AFM) tridimensională la temperatura  $T_N$  (prezentată în Tabelul 1.2). Această comportare este caracteristică pentru compușii cu structura magnetică de tip "*chain*" Heissenberg. Caracterul unidimensional al compușilor din familia  $AFeS_2$ , (A = Cs, Rb) a fost

confirmat și de măsurătorile susceptibilității magnetice la temperaturi înalte, care sunt tipice *,,chain*"-urilor antiferomagnetice cu ordonare la distanțe mici [12,20].

În urma analizei susceptibilității magnetice a compușilor alcalini efectuate de Tiwary și Vasudevan [20] în cadrul modelului "*chain*" cu spin S = 1/2, momentele ordonate (2,43  $\mu_B$  pentru KFeS<sub>2</sub>, și 1,88  $\mu_B$  pentru CsFeS<sub>2</sub>) au fost găsite a fi cu mult mai mari decât valoarea momentului ordonat așteptată pentru spinul S = 1/2. Pentru "*chain*"-ul cu spinul S = 1/2, momentul ordonat trebuie să se fie de 1  $\mu_{\rm B}$ . De aceea, s-a sugerat că în compușii alcalini să fie utilizat spinul S = 3/2, care este în acord cu lucrarea lui Welz ș.a. [27]. Până în prezent, au fost efectuate doar câteva studii în domeniul "*chain*"-urilor antiferomagnetice Heisenberg S = 3/2 cum ar fi, de exemplu, CsVCl<sub>3</sub> [28] care se află la limita cuantică pentru "*chain*"-uri cu S = 1/2 și "*chain*"-uri clasice cu spinul mare  $S \ge 5/2$ . Folosind metoda grupului de renormalizare Hallberg ş.a. [29] au arătat că "*chain*"urile cu S = 3/2 aparțin aceleași clase universale ca și "*chain*"-nul Heisenberg cu S = 1/2. O comportare magnetică similară cu cel al compușilor "*chain*" cu S = 1/2 a fost observat în seriile de compuşi (TMTTF)<sub>2</sub>X şi (TMTSF)<sub>2</sub>X cu  $X = PF_6$ , AsF<sub>6</sub> şi Br [30]. Gradul de delocalizare a purtătorilor de sarcină poate fi reglat fie prin presiunea hidrostatică fie prin compoziția chimică. Compusul (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> arată localizarea sarcinii, și prin urmare, demonstrează o comportare semiconductoare de-a lungul "chain"-urilor. S-a arătat ca nu este posibil de a descrie comportamentul linear al susceptibilității în compușii TlFeS2, RbFeS2 așa cum este în cazul compusului (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> datorită faptului că teoria nu ia în considerație dimerizarea, care este evidentă în acești compuși, iar dimerizarea produce o variație mare mai jos de maximul susceptibilității, în ceea ce privește cazul nedimerizat (analiza compușilor KFeS<sub>2</sub> (nedimerizat) și CsFeS<sub>2</sub> (dimerizat)).

Comportarea magnetică mai sus de temperatura  $T_N$  pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub> are un caracter diferit de cel caracteristic pentru sistemele antiferomagnetice 1D (AFM) cu structură de "*chain*" Heisenberg a spinilor localizați, care tipic manifestă un maxim al susceptibilității la temperatura comparabilă cu modificările "*intra-chain*" (comparabile cu energia de schimb, *intra-chain*" Fe-Fe) [31]. Așa maxim al susceptibilității a fost observat în sulfizii de Fe asociat cu K și Cs la T<sub>max</sub> = 565 K pentru KFeS<sub>2</sub> și T<sub>max</sub> = 800 K pentru CsFeS<sub>2</sub> [20], unde dependența susceptibilității de temperatură ar putea fi aproximată utilizând modelul "*single chain*" AFM cu spinul S = 1/2. Pe de altă parte, pentru RbFeSe<sub>2</sub>, susceptibilităția crește linear mai sus de  $T_N$  fără careva tendință spre saturație [31] asemănător compușilor TIFeS<sub>2</sub> și TIFeSe<sub>2</sub>. S-a presupus că în acești compuși prin schimb direct puternic Fe - Fe, o porțiune din electroni *d* este aproape de delocalizare [32]. Aceasta trebuie oricum să fie o evidență a reducerii substanțiale a momentului de spin al ionilor de Fe, comparat cu momentul așteptat pentru configurația electronică a atomului de Fe:  $3d^64s^2$ . Măsurătorile Mössbauer pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub> au găsit un câmp hiperfin de 202 kOe la 80 K [31]. Împreună cu momentul magnetic de 2,66  $\mu_{\rm B}$  obținut în cercetările neutronografice [15], acesta trebuie să corespundă unui spin intermediar S = 3/2 pe un ion de Fe, în loc de starea de spin înaltă S = 5/2, pentru configurația electronică  $3d^5$  a ionilor de Fe. În același timp starea redusă de spin S = 1/2 nu este compatibilă cu rezultatele magnetice și măsurătorile Mössbauer. Aceasta amintește de compușii organici cu structură "*chain*" și spinul S = 1/2 (TMTTF)<sub>2</sub>X și (TMTSF)<sub>2</sub>X cu  $X = PF_6$ , ASF<sub>6</sub> și Br [30] unde gradul de delocalizare a purtătorilor de sarcină este foarte sensibil la compoziția chimică. De exemplu, compusul TIFeS<sub>2</sub> este găsit între aceste două cazuri de "*chain*" dimerizat cu spini localizați și "*chain*" nedimerizat aproape de delocalizare.

# **1.2.** Proprietățile fizice ale compușilor de tip FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. Parametrii de reglare a supraconductibilității

Studiile recente arată că printre clasele de compuși supraconductori neconvenționali calcogenizii de Fe de tip 11 sunt de interes considerabil datorită structurii simple pe care o posedă. În conformitate cu compoziția, procesul și condițiile termice de sintetizare sau presiune, calcogenizii de Fe formează diferite tipuri de structuri. Până acum au fost confirmate trei tipuri de compuși calcogenizi cu structura anti-PbO pe bază de Fe: FeS, FeSe și FeTe. S-a stabilit că cea mai stabilă fază reprezintă FeTe iar cu scăderea razei ionice a calcogenului, structura PbO tinde să devină instabilă. Aceste materiale posedă structură lamelară, care constă din planuri Fe<sub>2</sub> $X_2$  (X = S, Se, Te) formate din tetraedre Fe $X_4$  cu muchii comune orientate de-a lungul axei *c* (Figura 1.3) [33].



Fig. 1.3. Structura cristalină a compușilor de tip 11 [33]. Atomii notați convențional prin Se reprezintă calcogenul Se, S sau Te.

Cercetările anterioare au arătat că compoziția  $Fe_{1+y}Te$  se obține doar cu exces de Fe (cu  $y \le 0,2$ ) [34-36]. Atomii de fier excesivi y duc la nestoichiometria sistemului, iar în dependență de

valoarea acestora compusul prezintă interacțiuni complexe. Astfel, compoziția  $Fe_{1+y}Te$ , în dependență de cantitatea excesului y arată comportare structurală și magnetică diferită [37-42] prezentat în Figura 1.4. Mai jos de temperatura Néel care variază de la  $\approx 60$  până la 70 K, Fe<sub>1+y</sub>Te manifestă o tranziție structuală de la faza tetragonală cu simetria P4/nmm la fază monoclinică cu simetria  $P2_{1/m}$  (pentru 0,06  $\leq y \leq 0,18$ ), sau la fază ortorombică cu simetria *Pmmn* (pentru y > 0,12) [43-45]. O proprietate neobisnuită a sistemului  $Fe_{1+\nu}Te$  reprezintă caracterul ordonării antiferomagnetice. Studiile neutronografice arată că ordonarea antiferomagnetică la distanțe mari pentru probele cu exces mic de Fe, este comensurabilă bicolineară [43]. Această ordonare corespunde vectorului de undă ( $\pi$ , 0), dar se poate schimba în structură incomesurabilă colineară cu vectorul de undă ( $\delta\pi$ , 0) [44]. Momentul local al ionilor de Fe în compusul Fe<sub>1+y</sub>Te are valoarea de 2,25  $\mu_B$  [43] și este cu mult mai mare decât în compușii Fe-As. Studiile arată că compusul Fe<sub>1,03</sub>Te devine feromagnetic cu aplicarea presiunii, iar momentul magnetic crește până la 3  $\mu_B$ [46]. În diagrama de fază (Figura 1.4(a)) există o regiune intermediară ( $y \approx 0.12$ ) caracterizată de existența a două faze cristalografice la temperaturi joase, cu structură magnetică colineară de tipul undei de densitate de spin (SDW) [37]. În această regiune se manifestă o coexistentă a fazelor monoclinice și ortorombice [38-40,42,47], antiferomagnetice comensurabile și incomensurabile (numită și bicolineară). Pentru probele cu exces mare de Fe (y > 0,13) s-a observat că tranziția de fază la temperaturi joase, de la structură ortorombică la cea monoclinică dispare și se observă numai o singură tranziție. Această tranziție din starea paramagnetică tetragonală în structură antiferomagnetică incomensurabilă este de ordinul II și este în concordanță cu rezultatele experimentelor împrăștierii cu neutroni [37]. Tranzițiile magnetice și structurale simultane sugerează cuplajul magneto-elastic puternic în acest sistem [40]. Până acum, originea și caracterul corelațiilor dintre tranzițiile magnetice și structurale în Fe<sub>1+y</sub>Te încă nu sunt înțelese pe deplin. Pe de o parte, a fost argumentat [43] că contribuția majoritară în schimbarea entropiei la tranzițiile  $T_{\rm N}$ și  $T_s$  este atribuită ordonării antiferomagnetice. Acest fapt favorizează ideea că tranzițiile în acest material sunt datorate proprietăților magnetice. O concluzie contradictorie este formulată în lucrarea [48] bazată pe analiza tranziției tetragonal-ortorombică, care are loc în compusul analog FeSe și care nu manifestă o careva ordonare magnetică.

În contextul studiului interacțiunilor structurale, magnetice și electronice în compușii calcogenizi pe bază de Fe, multe cercetări se bazează pe compusul FeSe. În literatură, acestei compoziții îi sunt atribuite următoarele faze structurale [49]: faza –  $\beta$  tetragonală de tip *PbO* cu un interval îngust de concentrații (de la Fe<sub>1,01</sub>Se până la Fe<sub>1,04</sub>Se), care apare mai jos de 450 <sup>o</sup>C; faza –  $\delta$  hexagonală de tip NiAl, care este stabilă la temperaturi înalte; faza hexagonală de tip NiAs, (Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>) care se transformă în structură tetragonală la 150 <sup>o</sup>C; faza FeSe<sub>2</sub> cu structura ortorombică (cunoscută ca marcasită) [50]. Printre aceste faze, faza tetragonală  $\beta$ -Fe<sub>1+x</sub>Se manifestă proprietăți remarcabile prin aceea că conține componentele electronice și structurale necesare pentru apariția supraconductibilității fără complexitatea structurală observată în alte sisteme [33]. Primele cercetări a fazei supraconductoare în compusul  $\beta$ -Fe<sub>1+x</sub>Se au raportat temperatura critică ( $T_c$ ) de 8 K fiind atribuite fazei cu deficiență de Fe [33, 51]. Cercetările anterioare arată că proprietățile supraconductoare ale acestei faze sunt foarte sensibile la stoichiometrie [33]. S-a stabilit că creșterea excesului de Fe chiar și în cantități mici ( $0 \le y \le 0,1$ ) poate favoriza ordonarea antiferomagnetică și suprima supraconductibilitatea.



Fig. 1.4. Diagrama de fază a sistemului Fe<sub>1+y</sub>Te (a) [40]; ordonarea spinilor în Fe<sub>1+y</sub>Te (b) [37].

În compusul FeSe la temperaturi joase are loc tranziția structurală tetragonal-ortorombică (*Cmma*) similară cu tranziția nematică [33,48,52]. Spre deosebire de alți compuși supraconductori pe bază de Fe, compusul FeSe nu este ordonat magnetic la temperaturi joase [48,53]. Aceasta duce la dezbateri referitor la originea ordonării nematice în FeSe. Această tranziție a fost raportată să posede corelații puternice dintre proprietățile magnetice și supraconductibile. În lucrarea [54] s-a presupus că ordonarea nematică apare ca rezultat al vibrațiilor rețelei, fluctuațiilor de spin sau orbitale. În literatură nu există o evidență experimentală a instabilității rețelei, iar absența fluctuațiilor de spin puternice în apropierea temperaturii  $T_s$  sugerează că nemacitatea apare în rezultatul fluctuațiilor orbitale [55]. Pe de altă parte, aplicarea presiunii hidrostatice poate induce domene de ordonare magnetică, care apar la presiune de 1 GPa [53,56] și ating temperatura de

tranziție maximă  $T_N \approx 45$  K la 6 GPa. Odată cu creșterea presiunii se manifestă o scădere a temperaturii de tranziție structurale  $T_s$  [57], în timp ce temperatura critică  $T_c$  crește [58-61]. Aceasta reprezintă o proprietate neobișnuită pentru supraconductorii pe bază de Fe. Spectrul de fluctuații magnetice generat de creșterea temperaturii indică frustrația magnetică, care poate fi o explicație a absenței ordonării magnetice la presiunea ambiantă [53]. Această comportare a inițiat un șir de studii referitoare la efectele aplicării presiunii asupra proprietăților fizice și temperaturii  $T_c$  pentru supraconductorii pe bază de Fe. Printre aceste materiale, cele mai fascinante rezultate privind studiul proprietăților sub aplicarea presiunii, le prezintă compusul FeSe.

Evoluția temperaturii critice și modificarea parametrilor structurali cu aplicarea presiunii pentru compusul FeSe sunt prezentate în Figura 1.5 [60]. S-a stabilit că odată cu creșterea presiunii, constantele rețelei a, b, c, și respectiv volumul celulei elementare și distanțele interatomice Fe-Se, scad monoton. Distanțele Fe-Se și Se-Se se reduc semnificativ cu aplicarea presiunii, acestea la presiunea de 9 GPa fiind contractate cu ~ 2,3 % pentru Fe-Se și cu 3,7 % pentru distanța Se-Se. Ca rezultat, cu evoluția presiunii există o corelare între constantele celulei elementare și temperatura de tranziție în stare supraconductoare  $T_c$  (Figura 1.5(f)). La presiuni mici, creșterea semnificativă a raportului (a+b)/2c este reflectată în creșterea temperaturii  $T_c$  (printre supraconductorii pe bază de fier, compusul FeSe are cel mai mic modul "*bulk*" și cel mai mare coeficient de schimbare a temperaturii critice cu presiunea  $(dT_c/dP)$ ). Este necesar de remarcat faptul că, intervalul de presiune, unde se atestă valoarea maximă pentru  $T_c$ , coincide cu anomalia structurală. În timp ce constantele rețelei continuă să se micșoreze, spațiul "*inter-layer*" începe să se extindă ducând la scăderea raportului (a+b)/2c cu creșterea ulterioară a presiunii mai sus de 7,5 GPa. Astfel, comportamentul nemonoton pentru  $T_c(P)$  este asociat cu concurența dintre efectele interacțiunilor "*inter-layer*" Se-Se (reglând nivelul de dopare) și distanța "*intra-layer*" Fe-Se.

S-a stabilit că odată cu creșterea presiunii, unul dintre unghiurile Se–Fe-Se scade de la 104,53° (la 0,25 GPa) la 103,2° (la 9,0 GPa). Corelația dintre valoarea temperaturii  $T_c$  și unghiul Se–Fe–Se pentru compusul FeSe diferă semnificativ de la datele obținute pentru sistemul LaFeAsO. Pentru arsenizii de Fe, a fost demonstrat că geometria unității tetraedrice FeAs<sub>4</sub> dirijează mărimea benzii de conducție electronice și prin urmare a fost stabilit că magnitudinea planului și unghiurile As–Fe–As sunt parametrii importanți în reglarea proprietăților electronice ale acestor sisteme și determinarea temperaturii critice  $T_c$  [62-64]. S-a arătat că în sistemul LaFeAsO cea mai mare valoare a temperaturii  $T_c$  apare în apropiere de valoarea unghiului As–Fe–As de ~109,47°, această valoare constituind valoarea unghiului pentru tetraedrul ideal [64]. Deși pentru FeSe, distorsiunea tetraedrului FeSe<sub>4</sub> se mărește semnificativ odată cu creșterea presiunii și grosimea planului (SeFeSe) scade (Figura 1.5(b), Figura 1.5(c)), în acest interval coeficientul  $dT_c/dP$  are

semnul pozitiv. Aceasta implică faptul că generalizarea empirică, eficientă pentru arsenizii de fier nu poate fi aplicată pentru compusul FeSe – aparent, dependența structurii electronice la separarea *"inter-layer*" dominantă în determinarea proprietăților supraconductoare ale compusului FeSe [60].



Fig. 1.5. Dependențele distanței Fe-Se de presiune (a); trei unghiuri diferite Se-Fe-Se (b); dependențele distanței *"inter-layer*" Se-Se și distanței anionice (de Se) de la planul Fe pentru FeSe în structura cristalină ortorombică la 16 K (c). Prezentarea structurii cristaline pentru FeSe cu distanțele selectate la 16 K și 0,25 GPa (d). Geometria tetraedrului FeSe<sub>4</sub> și definirea celor trei unghiuri Se-Fe-Se cu valorile sale la 16 K și 0,25 GPa (e). Dependența de presiune a raportului [(a+b)/2c] la 16 K și a temperaturii critice  $T_c$  pentru FeSe (f) [60].

Dependența de presiune a distanței anionice de la planul de Fe, arată o anomalie la 1 GPa. Aceasta scade brusc la presiunea de 1 GPa și se apropie de valoarea minimă de ~1,42 Å la 4 - 6 GPa. Faptul că atât distanța anionică cât și valoarea temperaturii critice  $T_c$  manifestă o anomalie în aceeași regiune de presiuni, implică corelația directă dintre distanța anionică și temperatura  $T_c$ . Pe de altă parte, aplicarea presiunii induce tranziția ortorombică - hexagonală observată mai sus de 6 GPa [60]. Din diagrama de fază prezentată în Figura 1.6 reiese că temperatura de tranziție  $T_c$ începe să scadă odată cu apariția tranziției ortorombică - hexagonală. Astfel, s-a presupus că stabilizarea structurii ortorombice sau tetragonale până la cele mai înalte presiuni, reprezintă cheia obținerii temperaturilor critice înalte sub presiune în aceste sisteme [65].



Fig. 1.6. Diagrama de fază presiune-temperatură pentru compusul Fe<sub>1,01</sub>Se [59].

Cercetările intense ale influenței presiunii asupra proprietăților supraconductorilor pe bază de Fe au găsit o varietate de efecte diferite. Diferența în aceste efecte cât și evoluția proprietăților acestor materiale sunt cauzate de sensibilitatea supraconductibilității la structura cristalină [65]. O dovadă în acest sens, reprezintă investigarea relației dintre temperatura critică și distanțele anionice. În Figura 1.7(a) sunt prezentate rezultatele experimentale care demonstrează evoluția temperaturii  $T_c$  în dependență de distanța anionică pentru diferite materiale supraconductoare pe bază de Fe. Prezentarea geometrică pentru distanța anionică de la planul ionilor de Fe este arătată în Figura 1.7(b). Este necesar de menționat faptul că dependența de distanța anionică a temperaturii  $T_c$  prezintă o curbă simetrică cu un maxim în apropiere de 1,38 Å. Important este faptul că toate datele sunt în acord cu această curbă unică obținută nu doar pentru presiunea ambiantă dar și pentru presiuni înalte.





Fig. 1.7 (a). Dependența temperaturii critice  $T_c$  de distanța anionică pentru supraconductorii pe bază de Fe. Simbolurile colorate reprezintă datele obținute la presiunea ambiantă iar simbolurile prezentate prin contur indică datele obținute la presiuni înalte [66].

Fig. 1.7 (b). Reprezentarea distanței anionice de la planul constituit din ionii de Fe.

Proprietățile supraconductoare ale compușilor  $Fe_{1+y}Se$  sunt foarte sensibile la abateri de la stoichiometrie. În același timp, s-a stabilit că substituția ionilor de Se prin ioni de Te în compușii FeSe cauzează o creștere a temperaturii de tranziție în stare supraconductoare până la 14 K odată cu substituția de 50 % [67,68]. Similar compusului FeSe, sistemul  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  arată o tranziție structurală de la tetragonală la ortorombică la temperaturi joase, care este suprimată odată cu creșterea concentrației ionilor de Te [69]. Mizuguchi ș.a. [65] combinând datele experimentale și teoretice au construit diagrama de fază a sistemului  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  prezentată în Figura 1.8. Cea mai mare valoare a temperaturii critice  $T_c$  apare la faza tetragonală în apropiere de substituția x = 0,5. Cu creșterea ulterioară a conținutului de Te, valoarea temperaturii  $T_c$  scade și apare ordonarea antiferomagnetică însoțită de distorsiunea tetragonal - monoclinică, supraconductibili-tatea - *"bulk*" fiind suprimată în această regiune.

Proprietățile magnetice în sistemul FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> sunt influențate de pozițiile diferite ale Fe: poziția Fe (I), care are momentul magnetic cuprins între  $1,6 \sim 1,8 \mu_B$  cu caracteristici de itinerant și poziția Fe (II), care are moment localizat cu valoare de 2,5  $\mu_B$  [70]. S-a stabilit că momentele localizate influențează ordonarea magnetică. Mai mult ca atât, datorită existenței ambelor structuri antiferomagnetice comensurabile și incomensurabile pentru x = 0 magnetismul în sistemul FeTe<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Se<sub>x</sub> este destul de complicat [71]. Astfel, descrierea magnetismului în sistemul Fe(Te,Se) presupune combinarea modelelor itinerant și localizat.



Fig. 1.8. Diagramă de fază pentru sistemul  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  cu exces mic de Fe [65].

O particularitate importantă a sistemului Fe–Te-Se reprezintă structura electronică care include suprafețe Fermi multiple cu electroni și goluri. În Figura 1.9 sunt prezentate suprafețele Fermi pentru concentrațiile de substituții x = 0; 0,25; 0,5; 1,0 [72]. Asemănător cu alți supraconductori pe bază de fier, suprafețele Fermi - goluri sunt centrate în punctul  $\Gamma [k = (0,0)]$  și suprafețele Fermi - electronice în punctul M [k = (0,5; 0,5)]. Suprafața Fermi pentru FeTe are forma unui cilindru tridimensional, în timp ce pentru FeTe<sub>0,75</sub>Se<sub>0,25</sub> este un cerc bidimensional. Mărimea suprafeței Fermi în FeSe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> mai mare decât în FeSe se datorează densității mai mare a stărilor la nivelul Fermi indus de substituția Te prin Se. S-a stabilit că în rezultatul creșterei substituției sunt îmbunătățite condițiile pentru apariția supraconductibilității [67,73]. În rezultat efectul *"nesting*" și fluctuațiile de spin cu vectorul de undă (0,5, 0,5) necesare pentru supraconductibilitate sunt îmbunătățite. Oricum acest mecanism a eșuat în cazul compusului FeTe, care are efectul de *"nesting*" mai puternic decât FeSe dar de loc nu arată supraconductibilitate [74]. Prin urmare, stările SDW și de supraconductibilitațe, cât și interacțiunile dintre aceștia necesită un studiu mai aprofundat.



Fig. 1.9. Suprafețele Fermi pentru FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> în funcție de conținutul x: FeTe(a), FeTe<sub>0,75</sub>Se<sub>0,25</sub>
(b); FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> (c); FeSe (d). Centrul și colțurile celulelor unitare corespund punctelor Γ și respectiv M după cum este stabilit în [72].

# **1.3.** Investigarea proprietăților structurale și a ordonării magnetice caracteristice compușilor din sistemul $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs, Tl)

Proprietățile sistemelor  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs, Tl-K, sau Tl-Rb) obținute în urma intercalării compusului FeSe cu metalul alcalin A, sunt strâns legate de variația stoichiometriei [74-77]. Studiile ARPES [78] arată că aceste sisteme sunt izostructurale cu compusul ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Mai mult ca atât formula chimică  $A_{0,8}$ Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> implică valența Fe (1,6+). Devierea de la stoichiometria ideală AFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> presupune existența deficienței de Fe și a metalului alcalin. În lucrările [79-81] a fost stabilit că toți supraconductorii din sistemul  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> sunt aproape de compozițiile fie  $A_{0,8}$ Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> sau  $A_2$ Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> (numită ca structura 245) manifestând aceleași tranziții de ordonare–dezordonare a vacanțelor de Fe de tip  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  și structura antiferomagnetică cu un moment magnetic mare al ionilor de fier. Menționăm că în structura 245 apar vacanțe de Fe pentru a asigura valența 2+ pentru ionii de Fe, așa cum se realizează în supraconductorii FeSe [44,80]. După cum a fost raportat în lucrările [80,81,82] vacanțele de Fe pot forma faze diferite ordonate de vacanțe de Fe.

Astfel, pentru sistemul  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> au fost raportate cinci tipuri de faze diferite și anume: structura cu vacanțele dezordonate; suprastructura  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ; suprastructura 2×2; și respectiv suprastructurile  $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$  și  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ . În ceea ce privește sistemul Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> la temperaturi înalte,  $(T > T_s)$  acesta arată structură de tip ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> cu grupa de simetrie *I4/mmm* (Figura 1.10(a)) [81]. Grupa de simetrie *I4/mmm* este caracteristică și pentru intervalul de concentrații mici de Fe (y < 0,48) pentru intervalul întreg de temperaturi. Odată cu mărirea concentrației de Fe (0,48 < y < 0,61) mai jos de  $T_s$  apare simetria *I4/m* cu suprastructura  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  care se menține până la cele mai joase temperaturi. În regiunea limitată de  $T_s$  și  $T_N$  coexistă suprastructurile  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  și respectiv  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ . În Figura 1.11 sunt prezentate diferite structuri caracteristice sistemului  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>.



Fig.1.10. Structura cristalină a sistemului  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>(a). Elementul A reprezintă metalul alcalin. Pentru y < 0,5 sunt prezente vacanțele de Fe. Ordonarea vacanțelor de Fe în sistemul  $A_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>(b). Prin pătratul punctat este prezentată celula elementară  $I4/mmm - \sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$  iar prin pătratul solid I4/m - celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ . [81,82]. Cercurile cu "+" și "-" denotă pozițiile ocupate de ionii de Fe cu orientarea spinilor diferită.

S-a stabilit că tranziția structurală  $T_s$ , are loc mai sus de apariția ordonării antiferomagnetice la  $T_N$  [83]. Momentele magnetice pentru cele mai apropiate blocuri constituite din patru ioni de Fe se comportă ca un *"superspin*", formând în plan un model antiferomagnetic simplu în formă de tablă de șah (Figura 1.10(b)). Cu micșorarea treptată a momentului magnetic care atinge 3,31(2)  $\mu_B$ /Fe la 11 K, distanța dintre patru atomi de Fe din bloc pentru aceeași orientare a spinului, de asemenea, se contractă de la rețeaua pătratică regulată în structura *I4/mmm* la temperaturi înalte [83]. Calculele asupra benzilor structurale efectuate în lucrările [84,85] au arătat că această
transformare magneto-structurală contribuie la stabilitatea ordonării antiferomagnetice a blocului tetramer în rețeaua cu vacanțele ordonate  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ .



Fig. 1.11. Diferite structuri observate pentru compuşii K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>: structura *I4/mmm* (a); *I4/m* (b)
și *Pmna* (c). Celula unitară este accentuată în figură. Ordonarea perfectă este prezentată în (a),
(b) și (c1) care corespunde compozițiilor probelor KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> respectiv K<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>.
Ordonarea vacanțelor în (c) este o mediere pentru (c1) și (c2) [82].

Astfel de moment magnetic puternic și ordonare antiferomagnetică cu temperaturi înalte ale  $T_{\rm N}$  există și în supraconductorii de tip 245 [81]. În Figura 1.12(a) sunt prezentate simultan, în funcție de temperatură, piscul magnetic Bragg (1,0,3) datorat ordonării antiferomagnetice a blocului tetramer, și piscul structural (1,1,8) datorat ordonării structurale a vacanțelor de Fe. Este necesar de remarcat faptul că ordonarea magnetică să dezvoltă după stabilirea ordonării structurale a vacanțelor în suprastructura  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ . În Figura 1.12(b) sunt comparați parametrii de ordonare magnetică ( $M^2$ ) pentru supraconductorii de tip 245. Domeniul de temperaturi pentru  $T_{\rm N}$ , variază între 471 K și 559 K, cu toate acestea, momentul magnetic rămâne constant având valoarea de 3,3(1)  $\mu_{\rm B}$ /Fe.

O caracteristică importantă a supraconductorilor de tip 245 reprezintă coexistența supraconductibității cu ordonarea antiferomagnetică. În insetul din Figura 1.12(b) este prezentată

intensitatea piscului magnetic la apropierea de temperatura  $T_c$  pentru supraconductorii (Tl,Rb)<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>. Aceasta indică o interacțiune puternică dintre ordonarea antiferomagnetică și supraconductibilitate. În același timp, acest fapt a servit drept dovadă clară a coexistenței acestora, similar cu cel observat în supraconductorii neconvenționali precum UPt<sub>3</sub> [86] și în supraconductorii pe bază de Fe, Ba(Fe<sub>0.953</sub>Co<sub>0.047</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [87].

În timp ce ordonarea antiferomagnetică în supraconductorii 245 nu afectează simetria cristalină tetragonală, ordonarea antiferomagnetică pentru alte familii supraconductoare pe bază de Fe există în structura cristalină cu simetria mai joasă decât tetragonală [88]. Pe baza difracției de neutroni s-a constatat că există reguli empirice care determină relația dintre distanța contractată dintre perechile vecine de Fe și interacțiunea lor feromagnetică și relația dintre distanța extinsă și interacțiunea antiferomagnetică în familiile de tip 1111 [89], 122 [90] și 11 [44]. Această relație structural - magnetică poate fi explicată ca fiind o consecință a ocupărilor diferite ale orbitalelor  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$ , care duce la distorsiunea structurală de la simetria de ordinea patru din plan. Un astfel de mecanism de ordonare orbitală a fost aplicat cu succes și pentru explicarea antiferomagnetismului blocului tetramer în supraconductorii 245, [91,92] cu aceleași reguli empirice care leagă extinderea (contractarea) rețelei cu interacțiunea de schimb antiferomagnetică (feromagnetică) [79].

Studiul rezistivității pentru probele supraconductoare din sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-v</sub>Se<sub>2</sub> arată valori mari ale rezistivității la temperaturi mici și maxime pronunțate mai sus de temperatura critică  $T_{\rm c}$ (Figura 1.13(a)). Acestea de asemenea, reflectă un răspuns diamagnetic slab pentru probele  $K_{0,77}$ Fe<sub>1,58</sub>Se<sub>2</sub> și  $K_{0,77}$ Fe<sub>1,60</sub>Se<sub>2</sub>, iar pentru probele cu  $x \ge 0,86$  manifestă un răspuns diamagnetic mult mai mare (vezi insetul Figurii 1.13(c)). În același timp, maximul din curbele pentru rezistivității caracteristice probelor cu  $x \ge 0,86$ , indică trecerea de la starea metalică la cea izolatoare. Proba cu compoziția K<sub>0,83</sub>Fe<sub>1,64</sub>Se<sub>2</sub>, care are cea mai mare temperatură de tranziție metal-izolator, arată în general cea mai mică rezistivitate. Mai jos de acest tranziție, pentru această probă s-a depistat cea mai mică valoare a ratei de ocupare a celor două poziții de Fe, aceasta indicând prezența suprarețelei cu ordonarea vacanțelor  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ . Astfel, s-a propus că gradul de ordonare a vacantelor de Fe în materialele supraconductoare, determinat prin raportul n(Fe2)/n(Fe1) în structura I4/m, reprezintă un factor de dirijare a stării metalice și supraconductoare. În pofida ordonării aproape perfecte a vacanțelor de Fe în compușii supraconductori, totuși, în aceste materiale există poziții dezordonate ale pozițiilor de Fe la temperaturi joase, care interpretează starea de bază izolatoare cu energia benzii iterzise de transport până la ~ 85 meV pentru compusul cu x = 0.99 (Figura 1.13(b)). Căderea bruscă în dependențele susceptibilității la  $T_N$  și  $T^*$  este datorată ,,*gap*"-ului anizotropic în spectrele excitațiilor de spin.



Fig.1.12. Piscurile Bragg structurale (1,1,8) și magnetice (1,0,3) în funcție de temperatură – parametri de ordonare pentru tranziția antiferomagnetică și respectiv ordonare - dezordonare a vacanțelor de Fe(a). Intensitatea magnetică Bragg ajustată prin pătratul momentului magnetic în funcție de temperatură pentru supraconductorii de tip "245". Inset: Piscul magnetic (101) pentru compusul (Tl,Rb)<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>. Intensitatea ajunge la saturație când se apropie de temperatura  $T_c$  [81].

Este necesar de menționat faptul că interacțiunea dintre supraconductibilitate și proprietățile de transport în sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> este foarte asemănătoare cu cea demonstrată pentru supraconductorii din sistemul Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Te<sub>1-z</sub>Se<sub>z</sub> [93], care poate fi considerat ca membru al familiei K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> cu *x* = *y* = 0 [82].

În timp ce, distorsiunea rețelei în Fe<sub>1+x</sub>Te este suprimată cu substituția de Se, ordonarea antiferomagnetică la distanțe lungi care rupe simetria de ordinul patru, este înlocuită de ordonarea antiferomagnetică la distanțe mici [44]. Ordonarea conține în calitate de constituenți în grupările de fluctuații magnetice, același bloc tetramer ca și în supraconductorii 245 [94,95]. Prin urmare ,,tetramerizarea" magneto-structurală este o tendință comună printre familiile de supraconductori pe bază de Fe [92]. Reducerea tendinței de ordonare la distanțe mari poate să necesite relansarea

frustrării magnetice la care se referă Yildirim [96], cu distorsiunea rețelei în familia 11 sau "tetramerizarea" introdusă de ordonarea vacanțelor în familia 245.



Fig.1.13. Rezistivitatea pentru probele  $K_xFe_{2-y}Se_2$  cu proprietăți supraconductoare (a) și izolatoare (b). Insetul din (b) reprezintă mărimea "*gap*"-ului de transport, care se apropie de temperaturi joase când *x* este redus la 0,86. Susceptibilitatea magnetică în cazul probelor supraconductoare (c) și izolatoare (d), arată tranziția antiferomagnetică la  $T_N$  și dispariția ordonării ortorombice a vacanțelor de Fe la  $T^*$  [82].

În ceea ce privește sistemul  $Rb_xFe_{2-y}Se_2$  modificarea concentrației de substituție y pentru Fe a permis obținerea diferitor faze prezentate în diagrama de fază (Figura 1.14). Compușii cu concentrații mici de Fe (y < 0,48), sunt izolatori antiferomagnetici cu temperaturi critice înalte de ordonare magnetică. Temperatura critică de trecere în stare magnetică ordonată depășește 500 K. Studiile asupra susceptibilității și magnetizării pentru sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  arată caracteristicile antiferomagnetismului anizotropic pe întreg intervalul de concentrații cu axa *c* fiind direcție de aliniere a spinilor. Un comportament asemănător a fost raportat pentru faza izolatoare TIFe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> [97] cu temperaura Nèel de 430 K. Astfel, antiferomagnetismul anizotropic devine o proprietate caracteristică întregii familii de calcogenizi de fier. Comportamentul izolator pentru concentrații de Fe mai mici decât 1,52 este confirmat de studiile rezistivității. Astfel, rezistivitatea materialelor nesupraconductoare din acest sistem poate fi descrisă prin mecanismului Mott de transport cu salturi variabili. Conductivitatea probelor cu concentrații de Fe mai mari de 1,6 este tipică pentru semiconductorii dopați puternic.



Fig. 1.14. Dependența concentrației de substituție a constantei rețelei c și a temperaturilor  $T_c$  și  $T_N$  pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. Sunt prezentate trei regiuni (I, II, III) cu diferite proprietăți structurale, magnetice și de transport [98].

După cum s-a afirmat mai sus, una din principalele caracteristici ale sistemului Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> reprezintă existența ordonării antiferomagnetice. Ordonarea magnetică, cu momentul magnetic de 3,3  $\mu_B$  pentru Fe există mai jos de  $T_N \sim 560$  K. A fost raportat că ordonarea antiferomagnetică interacționează reciproc cu ordonarea vacanțelor de Fe. Această ordonare nu împiedică apariția supraconductibilității în volum în aceste materiale mai jos de ~ 30 K. Natura "*bulk*" a stării supraconductoare este confirmată de măsurătorile căldurii specifice care au evidențiat o valoare mică a coeficientului Sommerfeld care corespunde volumului de 92 – 98 % a fazei supraconductoare. Inițial faza supraconductoare asociată cu faza minoritară cu suprastructura  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ , a fost considerată ca fază impuritară provenită dintr-o posibilă degradare a suprafeței monocristalului sau distribuția neomogenă a atomilor alcalini intercalați [99,100]. Mai târziu a fost acceptată ideea de coexistență a două faze, adică atât supraconductibilitatea cât și magnetismul pot coexista în monocristale ca faze separate. Aceasta presupune coexistența fazei "*bulk*" izolatoare

 $A_{0,8}$ Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>, caracterizată de suprastructura AFM cu vacanțele de Fe ordonate și fazei supraconductoare  $A_{1-x}$ Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> [101,102].

Distribuția spațială a acestor două faze presupune faza principală antiferomagnetică cu ocuparea ~ 85 - 90% din volumul probei, și faza minoritară supraconductoare (15 - 10%) cu *"stripe*"-uri distribuite relativ uniform în volumul cristalului [103]. Până acum în literatură nu au fost expuse careva metode pentru creșterea semnificativă a volumului fazei supraconductoare, totuși, proprietățile acestei faze au fost relatate a fi în strânsă concordanță cu stoichiometria exactă și tratarea termică. De exemplu, în lucrarea [104] s-a arătat că în monocristalele de tip  $A_x$ Fe<sub>2-x</sub>Se<sub>2</sub>, tratarea termică la temperatura de separare a fazelor  $T_p$  are ca efect mărirea distanțelor medii dintre regiunile fazei minoritare cu ~ 7  $\mu$ m. Regiunile fazei devin mai regulate și astfel se îmbunătățesc proprietățile supraconductoare. În Figura 1.15 sunt prezentate datele experimentale ale calorimetriei de scanare diferențială (DSC), care indică temperatura de separare a fazelor ( $T_p$ ), temperatura de ordonare magnetică ( $T_N$ ) și tranziția structurală ( $T_s$ ) pentru sistemul Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> [105].

Domeniul compozițional restrâns de existență a stărilor supraconductoare în sistemul  $A_x$ Fe<sub>2-</sub> <sub>y</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs, Tl) și sensibilitatea la variația stoichiometriei a parametrilor SC ale acestor materiale face dificilă evidențierea corelațiilor dintre proprietățile structurale, magnetice și electronice [106]. O modalitate de a depăși această dificultate a fost demonstrată de Lei ș.a. [107], care prin substituția anionică de S pentru Se în sistemul K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> au reușit să regleze în mod continuu temperatura de tranziție în stare supraconductoare pâna la suprimarea completă a acestei stări.

Compusul  $K_xFe_{2-y}S_2$  este izostructural compusului  $K_xFe_{2-y}Se_2$  și manifestă starea de bază semiconductoare cu ordonarea magnetică de tip *"spin glass"* (SG) fără careva tranziție în starea supraconductoare [108]. Pe de altă parte, în lucrările anterioare [67,106] s-a găsit că corelația dintre proprietățile fizice și parametrii structurali poate fi reglată prin dopare chimică sau substituție. Acest fapt a fost demonstrat în lucrarea [107] în care este prezentat studiul evoluției proprietăților fizice și parametrilor structurali în sistemul  $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  ( $0 \le z \le 2$ ).



Fig.1.15. Datele DSC ale probelor  $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ ; Temperatura  $T_s$  corespunde tranziției de ordonare - dezordonare *I4/m-I/4mmm*,  $T_N$  corespunde ordonării AFM și respectiv  $T_p$ -separarea fazelor. Se observă un histerezis pronunțat pentru tranzițiile  $T_s$  și  $T_N$  [105].



Fig. 1.16. Dependența de temperatură a rezistivității ρ<sub>ab</sub>(T) pentru sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> (a).
Inset: dependența de temperatură pentru ρ<sub>ab</sub>(T) măsurată mai jos de 40 K (0 ≤ z ≤ 1,2).
Diagrama de fază pentru sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> (b). Sunt evidențiate trei regiuni: regiunea stării

semiconductoare (indicată prin culoare verde), regiunea magnetică (albastru) și respectiv starea supraconductoare (culoare maro). Simbolurile roșii arată tranzițiile de tip "*spin-glass*" [107].

De remarcat faptul că, cu excepția compusului K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub>, toate compozițiile arată o comportare metalică mai jos de maximul rezistivității  $\rho_{max}$ , mai sus de tranziția supraconductoare (Figura

1.16(a)). Temperatura care corespunde valorii  $\rho_{\text{max}}$  nu este dependentă de nivelul de dopare cu S(z), aceasta implicând faptul că interacțiunea poate fi influențată de deficiențele de K și de Fe.

Pe de altă parte, cristalul cu z = 2 este semiconductor chiar dacă deficiența de Fe este mai mică decât în alte probe. În contrast cu valorile  $\rho_{max}$ , odată cu creșterea concentrației substituției a ionilor de S, temperatura critică  $T_c$  este treptat suprimată și supraconductibilitatea nu se observă mai sus de 2 K pentru concentrațiile  $z \ge 1,58$ . Pentru probele cu  $z \le 1,58$  s-a confirmat prezența proprietăților supraconductoare [107], iar pentru domeniul de substituție  $1,58 \le z \le 2$  a fost atribuită starea magnetică de tip SG la temperaturi joase. În Figura 1.16(b) este prezentată diagrama de fază supraconductoare și magnetică pentru sistemul  $K_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. S-a observat că odată cu mărirea concentrației de substituție z > 0,85 în cristalele  $K_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>, concomitent are loc mărirea conținutului de Fe, iar temperatura critică  $T_c$  tinde spre micșorare. Aceasta indică că valoarea  $T_c$  nu este influențată doar de stoichiometria K/Fe sau de vacanțe. Mediul local al Fe fiind influențat de doparea cu S, induce modificări în structura benzilor și în proprietățile fizice [107].

În compusul  $K_x$ Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>, structura cristalină este formată din clusteri obținuți din distribuția atomilor de Fe1 și Fe2. Prin urmare, în acest sistem există distanțele Fe1 - Fe2, precum și distanțele Fe2 - Fe2 *,,intra-cluster*" și Fe2 - Fe2 *,,inter-cluster*" [106]. Cu doparea cu S, distanțele Fe2-Fe2 rămân practic neschimbate, în timp ce distanțele Fe1-Fe2 descresc semnificativ (așa cum este prezentat în Figura 1.17(a)). Faptul că distanțele Fe2-Fe2 nu prezintă devieri semnificative odată cu mărirea concentrației de S, iar valorile obținute pentru *T*<sub>c</sub> sunt diferite, arată că supraconductibilitatea nu este legată de variația dimensiunilor *,,cluster*"-ului. În ceea ce privește magnetismul la temperaturi înalte (mai mari de 50 K) acesta, manifestă același comportament, fără devieri semnificative ca și în cazul distanțelor Fe2-Fe2. Pe de altă parte, comportarea magnetică de tip SG caracteristică pentru temperaturi joase în probele nesupraconductoare poate fi explicat de distribuția aleatorie a pozițiilor Fe1, schimbând aleatoriu interacțiunile de schimb *,,inter-cluster*" (Figura 1.17(c)) [107].

Pentru sistemul  $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  unghiul Ch2-Fe1-Ch2 tinde spre valoarea optimală cu creșterea conținutului de S (Figura 1.17(d)). Cu toate acestea, mediul local al poziției Fe2 manifestă tendință opusă. Printre cele șase unghiuri din tetraedrul Fe2-Ch1(2), trei (Ch1-Fe2-Ch2) sunt aproape neschimbate cu mărirea concentrației de S (Figura 1.17(e)). Celelalte unghiuri (Ch1-Fe2-Ch1) se modifică semnificativ (maxim 6°) și deviază de la valoarea optimală prezentată în Figura 1.17(f). Astfel, s-a concluzionat că creșterea distorsiunii tetraedrului Fe2-Ch cu creșterea substituției de S este strâns corelată cu suprimarea temperaturii critice  $T_c$ .



Fig. 1.17. Dependența de substituție z, a distanțelor Fe1-Fe2; şi Fe2-Fe2. Insetul prezintă planul de Fe (a), dependența ocupării pozițiilor Fe1 şi Fe2 de concentrația de substituție (b), dependența distanței anionice de substituție (c). Linia punctată arată valoarea optimală la temperatura *T*<sub>c</sub>. Insetul din figura (c) arată partea laterală a planului Fe-Ch, (d)-(f) reprezintă dependența unghiurilor Ch2-Fe1-Ch2 (d), Ch1-Fe2-Ch2 (e), Ch2-Fe2-Ch2 (f) în funcție de substituția lui S în compusul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. Insetul din figurile (d)-(f) arată tetraedrul Fe1-Ch1 şi Fe2-Ch1(2) [107].

Această distorsiune poate determina localizarea purtătorilor, micșorând densitatea stărilor la nivelul Fermi, care este confirmată de măsurătorile proprietăților termice descrise în lucrarea [97].

Prin urmare, s-a propus că regularitatea tetraedrului Fe2-Ch1(2) este un factor structural important, care determină formarea stării metalice și respectiv valoarea temperaturii  $T_c$  în sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Recent, substituția anionică a fost aplicată pentru sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu concentrațiile z = 0; 1 și z = 2 [109]. Aceste probe au fost studiate cu spectroscopia fotoelectronică cu rezoluție unghiulară, care a constatat o reducere esențială a lățimii de bandă cu un factor de doi la trecerea de la faza nesupraconductoare (z = 2) la cea SC (z = 0) semnificând acest parametru ca unul important pentru reglarea supraconductibilității. Mai mult ca atât, studiile spectroscopice recente în domeniul terahertz asupra SC și probelor metalice pentru  $Rb_{0,75}Fe_{1,6}Se_{2-z}S_z$  au arătat o tranziție de la starea metalică la cea izolatoare asistată de o fază orbital selectivă de tip Mott. S-a stabilit că odată cu creșterea substituției de S această tranziție orbital selectivă de tip Mott se deplasează spre temperaturi înalte, indicând o reducere a corelațiilor în canalul  $d_{xy}$  a orbitalelor  $t_{2g}$  ale ionilor de fier ceea ce poate explica suprimarea  $T_c$ , care are loc odată cu substituția [109,110].

# 1.4. Diagrama de fază pentru compușii supraconductori de tip 245 la presiuni înalte

Aplicarea presiunilor înalte asupra supraconductorilor pe bază de Fe de tip 245, oferă posibilitatea dirijării fazelor și investigarea proprietăților fizice ale acestor materiale [111,112]. De exemplu, supraconductibilitatea în compușii  $(T1,Rb)_2Fe_4Se_5$  este suprimată la presiunea de 9 GPa [113] iar apoi apare din nou în intervalul de presiuni 11 și 13 GPa cu temperatura mărită de ~ 48 K (Figura 1.18) [114].

În această figura sunt prezentate două regiuni supraconductoare diferite: faza supraconductoare inițială (SC-1) și faza supraconductoare indusă de presiune (SC-2). În regiunea SC-1, temperatura  $T_c$  este redusă odată cu aplicarea presiunii și se apropie de zero în intervalul de presiuni între 9,2 GPa și 9,8 GPa. La presiuni mari, apare regiunea SC-2, în care valoarea  $T_c$  este mai mare chiar și decât, maximul pentru  $T_c$  din regiunea SC-1. Regiunea SC-2 are maximul pentru  $T_c$  de 48,7 K pentru compusul K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,7</sub>Se<sub>2</sub> și 48,0 K pentru Tl<sub>0,6</sub>Rb<sub>0,4</sub>Fe<sub>1,67</sub> Se<sub>2</sub>. Regiunea SC-II apare în interval apropiat de presiuni pentru toți compușii studiați. Spre deosebire de dependența continuă obținută pentru reglarea  $T_c$  - Presiune, temperaturile  $T_c$  înalte din SC-II apar brusc mai sus de 9,8 GPa și dispar la fel de abrupt la 13,2 GPa. Valorile  $T_c < 38$  K nu au fost observate nici cu creșterea treptată a presiunii de 0,1 GPa. O astfel de reapariție a supraconductibilității a fost observată în unele sisteme electronice corelate puternic precum sistemele organice [115] și *"heavy-fermion*" [116].

Rezultatele obținute în urma difracției cu raze X pentru probele policristaline  $K_{0,8}Fe_{1,7}Se_2$  și  $K_{0,8}Fe_{1,78}Se_2$  confirmă faptul că, în primul rând, structura cristalină tetragonală de bază persistă de-a lungul întregului interval de presiuni studiat. Prin urmare, reducerea temperaturii  $T_c$  în regiunea SC-I, reapariția temperaturilor  $T_c$  în SC-II, și prezența regiunii NSC reflectă variațiile structurale ale celulei elementare tetragonale, ceea ce presupune investigații aprofundate în viitor pe probe avansate.



Fig. 1.18. Dependența T<sub>c</sub> vs P pentru supraconductorii de tip 245. Simbolurile reprezintă condițiile presiune - temperatură pentru care valorile T<sub>c</sub> au fost observate în măsurătorile susceptibilității cu curent alternativ (*ac*) și continuu (R); săgeți verticale reprezintă absența supraconductibilității la cele mai joase temperaturi (4 K). Toate probele arată două regiuni supraconductoare: SC-I și SC-II separate de regiunea critică a presiunii în apropiere de 10 GPa. NSC reprezintă regiunea nesupraconductoare [114].

Una din particularitățile importante ale sistemelor  $A_x$ Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A = K, Cs) reprezintă structura benzilor electronice. În literatură este raportat un șir de cercetări [78,117,118], care descriu structura electronică prin studiul spectroscopiei fotoelectronice cu rezoluția unghiulară (ARPES). În Figura 1.19 este prezentată diagrama structurii benzilor electronice pentru compusul  $K_{0,8}$ Fe<sub>1,7</sub>Se<sub>2</sub>. Rezultatele comune ale acestor studii demonstrează absența la nivelul Fermi a suprafeței golurilor în centrul zonei Brillouin (punctul  $\Gamma$ ). În schimb, la granița zonei Brillouin (punctul M) sunt prezenți suprafețele electronice. Menționăm că această particularitate, diferă esențial de pnictizii de fier, unde în centru zonei Brillouin suprafața golurilor este prezentă. Această deosebire între calcogenizii și pnictizii de fier pune sub semnul întrebării explicarea apariției supraconductibilității induse de fluctuațiile magnetice, care sunt mărite prin mecanismul *"nesting*" care este activ în pnictizi. Așadar, din punct de vedere teoretic, pentru descrierea proprietăților calcogenizilor de fier sunt necesare alte modele decât cele bazate pe *"nesting*".



Fig. 1.19. Diagrama structurii benzilor electronice pentru compusul K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,7</sub>Se<sub>2</sub> obținută din experimentele ARPES cu partea superioară a benzii - goluri în punctul Γ poziționat mai jos de suprafața Fermi (FS) [117].

## 1.5. Concluzii la capitolul 1

Descoperirea supraconductibilității în materialele pe bază de Fe în anul 2008 a succedat cu descoperirea a peste 100 tipuri de materiale supraconductoare incluzând pnictizi și calcogenizi. În pofida diversităților, în ceea ce privește caracteristicile și numărul claselor de compuși, aceste materiale posedă un șir de proprietăți comune. Studiul acestor proprietăți comune probabil ar putea contribui la înțelegerea mecanismelor apariției stării supraconductoare și ar putea favoriza descoperirea altor supraconductori cu temperaturi critice înalte precum și a metodelor de îmbunătățire ale proprietăților supraconductoare.

Studiile extinse arată că o particularitate comună pentru toate familiile de supraconductori care conțin Fe constituie structura lor lamelară formată din tetraedre de FePn/Ch. Această structură avantajează procesul de intercalare sau dopare chimică. S-a stabilit că doparea chimică a compușilor de bază nesupraconductori poate induce supraconductibilitatea în diferite familii de supraconductori. Cu toate că temperatura critică a calcogenizilor supraconductori *"bulk"* FeSe nu are o valoare semnificativ de mare pentru supraconductorii pe bază de fier în comparație cu cuprații

sau arsenizii, acest sistem reprezintă un sistem model pentru studiul supraconductibili-tății datorită structurii cristaline relativ simple pe care o posedă, câmpurilor critice înalte și anizotropiei mici.

Clasa nouă de supraconductori nu doar conține atomi de Fe dar și electroni 3*d* care sunt situați la nivelul Fermi. În mulți calcogenizi de Fe acești electroni 3*d* sunt magnetici în unele porțiuni ale diagramei de fază, fie în apropiere de regiunea care corespunde stării supraconductoare, sau chiar coexistă cu supraconductibilitatea. Cu toate acestea există supraconductori fără magnetism în diagrama de fază (de exemplu FeSe), în aceste materiale proprietățile supraconductoare sunt influențate de excesul de Fe și fluctuațiile magnetice.

Pentru unele clase de compuşi supraconductori pe bază de Fe supraconductibilitatea apare brusc odată cu suprimarea ordonării antiferomagnetice pe care o posedă compusul de bază, însă mai frecvent este relatat că ordonarea magnetică, fie la distanță mică sau la distanță mare, coexistă cu supraconductibilitatea peste o gamă finită de dopare. Astfel, similar cu cuprații, în mulți supraconductori pe bază de Fe, supraconductibilitatea se desfășoară concomitent cu suprimarea ordonării antiferomagnetice pe care o posedă compusul de bază. Acest comportament este o dovadă a conexiunii dintre stările magnetice și supraconductoare.

Cu toate că rezultatele studiilor asupra proprietăților fizice ale acestor materiale au fost raportate în diferite lucrări, caracteristicile intrinsece nu sunt încă clare. De exemplu: rezultatele asupra proprietăților magnetice și de transport ale acestor materiale descrise de diferiți autori, variază semnificativ, sugerând o influență puternică a condițiilor de obținere a materialelor, conținutul impurităților și abaterile de la stoichiometrie. Astfel, determinarea structurii monocristalelor, ordonării magnetice, excitațiilor magnetice și structurale, stabilirea corelațiilor dintre acestea joacă un rol principal în investigarea supraconductorilor pe bază de Fe cu temperaturi critice înalte.

Găsirea unor noi compuși supraconductori cu temperaturi critice  $T_c$  înalte, cât și elaborarea metodologiei de reglare a proprietăților lor supraconductoare devine o problemă actuală. În același timp, elaborarea tehnologiei de creștere a cristalelor perfecte ale acestor materiale rămâne a fi o preocupare frecvent abordată la etapa actuală. Necătând la cercetările intense efectuate asupra acestor materiale la momentul actual, natura exactă a supraconductibilității încă nu este stabilită și rămâne o problemă deschisă. Efectuarea cercetărilor pentru stabilirea proprietăților caracteristice necesită disponibilitatea unor compuși cu stoichiometrie perfectă și de dimensiuni mari. Actualmente, posibilitățile de a obține monocristale cu dimensiuni mari și de calitate înaltă reprezintă un factor decisiv care facilitează oportunitatea de a rezolva contradicțiile existente în literatură referitoare la parametrii intrinseci ai acestei clase de materiale și stabilirea corelațiilor dintre proprietățile lor structurale, supraconductoare și magnetice.

# 2. METODE DE OBȚINERE ALE MONOCRISTALELOR FeTe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub>, Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> ȘI AFeX<sub>2</sub> (A = Cs, Rb, K; X = S, Se) ȘI CERCETARE A PROPRIETĂȚILOR FIZICE

# 2.1. Metode de sintetizare ale policristalelor și de obținere ale monocristalelor

Caracteristicile fizice și chimice ale materialelor (tranziția de fază structurală sau magnetică, temperatura de topire, temperatura de descompunere, solubilitatea în solvenți, etc.) stau la baza elaborării tehnologiei de sintetizare a policristalelor și creștere a monocristalelor, care necesită investigații individuale pentru fiecare compus. Un aspect important al procesului de obținere a cristalelor îl constituie omogenitatea structurii, care determină formarea unei singure faze. Aceasta reprezintă o condiție principală pentru prepararea monocristalelor perfecte. Prepararea materialului policristalin poate fi efectuată printr-un șir de metode, iar alegerea metodei depinde în principiu de forma sub care dorim să obținem produsul final și proprietățile fizice ale materialelor.

Metoda convențională de sintetizare în stare solidă reprezintă una dintre cele mai utilizate metode de preparare a materialelor complexe. Reacția în stare solidă este reacția directă dintre materialele inițiale (elemente sau compuși chimici). Această metodă presupune încălzirea treptată a amestecului de materiale inițiale la temperaturi înalte, la care se realizează reacția chimică intensă. Astfel, atât factorul termodinamic cât și cel cinetic sunt importanți în realizarea procesului de sintetizare în stare solidă.

Realizarea procesului de sintetizare necesită respectarea anumitor condiții tehnologice. În primul rând materialele inițiale trebuie să fie de puritate înaltă, să posede suprafețe mari de contact, să aibă o compoziție bine definită și o anumită reactivitate. De asemenea, este importantă alegerea corectă a creuzetului în care are loc reacția amestecului de reactivi și a mediului în care are loc amestecul. În majoritatea metodelor de sintetizare în stare solidă rezultatul final se obține sub formă de pulbere policristalină sau sub formă de tablete presate.

Pentru obținerea cristalelor de tip  $FeTe_{1-x}Se(S)_x$  în calitate de materiale inițiale au fost utilizate elemente de Fe, Se, și Te de puritate înaltă, specificate în Tabelul 2.1. Elementele au fost luate în raporturi stoichiometrice conform formulei chimice. Pentru a facilita difuzia materialelor inițiale, elementele au fost mixate, apoi presate în formă de tablete. Pentru evitarea poluării cu Fe excesiv, materialele inițiale au fost presate folosind matricea din titan. Amestecul compoziției a fost efectuat în condiții atmosferice cât și în cameră cu argon cu conținut rezidual de vapori de apă și oxigen mai mic de 1 ppm. Materialul policristalin a fost plasat în fiole de cuarț, care au fost vidate până la presiune (~10<sup>-2</sup> mbar), și apoi ermetizate.

În dependență de tipul compusului, compoziția obținută a fost încălzită lent în cuptorul electric, până la aproximativ 600 °C, apoi s-a menținut la o temperatură constantă pe o perioadă

de 7 zile pentru a atinge reacția cât mai completă. Pentru a spori omogenitatea compoziției a fost necesară măcinarea repetată a materialelor policristaline, presarea și tratarea termică ulterioară. Repetarea acestor procese a contribuit la reducerea semnificativă a impurităților. Pentru policristalele Fe-Se; Fe-Te; Fe-Te-Se temperaturile au fost variate între 600 C – 1000 °C iar timpul de menținere a constituit 10 - 15 zile/ciclu. De obicei, masa pierdută în urma sintetizării în starea solidă a constituit mai puțin de 1 % din masa inițială a compoziției, ceea ce contribuie la abateri neesențiale de la stoichiometria inițială.

Elementul chimic	Starea elementului	Puritatea		
Fe	Pulbere	99,995%		
Se	Granule (2-4 mm)	99,999%		
S	Granule (2-4 mm)	99,999%		
Те	Pulbere	99,9999%		
Rb	Soluție vâscoasă	99,75%		
Cs	Soluție vâscoasă	99,8%		
К	Soluție vâscoasă	99,95%		

Tabelul 2.1. Sursa și specificațiile elementelor chimice utilizate pentru sintetizarea compușilor obtinuti

Un aspect important în obținerea propriu zisă a cristalelor reprezintă acordarea metodei de creștere corespunzătoare. În lucrarea dată pentru obținerea monocristalelor de tip  $Fe_{-x}Se(S)_x$ ,  $AFeX_2$  și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  au fost utilizate două metode principale:

- Metoda convențională Bridgman,
- Metoda de creștere din flux.

Metoda convențională Bridgman [117] este una din cele mai practicate metode de obținere a cristalelor. Această metodă este utilizată pentru obținerea unei game largi de materiale. Ea se bazează pe solidificarea direcționată a substanței transportate de la zona fierbinte la cea rece a încălzitorului prin extracție în jos pe verticală (în unele cazuri și pe orizontală) prin rotația fiolei cu amestecul materialelor compusului dorit. La temperaturi înalte are loc topirea materialului policristalin sau a elementelor constituente. Apoi fiola cu materialul topit se deplasează prin câmpul termic creat de configurația încălzitorului. În acest proces se formează o suprafață, care separă faza topită de faza solidificată și interfața de cristalizare așa cum este prezentat în Figura 2.1 prin linia punctată.

Forma macroscopică a acestei interfețe solid-lichid determină perfecțiunea unui cristal. Aceasta este influențată de transferul de căldură și de direcția fluxului termic din apropiere. În cazul în care interfața este în stare staționară (adică soluția nu este nici topită, nici solidificată) atunci ea se asimilează cu o izotermă la temperatura de topire. Fluxul de căldură este perpendicular pe izotermă și normal pe interfață. Pentru ca o interfață să fie convexă, creuzetul trebuie să primească căldură din exterior, deci în apropierea interfeței trebuie să fie o temperatură mai mare decât temperatura de topire. Poziția interfeței și forma ei, pot fi schimbate prin modificarea temperaturilor în zona rece și/sau în zona caldă. Pentru a reduce cât mai mult tensiunile termice în cristal, forma interfeței solid - lichid trebuie să fie plană. Cu toate acestea, o interfață ușor convexă îmbunătățește procesul de selecție a nucleației și reduce nucleația spontană pe peretele fiolei. În Figura 2.2. sunt prezentate cele trei tipuri posibile ale interferenței de cristalizare.



Fig. 2.1. Schema instalației de creștere a monocristalelor prin metoda Bridgman.

Dirijarea temperaturilor se efectuează cu ajutorul dispozitivului de control proporționalintegral-diferențial (PID), care controlează puterea elementelor încălzite menținând temperaturile dorite. Cuptorul este conectat la un dispozitiv, care operează cu ajutorul unui ansamblu de motoare controlate de un computer. Acest sistem electronic automat asigură stabilitatea termică a instalației în timpul procesului de creștere a cristalelor (care variază în jur de 7 – 10 zile). Ratele de creștere cât și viteza de rotație pot fi controlate cu precizie înaltă pe o perioada mare de timp și trebuie să fie optimizate pentru fiecare compus, luând în considerație caracteristicile acestuia. Suportul fiolei de asemenea este rotit cu ajutorul unui motor cuplat. O atenție mare se acordă monitorizării vitezei de răcire în scopul de a evita șocul termic (din cauza răcirii rapide) pentru monocristale, care ar putea duce la fisuri mecanice în cristal. Prin urmare, parametrii procesului de cristalizare importanți pentru obținerea cristalelor de calitate sunt: viteza de coborâre a fiolei, poziția inițială a fiolei, temperatura maximă de încălzire și gradientul de temperatură.



Fig. 2.2. Diferite forme ale interferenței de cristalizare.

În ceea ce privește metoda de creștere din flux, aceasta este o metodă în care componentele compoziției dorite sunt dizolvate într-un solvent. Fenomenul de bază al metodei de creștere din flux reprezintă creșterea cristalului din soluție la reducerea temperaturii [120]. Distribuția temperaturilor se stabilește în conformitate cu proprietățile fizice ale materialului. Practic proprietățile sistemelor de compuși se descriu utilizând diagrama de fază. Aceasta arată cristalizarea sau solidificarea materialului în funcție de compoziție (% elemente) și temperatură. În Figura 2.3 este prezentată diagrama de fază propusă în lucrarea [120] pentru creșterea materialelor din flux. În calitate de solvent poate fi un singur element, un compus sau o combinație de compuși chimici.

Din Figura 2.3 reese că un compus cu compoziția  $n_y$  este omogenizat la temperatura  $T_z$  și poate fi răcit la temperatura  $T_y$  pentru formarea nucleației spontane. În regiunea dintre linia fazei

lichide  $(T_L)$  și linia temperaturii critice  $(T_{crit})$  care intersectează axa *Y*, soluția poate fi supusă răcirii sau suprasaturării, și această regiune este numită regiune metastabilă. Regiunea situată mai sus de punctul metastabil este numită regiunea soluției sub saturație iar regiunea situată mai jos este o regiune instabilă.

Pentru creșterea cristalelor de tip  $Fe_{1-x}Se(S)_x$ ,  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  și  $AFeX_2$  (A = Cs, K, Rb; X = S, Se) prin metoda Bridgman s-au utilizat ratele de extracție cuprinse între 0,5 și 5 mm/oră și viteza de rotație cuprinsă între 2 și 5 rot/min. Gradientul de temperatură stabilit în cuptorul poziționat pe verticală a fost variat între 300 °C – 350 °C. În Tabelul 2.2 sunt prezentate detaliile creșterii diferitor serii de monocristale din sistemele  $Fe_{1-x}Se(S)_x$ , și RbFe<sub>2</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.



Fig. 2.3. Diagrama de fază a metodei de creștere a cristalelor din flux [120].

Cristalele de tip Fe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub>, Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> și AFeX<sub>2</sub> (A = Cs, K, Rb; X = S, Se) au fost obținute din flux și prin metoda Bridgman. Pentru diferite etape ale procesului de creștere prin metoda ,*self-flux*" au fost utilizate următoarele temperaturi: temperatura de încălzire  $T_{so}$ , care a fost variată între 700 °C -1100 °C pentru prima etapă și apoi a fost menținută constantă (1100 °C) pentru ultima etapă. Viteza de răcire a fost variată între 1 și 60 °C/oră. În ultimul ciclu de temperaturi probele au fost tratate termic la temperaturi cuprinse între 600 - 410 °C pe o perioadă de 2 sau 3 zile, aceasta fiind urmată de călire în apă cu gheață în scopul de stabilizare a fazelor. Procedurile experimentale ale metodei de creștere din flux au fost aplicate la un șir de probe cu stoichiometria FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>. Materialele inițiale, temperatura maximă de încălzire, rata de răcire cât și detaliile privind tratamentul termic final sunt prezentate în Tabelul 2.3.

Stoichiometria	Compoziția	Pasul 1 T <sub>so</sub> [ °C] / t <sub>s</sub> [h],	Mediul de pregătire a	Pasul 2 <i>T</i> s [°C]
		Rata de extracție	materialui	/ t <sub>s</sub> [h]/
		[mm/h]	policristali	CR[°C/h]
		1100-0 51	n	
FeTe	Fe (4N8-praf)+Te(5N-praf)	1100°C, 5 h,	aer	răcire:
		Rata de extracție:		
		3  mm/n		60 °C/n
		$\Delta I = 550  \text{°C}$		
FeSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub>	0,1FeSe+0,9FeTe	1100°C, 24 h,	aer	răcire:
	0,2FeSe+0,8FeTe	Rata de extracție:		la 850 °C
	0,3FeSe+0,7FeTe	1 mm/h		2 °C/h,
	0,4FeSe+0,6FeTe	$\Delta T = 350 \text{ °C}$		la 40 °C
	0,5FeSe+0,5FeTe			30 °C/h
A FeX2	A+FeX+X	950°C 10 h	cameră cu	răcire:
(A = Cs.K.Rb;		Rata de	argon	la 30 °C
X = S,Se)		extractie:3 mm/h	6	60 °C/h
		$\Delta T = 300 \text{ °C}$		
<b>Rb</b> <sub>0,8</sub> <b>Fe</b> <sub>2</sub> <b>Se</b> <sub>2</sub>	0,8Rb+2FeSe	1070 °C, 3 h,	cameră cu	răcire:
		Rata de extracție	argon	la 30 °C
		3 mm/h		40 °C/h
		$\Delta T = 350  {}^{\circ}\mathrm{C}$		
$\mathbf{Rb}_{1-x}\mathbf{Fe}_{2-y}\mathbf{Se}_{2-z}\mathbf{S}_{z}$	0,8Rb+1,9FeSe+0,1FeS	1070 °C, 3 h,	cameră cu	răcire:
	0,8Rb+1,75FeSe+0,25FeS	Rata de extracție	argon	la 30 °C
	0,8Rb+1,5FeSe+0,5FeS	3 mm/h		40 °C/h
	0,8Rb+FeSe+FeS	$\Delta T = 350 \text{ °C}$		
	0,8Rb+0,9FeSe+1,1FeS			
	0,8Rb+0,6FeSe+1,4FeS			
	0,8Rb+0,3FeSe+1,7FeS			
	0,8Rb+2FeS			
	1		1	

Tabelul 2.2. Condițiile de preparare utilizate în creșterea cristalelor prin metoda Bridgman.

În scopul stabilirii conținutului fazelor în compușii policristalini cât și în monocristalele obținute în urma elaborării tehnologiilor de creștere a fost efectuate studiul difracției cu raze X (XRD) și studiul proprietăților magnetice. Este necesar de menționat că aceste cercetări au fost efectuate asupra materialelor policristaline după fiecare etapă de sintetizare.

Tabelul 2.3. Detaliile de preparare utilizate în procesul de creștere a cristalelor din flux.

Denumirea probelor cu stoichiomet ria FeTe <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub>	Materialele inițiale	Pasul 1 <i>T</i> <sub>so</sub> [ °C] / <i>t</i> <sub>s</sub> [h], CR [°C/h]	Mediul proceselor de pregătire	Pasul 2 <i>T</i> <sub>so</sub> [ °C] / t <sub>s</sub> [h]/ CR[°C/h]	Pasul 3 T <sub>s0</sub> [°C] / t <sub>s</sub> [h]/ CR [ °C/h]	Răcirea finală T <sub>a</sub> [°C] / t <sub>an</sub> [h]
F191	Fe 4N8 pulbere, Se 5N sfere, Te 5N pulbere	700 °C, 50 h, 6.5 °C/h	aer	1000 °C, 50 h, 2 °C/h	1100 °C, 50 h, 1 °C/h	600 °C, 20 h
F195	Fe 4N8 pulbere, Se 5N bile, Te 5N pulbere	700 °C, 70 h, 6.5 °C/h	aer	900 °C, 100 h, 8 °C/h	1100 °C, 50 h, 2 °C/h	600 °C, 50 h
F210	Fe 3N8 sfere, Se 5N sfere , Te 5N pubere	1100°C, 72 h, 10 °C/h	aer	1090 °C, 96 h, 60 °C/h	-	410 °C, 50 h
F213	Fe 3N8 sfere, Se 5N sfere, Te 5N sfere purificate	1100°C, 72 h, 60 °C/h	Cameră cu argon	1100 °C, 56 h, 60 °C/h	_	410 ℃, 60 h
F216	Fe 3N8 sfere, Se 5N sfere purificate, Te 5N sfere purificate	1100°C, 72 h, 60 °C/h	Cameră cu argon	1100°C, 72 h, 1 °C/h	1100°C, 72 h, 60 °C/h	420 °C, 60 h
F216 step 2R	F216 pasul 1	1100°C, 60 h, 60 °C/h	aer		-	420 °C, 40 h
F227	Fe 3N8 sfere, Se 5N sfere purificate, Te 5N sfere purificate	1100°C, 72 h, 60 °C/h	Pas. 1 în cameră cu argon pasul 2 în condiții ambiente	Pasul 2 1100°C, 70 h, 10 °C/h la 750 °C, 33 °C/h 420 °C	-	420 °C, 60 h

#### 2.2. Generalități privind metodele de caracterizare a structurii și a compoziției

Metoda difracției cu raze X (XRD) este pe larg utilizată pentru determinarea fazelor existente într-un material policristalin sau monocristalin. Mai mult ca atât, această metodă poate fi aplicată și pentru a caracteriza și structura materialelor. Această metodă implică căderea unei serii de raze X incidente pe o serie de plane paralele echidistante cu distanța *d* (Figura 2.4) [121]. Fasciculele difractate se obțin doar dacă reflecțiile pe planele paralele de atomi interferă în mod constructiv. Interferența constructivă a radiației reflectoare pe planele succesive se obține atunci când diferența de drum este egală cu un număr întreg *n* de lungime de undă  $\lambda$ . Condiția de interferență constructivă a fasciculului reflectat de un plan de atomi cu fasciculul reflectat de un alt plan de atomi, separat de primul prin distanța interplanară *d* sunt formulate prin ecuația lui Bragg (2.1):

$$n\lambda = 2d\,\sin\theta \tag{2.1}$$
 under

 $\lambda$  reprezintă lungimea de undă a radiației X, n - reprezintă ordinul difracției iar  $\theta$  este unghiul Bragg.

Distanța interplanară d poate fi determinată prin expresia:

$$d = a_0 / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$
(2.2)

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



Fig. 2.4. Principiul de difracție cu raze X (a); unghiurile de difracție pentru un monocristal (b)

Pentru studiul cu raze X se folosește doar un număr redus de lungimi de undă, și anume linia  $K_{\alpha}$ , iar linia  $K_{\beta}$  este filtrată cu ajutorul unui film absorbant. Cel mai folosit metal folosit în calitate de catod este cuprul, deoarece acesta are o conductivitate termică mare și produce linii  $K_{\alpha}$  și  $K_{\beta}$ .

Datele experimentale ale difracției cu raze X au fost analizate prin metoda standard Rietveld, utilizând programul FULPROF [122]. Parametrii utilizați în metoda Rietveld pentru "*fit*"-area difractogramelor au fost variați în așa mod pentru a minimiza diferența între difractograma experimentală și cea teoretică pentru modelul structural utilizat. Intensitatea reflecțiilor a fost calculată după formula:

$$y_{ci} = s \sum_{\kappa} L_{\kappa} \left| F_{\kappa} \right|^{2} \phi (2\theta_{i} - 2\theta_{\kappa}) P_{\kappa} A + y_{bi}$$

$$(2.3)$$

unde *s* – este factorul de scalare, *K* – indicile Miller,  $L_K$  – factorul Lorentz,  $\varphi_K$  – funcția de profil a reflecției Bragg,  $P_K$  – funcția pentru orientare, *A* – factorul de absorbție,  $F_K$ - factorul de structură,  $y_{bi}$  – intensitatea fondului. În urma analizelor datelor experimentale s-au minimizat rezidurile *S*, care se determină cu ajutorul expresiei:

$$S = \sum_{i} w_{i} (y_{i} - y_{ci})^{2}$$
(2.4)

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

Pentru analiza datelor au fost variați parametrii generali (parametrii fondului, parametrul de deviere 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).

Este necesar de menționat faptul că *"fit"*-area se consideră ideală dacă pătratul raportului dintre factorul de pondere a profilului și factorul așteptat are valoarea unu [123]. Calitatea *"refinement"*-lui este determinată și de valorile minime ale celor doi factori: factorul Bragg  $R_{\text{Bragg}}$  și factorul  $R_{\text{F}}$  determinați din expresiile:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k} |I_{k0} - I_{kc}|}{\sum_{k} I_{k0}}$$
(2.5)

$$R_{F} = \frac{\sum_{\kappa} \left| I_{k0}^{\frac{1}{2}} - I_{kc}^{\frac{1}{2}} \right|}{\sum_{\kappa} I_{k0}^{\frac{1}{2}}}$$
(2.6)

unde  $I_{ko}$  și  $I_{kc}$  sunt intensitățile integrale ale reflecțiilor observate și calculate pentru fiecare maxim Bragg cu indicii *hkl*.

Studiile XRD pentru probele policristaline Fe-Se; Fe-Te; Fe-Te-Se și probele monocristaline de tip Fe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub>, Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> și *A*FeX<sub>2</sub> au fost efectuate pe probe în forme de pulberi. Pulberile monocristalelor au fost obținute în urma procesului de măcinare ale acestora. În cadrul acestei metode a fost utilizată sursa de radiație monocromatică cu lungimea de undă  $\lambda = 1,54056$ Å a liniei Cu *K*<sub>a</sub>. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei folosind difractometrul STADI-P (STOE&CIE). Din datele XRD au fost stabilite detaliile structurale care se referă la simetria cristalină, parametrii rețelei cristaline, pozițiile atomilor în cristal.

Analiza elementelor constituente din cristale poate fi determinată prin analiza spectrală. Odată cu iradierea cu electroni fiecare element produce un set unic de raze X caracteristice. Așa cum fiecare rază X posedă energie și lungime de undă caracteristică, metodele spectroscopiei razelor X sunt de două tipuri: spectroscopia cu dispersia razelor X după lungimea de undă (WDS) și spectroscopia cu dispersia razelor X după energie (EDX).

Sistemele WDS utilizează difracția razelor X ca mijloc prin care razele X caracteristice pentru diferite elemente sunt înregistrate și separate unele de altele după lungimea de undă, utilizând difracția Bragg. Spectrometrul constă din cristalul studiat și detector. Sistemul de măsurare este prezentat în Figura 2.5(a).

Spectrometrele de tip EDX înregistrează razele X ale tuturor energiilor efective simultane, datele experimentale fiind prezentate sub forma unei dependențe a intensității de energia fotonică a razei X. Această metodă se bazează pe interacțiunea dintre excitațiile unei surse de radiații X și cristal. Capacitatea de caracterizare se datorează în mare parte principiului că fiecare element are o structură atomică unică, aceasta permițând un set unic de piscuri pe spectrul de emisie electromagnetic [124]. Pentru a stimula emisia de raze X caracteristică unei probe, un fascicul de electroni este focusat pe proba studiată așa cum este prezentat în Figura 2.5. Detectorul EDX transformă energia fiecarărei raze X într-un semnal de tensiune de mărime proporțională. Aceasta este realizată prin trei etape: în primul rând raza X este transformată în sarcină de ionizare a atomilor în cristal. După aceasta are loc transformarea sarcinii în semnal de tensiune. Iar la final, semnalul de tensiune este admis în procesorul de impuls pentru măsurători.





(b)

Fig. 2.5(a). Sistemul unui spectrometru cuFig. 2.5(b). Spectometru cu dispersiadispersia razelor X după lungimea de undă [124].razelor X după energie.

Sistemele EDS și WDX diferă, în principal prin rezoluția energetică a acestora. De exemplu, liniile spectrale  $K_{\alpha}$  a elementului Mn întru-un sistem EDS sunt tipic situate în intervalul 135 - 150 eV. În sistemul WDS, aceeași linie va fi situată în intervalul 10 eV. Aceasta înseamnă că cantitatea de suprapunere dintre piscurile cu energii similare este mult mai mică pentru sistemul WDS. Astfel în sistemul EDX, domeniul larg al liniilor spectrale duce la suprapunerea razelor X, fiind prezentat ca un singur pisc, imposibil de separat în două linii spectrale individuale.

Compozițiile chimice ale elementelor din componența cristalelor din sistemele Fe<sub>1-x</sub>Se(S)<sub>x</sub>, Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> și *A*FeX<sub>2</sub> au fost determinate aplicând atât metoda EDX cât și metoda WDS. Acestea au fost determinate cu ajutorul micro-analizatorului cu sonda electronică CAMECA SX50. Măsurătorile au fost efectuate asupra planelor paralele ale probelor monocristaline cu suprafețe naturale. În calitate de standarde pentru elementele din probe au fost utilizate Fe (99,99%), Te (99,999), monocristalele stoichiometrice CdSe, CdS. În calitate de standard al Rb au fost folosite monocristalele Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> cu stoichiometria determinată preliminar prin măsurătorile probelor repetate în mediu de 100 ori pentru a obține devieri statistice mici. Erorile de determinare a concentrației absolute a elementelor sunt mai mici de 2 %. Pentru probele monocristaline datele experimentale au fost colectate la o amplificare de 1600 și pe arii de 80×60  $\mu$ m<sup>2</sup>.

## 2.3. Metode de cercetare ale proprietăților magnetice

Unul dintre cele mai sensibile echipamente, cunoscute până acum pentru măsurători magnetice este dispozitivul cu interferență cuantică supraconductoare cunoscut în literatură sub numele SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Acest senzor se bazează pe studiile lui Brian D. Josephson asupra joncțiunii cu contact punctiform proiectate să măsoare curenți extrem de mici [125]. Magnetometrul constă din doi supraconductori separați de un plan izolator care formează joncțiuni Josephson. Funcționarea presupune o interacțiune a curentului electric ce străbate un material supraconductor, răcit sub temperatura sa critică, și câmpul magnetic care îi este aplicat. Dacă fluxul magnetic care parcurge inelul supraconductor este diferit de zero, el va induce în inel un curent care, datorită supraconductibilității materialului, va persista un timp îndelungat, fără nici o atenuare, chiar după îndepărtarea câmpului. Intensitatea curentului indus constituie o măsură foarte sensibilă la inducția magnetică: sistemul este sensibil la variații ale inducției magnetice de ordinul de mărime al fracțiunii unității cuantice de măsură. Inelul este cuplat inductiv cu un circuit de radiofrecvență, care constituie detectorul propriu-zis al câmpului; variații e curentului din inel modifică frecvență de rezonanță a circuitului, astfel încât semnalul de ieșire variază periodic. Zona critică este o joncțiune de contact punctual (joncțiune Josephson).

Magnetometrul SQUID, poate detecta câmpuri magnetice de la câțiva femtotesla  $(10^{-15} \text{ T})$ până la 9 Tesla, (echivalent aproximativ  $10^{-11} \text{ G} \div 10^5 \text{ G})$  un domeniu de mai mult de 15 ordine de mărime. Sensibilitatea magnetometrului poate fi mărită cuplând inelul cu o altă bobină supraconductoare, cu rol de antenă magnetică.

În câmp magnetic constant se pot efectua următoarele tipuri de măsurători:

- Variația momentului magnetic al probei în funcție de câmpul magnetic aplicat;
- Comportamentul magnetizării în funcție de temperatură în condițiile răcirii probei în absența câmpului și răcirii în câmp.

În sistemul SQUID principiul de măsurare a momentului magnetic constă în detectarea semnalului indus de proba magnetică, care se mișcă între bobinele supraconductoare de detecție, care sunt cuplate cu senzorul SQUID. Partea electronică a magnetometrului SQUID produce la ieșire o tensiune direct proporțională curentului ce curge prin bobinele de la intrare. Câmpul magnetic în SQUID se produce de un magnet supraconductor. Deoarece 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. Dat fiind faptul că SQUID-ul funcționează ca convertor de curent - tensiune cu linearitate înaltă, variațiile curentului în bobinele de detecție produc variații respective în tensiunea la ieșire a SQUID-ului, care este proporțională momentului magnetic al probei.

Bobina de detecție este alcătuită dintr-un fir de material supraconductor, înfășurat întru-un set de trei bobine, cu configurația gradiometrului de derivata a doua. În această configurație prezentată în Figura 2.6(a) bobina de sus prezintă o spirală înfășurată și orientată în direcția acelor ceasornicului. Bobina centrală constă din două spire înfășurate în direcția opusă acelor ceasornicului, iar bobina de jos constă dintr-o spiră înfășurată în direcția acelor ceasornicului. Bobinele în magnetometru sunt amplasate în centrul magnetului supraconductor în afara camerei probei precum, câmpul magnetic de la probă se cuplează inductiv la bobine în timp ce proba se mișcă prin acestea. Configurația de tip gradiometru se folosește pentru a reduce zgomotul în circuitul de detectare din cauza fluctuațiilor câmpului magnetic puternic al magnetului supraconductor.

Principalul element al magnetometrului este detectorul SQUID care constă dintr-un inel supraconductor cu una sau două joncțiuni Josephson. Modelul schematic al magnetometrului SQUID *dc* (curent continuu) este prezentat în Figura 2.6(b). Inelul supraconductor este pătruns de 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. 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 lucrarea dată proprietățile magnetice ale compușilor studiați au fost analizate cu ajutorul magnetometrului SQUID MPMS-5 (Quantum Design). Măsurătorile au fost efectuate în intervalul de temperaturi cuprins între 2 K - 700 K și în câmpuri magnetice până la 50 kOe.



Fig. 2.6. Reprezentarea bobinei de detecție (după sursa [126]) (a). Principiul de funcționare al magnetometrului *dc* SQUID [127](b).

#### 2.4. Metode de cercetare ale proprietăților electronice

Metoda celor patru sonde s-a dovedit a fi o metodă convenabilă pentru studiul rezistivității care permite de a exclude contribuția contactelor depuse pe probă și a măsura pur proprietățile probei. Aceasta este una din metodele standarte și utilizate pe scară largă pentru măsurarea rezistivității materialelor [128,129].

Montajul experimental constă din sonde, probă, criostat, un generator de curent, alimentarea cu energie a cuptorului și panou digital de control (măsurare de tensiune și curent). Cele patru sonde sunt situate pe un cristal rectangular cu dimensiunile *a,b* și *c*. Sondele sunt aranjate simetric distanțate prin *l* precum este prezentat în Figura 2.7(a). Înstalația de măsurare este prevăzută cu un încălzitor pentru schimbarea temperaturii probei, astfel încât comportamentul eșantionului este studiat cu creșterea și scăderea temperaturii. La o temperatură constantă, rezistența, R a unui conductor este proporțională cu lungimea L și invers proporțională cu aria sa de secțiune transversală  $A = b^*c$ .

$$\mathbf{R} = \boldsymbol{\rho} * \frac{L}{A} \tag{2.7}$$

Studiul rezistivității în lucrare a fost efectuat pe probe rectangulare utilizând metoda celor patru sonde în intervalul de temperaturi cuprinse între 2 – 300 K. Pentru măsurători a fost utilizat criostatul cu He lichid și Sistemul de măsurare a proprietăților fizice (PPMS Quantum Desing) în câmpuri magnetice până la 90 kOe. Contactele au fost depuse cu clei din argint conductibil.



Fig. 2.7. Reprezentarea grafică a metodei de măsurare a proprietăților electrice (a). Imaginea aranjării sondelor pe o probă rectangulară (b).

#### 2.5. Metoda de cercetare a capacității termice

Căldura specifică a fost măsurată utilizând sistemul PPMS Quantum Design. Câmpurile magnetice până la 9 T în cadrul măsurătorilor au fost aplicate paralel axei *c* a probelor.

Măsurătorile capacității termice au fost efectuate prin metoda relaxării termice. Atunci când căldura  $\Delta Q$  este aplicată la probă, capacitatea de căldură este determinată din ridicarea temperaturii rezultante  $\Delta T$ ,

$$C = \Delta Q / \Delta T \tag{2.8}$$

Schema blocului de bază este dată în Figura 2.8. Proba experimentală cu o suprafață plană este montată pe suport (addenda), suprafața opusă a căruia este acoperită cu un element rezistiv, care asigură încălzirea probei în mod pulsatoriu. Addenda este cuplată cu termocuplul, care măsoară temperatura în regim dinamic. Temperatura de bază a addendei  $T_0$  este asigurată de rezervorul conectat cu aceasta. Trecerea pulsului de curent prin încălzitor schimbă temperatura addendei, care este determinată de formula:

$$\Delta T = \left(\frac{k}{K}\right) (T_1 - T_0) \tag{2.9}$$

unde  $T_0$  este temperatura rezervorului,  $T_1$  – temperatura probei, k – conductibilitatea termică între bolometru și addenda și K – conductibilitatea termică între addendă și rezervor.



Fig. 2.8. Blocul de bază al sistemului PPMS.

La aplicarea pulsului de curent (Figura 2.9(a)), ridicarea temperaturii în funcție de timp va avea loc după legea exponențială:

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{K} \left( 1 - e^{-\frac{t - t_0}{\tau_1}} \right)$$
(2.10)

iar la deconectarea curentului pulsat (Figura 2.9(b)), temperatura va descrește în funcție de timp după aceeași lege exponențială:

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{K} e^{-\frac{t-t_1}{\tau_1}}$$
(2.11)

unde timpul de relaxare  $\tau_1$  este egal cu  $C_V/K$ . Așadar, măsurând timpul de relaxare  $\tau_1$  putem calcula capacitatea termică a probei și addendei, iar măsurând separat  $\tau_1$  la addenda fără probă putem calcula capacitatea termică a probei.



Fig. 2.9. Principiul de măsurare a capacității termice: pulsul de curent aplicat pentru încălzirea addendei și probei (a); schimbările temperaturii addendei și probei în funcție de timp (b).

# 2.6. Studiul calorimetriei de scanare diferențială

Calorimetria de scanare diferențială (DSC) măsoară cantitatea de energie necesară pentru încălzirea sau răcirea unui material până la o anumită temperatură. Aceasta presupune măsurarea energiei necesară pentru încălzirea capsulei, care conține materialul de interes la o temperatură dată față de temperatura necesară pentru a încălzi capsula cu materialul de referință la temperatura probei. Astfel, atât materialul de referință, cât și proba studiată se mențin la aceeași temperatură pe parcursul experimentului.

Principiul de bază al acestei tehnici este că atunci când proba este supusă unei transformări fizice cum ar fi de exemplu, tranziția de fază, pentru a menține proba și materialul de referință la aceeași temperatură, pentru probă este necesară mai multă sau mai puțină căldură decât pentru materialul de referință. Prin observarea diferenței de flux de căldură dintre probă și materialul de referință, calorimetrele de scanare diferențială sunt capabile să măsoare cantitatea de căldură absorbită sau emisă pe parcursul acestor tranziții. DSC este utilizată pe scară largă în industrie fiind un instrument de control datorită aplicabilității sale în evaluarea purității probelor și studierea polimerizării [130,131]. Rezultatul experimentelor DSC este prezentat sub forma unei curbe care prezintă dependența fluxului termic de temperatură sau de timp. Curbele pot fi folosite pentru

calcularea entalpiei tranzițiilor. Aceasta presupune integrarea piscului care corespunde tranziției. Se poate demonstra că entalpia tranziției poate fi exprimată prin următoarea relație:

$$\Delta H = K A \tag{2.12}$$

unde  $\Delta H$  reprezintă entalpia tranziției, K este o constantă calorimetrică iar A reprezintă aria curbei.

În măsurătorile prin metoda debitului de căldură, DSC măsoară direct căldura care este absorbită sau emisă de probă. Calorimetrul măsoară puterea necesară pentru a menține temperatura constantă în material conform standardelor cunoscute. Suportul probei în această metodă este de obicei din aluminiu, cu materialul de referință care conține doar suportul din aluminiu. Această abordare este utilă pentru controlul cu precizie al temperaturii și oferă măsurători exacte ale entalpiei și capacității de căldură. Ecuația generală pentru realizarea experimentelor utilizând debitul de căldură este:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)\mathbf{p} = \frac{dH}{dt} \tag{2.13}$$

unde dq/dt reprezintă rata de încălzire și dH/dt este debitul de căldură măsurat. Utilizând această ecuație, diferența dintre proba măsurată și materialul de referință poate fi determinată după relația:

$$\frac{\Delta dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right) \text{ probei } - \left(\frac{dH}{dt}\right) \text{ probei de referință}$$
(2.14)

Instalația de înregistrare a fluxului de căldură prin calorimetria de scanare diferențială este prezentată în Figura 2.10 [132]. Aceasta include capsula cu proba studiată, și cea cu materialul de referință, rezistor, rezervor și încălzitor.

Metoda DSC furnizează informații despre caracteristicile unui material care includ: temperaturile de transformare ale fazelor, de cristalizare, de topire, ș.a. Instalația Perkin Elmer DSC - 8500 poate fi folosită pentru analiza acestor caracteristici în intervalul de temperaturi de la aproximativ 80 la 750 K.



Fig. 2.10. Instalația de măsurare a fluxului de căldură prin calorimetria de scanare diferențială .

## 2.7. Concluzii la Capitolul 2

Cercetările anterioare au demonstrat că proprietățile materialelor sunt sensibile la metodele de preparare ale acestora (sintetizare și creștere). Astfel, procedeele de creștere trebuie elaborate individual pentru fiecare compus, în conformitate cu proprietățile fizice ale elementelor constituente. S-a demonstrat că, pentru obținerea cristalelor omogene, unifazice, în calitate de material inițial este necesar de utilizat material policristalin sintetizat preliminar. În această lucrare materialele policristaline Fe-Se; Fe-Te; Fe-S au fost obținute prin metoda de sintetizare în stare solidă. Aceste materiale au fost folosite pentru creșterea monocristalelor de tip  $Fe_{1-x}Se(S)_x$ ,  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  și  $AFeX_2$ . Monocristalele au fost obținute din flux și prin metoda Bridgman. În procesul de creștere pentru fiecare compoziție au fost stabilite temperaturile maxime, timpul de menținere, gradientul de temperatură și ratele de răcire.

Detectarea fazelor existente în materialele policristaline cât și monocristaline a fost posibilă prin analiza difractogramelor obținute prin difracția cu raze X efectuată pe pulbere. Din "*fit*"-area Rietveld au fost determinați parametrii structurali (constantele rețelei, distanțele inter-atomice, unghiurile dintre ioni, simetria, grupa spațială, ș.a.). Compoziția elementelor din monocristal a fost determinată prin metoda dispersiei după energie și metoda dispersiei după lungimea de undă. Este necesar de menționat faptul că rezoluția spectrală a metodei WDS este mai bună comparativ cu metoda EDS, cu toate acestea, metoda EDS se realizează într-un timp mai scurt și este mai comod de utilizat.

Suceptibilitatea magnetică și magnetizarea au fost investigate cu ajutorul magnetometrului SQUID. Din aceste dependențe se pot determina parametrii magnetici principali (temperatura de

tranziție magnetică, parametrii magnetici (momentul magnetic efectiv, temperatura asimptotică) ale materialelor studiate care caracterizează starea magnetică de bază.

Starea fundamentală electronică a fost stabilită din dependențele rezistivității de temperatură obținute prin metoda celor patru sonde prin sistemul de măsurare a proprietăților fizice.

Este necesar de menționat faptul că, atât calitatea probelor, cât și prezența tranzițiilor structurale sau magnetice pot fi confirmate prin analiza căldurii specifice.

Temperaturile de transformare ale fazelor au fost determinate prin calorimetria de scanare diferențială.

Folosirea acestor metode de cercetare de precizie înaltă a permis obținerea datelor experimentale fiabile care caracterizează proprietățile fizice principale ale materialelor studiate în lucrarea dată.

# 3. OBȚINEREA MONOCRISTALELOR $AFeX_2$ (A = Rb, K, Cs; X = S, Se) ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE ACESTORA

# 3.1. Obținerea compușilor din sistemul AFeX<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs; X = S, Se)

Racordarea metodologiei de creștere descrisă în Capitolul 2 la compușii din sistemul  $AFeX_2$ a adus rezultate pozitive în obținerea monocristalelor unor compuși stoichiometrici, fără impurități și de dimensiuni mari. Astfel, pentru procesul de creștere prin metoda Bridgman a fost stabilită rata de extracție de 3 mm/oră, iar viteza de rotație în intervalul 2 - 5 rot/min. Au fost optimizate regimurile de temperatură, având în vedere temperatura de topire a compoziției precum și gradientul de temperatură cuprins între 300 K și 350 K (în dependență de compoziție). În calitate de materiale inițiale au fost utilizați compușii binari FeX (X = Se, S) sintetizați preliminar prin metoda de sintetizare în stare solidă. Dat fiind faptul că metalele alcaline se oxidează rapid, procesele de amestec al elementelor și de încapsulare a fiolelor au fost efectuate în camera cu argon cu conținut rezidual de vapori de apă și oxigen mai puțin de 1ppm.

# 3.1.1. Prepararea probelor policristaline FeSe și FeS

Materialele policristaline FeS și FeSe au fost obținute prin metoda de sintetizare convențională în stare solidă. În procesul de sintetizare s-au utilizat elemente sub formă de pulbere de puritate înaltă (Tabelul 2.1) luate în raportul stoichiometric 1:1 sau cu un mic surplus de fier. Sinteza și creșterea cristalelor au fost efectuate în fiole duble de cuarț, vidate până la 10<sup>-2</sup> mbar pentru a preveni oxidarea. În Figura 3.1 este prezentată forma tipică a unei tablete obținute în urma procesului de sintetizare.



Fig. 3.1. Tableta presată a compusului FeSe obținută prin metoda de sintetizare în stare solidă.

Pentru a facilita interacțiunea completă a elementelor inițiale, a preveni apariția impurităților și a obține structura omogenă, au fost efectuate mai multe etape de sintetizare cu măcinarea repetată a materialului între aceste etape. De exemplu, pentru compoziția  $Fe_{1+x}Se$  au fost efectuate de la două până la patru repetări ale sintetizării. După fiecare etapă de sintetizare a compușilor, conținutul probelor a fost verificat prin difracția cu raze X (XRD) și prin cercetări ale proprietăților magnetice. Spectrele obținute în urma difracției cu raze X, pentru probele policristaline, diferă în principal, prin conținutul fazei impuritare, care a fost redusă prin repetarea procesului de sintetizare cu optimizări ale regimurilor de temperatură. S-a stabilit că în seriile de compuși Fe<sub>1+x</sub>Se (respectiv FeS) predomină faza tetragonală cu simetria *P4/nmm* și faza minoră cu simetria hexagonală *P63/mmc* (caracteristică pentru compusul Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>). Întrucât, intervalul compozițiilor nominale este restrâns (0,995  $\leq x \leq 1,05$ ), constantele rețelei determinate pentru seria de compuși Fe<sub>1+x</sub>Se nu arată devieri semnificative. Astfel, din ,*,fit*"-area Reitveld s-au obținut următoarele valori ale constantelor rețelei: a = b = 3,77394 Å și c = 5,52348 Å.

#### 3.1.2. Creșterea monocristalelor de tip AFeX<sub>2</sub>

Structura cristalelor *A*Fe*X*<sub>2</sub>, este constituită din *"chain*"-uri din care rezultă caracterul unidimensional al acestor compuși. Aceste *"chain*"-uri au proprietăți mecanice stabile, se pot curba și firele subțiri pot fi separate ușor. În Figura 3.2 sunt prezentate imaginile monocristalelor KFeS<sub>2</sub> obținute și firele unidimensionale ale acestora.





Fig. 3.2. Imaginile lingoului KFeS<sub>2</sub> obținut prin metoda Bridgman și firele subțiri separate din acest lingou.

Absența fazelor de impurități în aceste materiale a fost confirmată prin studiile structurale și compoziționale. Pentru o precizie mai mare, s-au utilizat diverse metode de analiză. Astfel, studiile efectuate cu microsonda electronică au fost realizate prin două tehnici: spectroscopia cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS) și spectroscopia cu dispersia după energie (EDS). Pe de altă parte au fost efectuate experimentele difracției cu raze X (XRD) pe probe în forma de pulbere pregătite prin măcinare a monocristalelor crescute.

Datele experimentale ale analizei cu microsonda electronică indică devieri minore ale compoziției probelor de la stoichiometria inițială. Măsurătorile WDS pentru una din probele obținute și anume KFeS<sub>2</sub>, sunt indicate în Tabelul 3.1.

Puncte	S (W%)	K (W%)	Fe (W%)	S (A%)	K (A%)	Fe (A%)
măsurate						
1	42,13	27,26	30,61	51,34	27,24	21, 42
2	39,92	25,51	34,56	49,48	25,93	24,59
3	40,70	26,86	32,44	50,03	27,08	22,89
4	40,06	24,50	35,44	49,76	24,96	25,28
5	39,43	26,20	34,38	48,89	26,64	24,47
6	38,99	26,09	34,92	48,47	26,60	24,92
7	39,11	26,70	34,19	48,51	27,15	24,34
8	34,23	32,61	33,16	42,78	33,42	23,80
9	39,64	26,24	34,13	49,09	26,64	24,27
10	40,25	24,96	34,79	49,88	25,37	24,75
11	39,75	25,72	34,53	49,28	26,14	24,58
12	39,89	25,74	34,37	49,41	26,15	24,45
Media	39,99	25,98	34,26	49,47	26,35	24,40
Std.Dev.	0,86	0,81	0,83	0,81	0,73	0,62

Tabelul 3.1. Datele experimentale ale analizei WDS ale probei monocristaline KFeS<sub>2</sub>.

Compoziția rezultantă din calcularea mediei pentru cele 12 puncte măsurate pe suprafața acestei probe este  $K_{1,065(16)}Fe_{0,986(27)}S_{2,000(25)}$ . Este necesar de menționat faptul că, pe fiecare punct măsurat cu dimensiunea de  $80 \times 60 \ \mu m^2$  rezultatele obținute nu variază esențial, ceea ce dovedește omogenitatea înaltă a probelor crescute. În ceea ce privește compusul RbFeSe<sub>2</sub>, pentru această probă, s-a obținut compoziția de 25,74(89) at.% pentru Rb, 24,74(57) at.% pentru Fe și 50,52(98) at.% pentru Se, respectiv, ceea ce reprezintă compoziția Rb<sub>0,98</sub>Fe<sub>0,98</sub>Se<sub>2,00</sub>, care în limitele preciziei de măsurare este foarte aproape de compoziția stoichiometrică.

În Figura 3.3 este prezentat spectrul energetic obținut prin metoda EDX pentru compusul KFeS<sub>2</sub>. Ca și prin metoda WDS, spectrul nu arată prezența elementelor impuritare. Diferența între concentrațiile elementelor determinate prin aceste două metode de analiză compozițională este neesențială, fiind în limitele erorilor de măsurare.

Studiile difracției cu raze X au confirmat apartenența monocristalelor de tip  $AFeX_2$  (A = K, Rb, X = S, Se) la sistemul monoclinic, grupa spațială C2/c. În ceea ce privește analogii cu Cs, s-a stabilit că compușii CsFeS<sub>2</sub> se cristalizează în sistemul ortorombic cu grupa spațială *Immm* pe când compușii CsFeSe<sub>2</sub> posedă structura monoclinică C2/m.

Structura cristalină a compusului RbFeSe<sub>2</sub> este arătată în Figura 3.5. Tetraedrele FeX<sub>4</sub> formează de-a lungul axei *c* ,*,chain*"-uri infinite, care sunt separate de atomii alcalini de Rb. Este necesar de remarcat faptul că, distanțele minime dintre atomii de fier din ,*,chain*"-uri (2,7 Å pentru KFeS<sub>2</sub>; 2,815 Å pentru KFeSe<sub>2</sub>; 2,716 Å pentru RbFeS<sub>2</sub>; 2,831 Å pentru RbFeSe<sub>2</sub>; 2,69 Å pentru CsFeS<sub>2</sub> şi 2,806 Å pentru CsFeSe<sub>2</sub>) depășesc cu aproximativ 14% valoarea distanței interatomice dintre ionii de fier (2,5 Å).



Fig. 3.3. Spectrul energetic obținut prin metoda EDX pentru proba monocristalină KFeS<sub>2</sub>.

În urma măsurătorilor XRD efectuate pe un set de monocristale din sistemul  $AFeX_2$  au fost determinați parametrii structurali principali ale acestora care descriu rețeaua cristalină, așa cum sunt constantele rețelei cristaline și distanțele interatomice. Profilul tipic de difracție cu raze X pentru monocristalele RbFeSe<sub>2</sub> este prezentat în Figura 3.4.



Figura 3.4. Profilul difracției pe pulbere a compusului RbFeSe<sub>2</sub>. Cercurile deschise reprezintă intensitățile măsurate *I*<sub>obs</sub>. Linia neagră arată intensitatea ,*fit*"-ată *I*<sub>cal</sub>. Pozițiile Bragg sunt indicate prin liniile verzi verticale. Diferența dintre *I*<sub>obs</sub>.– *I*<sub>cal</sub>. este indicată prin linia albastră.
În Tabelul 3.2 sunt prezentate distanțele interatomice și unghiurile obținute din analiza structurii cristaline pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub>. Aceste date arată că există două distanțe Fe-Se scurte (2,325 Å) și două lungi (2,434 Å). Valoarea diferită obținută pentru toate cele patru unghiuri Se–Fe–Se indică deformarea esențială a tetraedrelor FeSe<sub>4</sub> din care sunt constituite monocristalele *A*FeX<sub>2</sub>.

Tabelul 3.2. Unghiurile și distanțele interatomice pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub>. Din cauza distorsiunii tetraedrului FeSe<sub>4</sub>, distanțele dintre ioni diferă (precum și unghiurile Se-Fe-Se din tetraedru). Unghiurile duble sunt prezentate prin (×2).

Legătura	Distanța (Å)	Unghiul	(°)
Fe-Se $(\times 2)$	2,434(7)	Se-Fe-Se (×2)	106,5(3)
Fe-Se $(\times 2)$	2,325(6)	Se-Fe-Se	120,3(4)
Se-Se $(\times 2)$	3,812(5)	Se-Fe-Se ( $\times 2$ )	108,5(3)
Se-Se $(\times 2)$	3,862(7)	Se-Fe-Se	105,7(3)
Se-Se	3,880(8)		
Se-Se	4,034(6)		
Fe-Fe	2,850(1)		
Rb-Se ( $\times 2$ )	3,616(6)		
Rb-Se ( $\times 2$ )	3,647(5)		
Rb-Se ( $\times$ 2)	3,581(6)		
Rb-Se $(\times 2)$	3,482(5)		
Rb-Rb	4,407(7)		
Rb-Rb	4,593(6)		
Rb-Fe	4,039(3)		
Rb-Fe	4,162(4)		
Rb-Fe	4,520(9)		



Fig. 3.5. Structura cristalină a compusului RbFeSe<sub>2</sub>.

#### 3.2. Proprietățile magnetice ale compușilor "chain" antiferomagnetici AFeSe2

Caracteristicile magnetice ale sistemului  $AFeX_2$  au fost determinate prin măsurătorile susceptibilității și magnetizării efectuate cu ajutorul magnetometrului SQUID MPMS 5 (Quantum Design). Măsurătorile susceptibilității magnetice  $\chi = M/H$  și magnetizării M pentru probele monocristaline din acest sistem au fost efectuate în intervalul de temperaturi T cuprinse între 1,8  $\leq T \leq 720$  K și câmpuri magnetice până la 50 kOe.

Susceptibilitatea monocristalelor RbFeSe<sub>2</sub> manifestă caracteristici tipice pentru sistemele magnetice unidimensionale [133], cu trecerea în stare antiferomagnetică la  $T < T_N$ . Dependența susceptibilității de temperatură pentru compușii RbFeSe<sub>2</sub> în câmp magnetic aplicat paralel și perpendicular la direcția *"chain"*-ului este prezentată în Figura 3.6(a). Din cauza restricțiilor geometrice, probele nu au putut fi măsurate în câmp magnetic aplicat perpendicular la *"chain"* mai sus de temperatura de 400 K. Din datele experimentale obținute temperatura de tranziție cu ordonare magnetică are valoarea de 248 K [134,135]. Mai jos de această temperatură, asemănător cu materialele antiferomagnetice clasice, susceptibilitatea se despică în două componente: paralelă și perpendiculară cu aranjarea direcției momentelor magnetice ale spinilor de-a lungul axei cristalografice *b* ( $H \perp c$ ). Astfel de comportament al susceptibilității a fost obținut pentru măsurătorile efectuate în diferite câmpuri de intensitate 1 T, 2 T și 5 T. La cele mai joase temperaturi susceptibilitatea pentru compusul RbFeSe<sub>2</sub> are valoarea de 4,2×10<sup>-4</sup> emu/mol pentru măsurătorile în câmpul aplicat perpendicular la momentul ordonat ( $H \mid c$ ) și 1,2 ×10<sup>-4</sup> emu/mol în câmpuri aplicate paralel la momentul ordonat ( $H \mid b$ ).

Dependența susceptibilității magnetice de temperatură caracteristică compușilor unidimensionali KFeS<sub>2</sub>, este prezentată în Figura 3.6(b). Această dependență în intervalul de temperaturi mai mici decât temperatura  $T_N = 252$  K, se despică în componentele paralel și perpendicular cu aranjarea direcției momentelor magnetice ale spinilor de-a lungul axei cristalografice *b* ca și în cazul compușilor RbFeSe<sub>2</sub>. Susceptibilitatea la temperaturi joase atinge valoarea de 2×10<sup>-4</sup> emu/mol în câmp aplicat paralel axei cristalografice *c* (H || *c*) și 0,6 ×10<sup>-4</sup> emu/mol în câmp aplicatparalel axei cristalografice *b* (H || *b*). Este necesar de evidențiat faptul că pentru compușii RbFeSe<sub>2</sub> și KFeS<sub>2</sub> este caracteristică ordonarea antiferomagnetică colineară tridimensională.

La temperaturi mai mari decât  $T_N$ , compușii RbFeSe<sub>2</sub> și KFeS<sub>2</sub> manifestă o creștere lineară continuă a susceptibilității până la cele mai mari temperaturi ale măsurătorilor (720 K). Acest comportament linear mai sus de  $T_N$ , nu este caracteristic pentru compușii "*chain*" Heisenberg antiferomagnetici unidimensionali cu spini localizați, care de obicei manifestă un maxim al susceptibilită ții la temperatura comparabilă cu schimbul "*intra-chain*". Mai mult ca atât, datele

experimentale obținute pentru  $\chi(T)$  contrazic rezultatelor din lucrarea [136], în care pentru dependența  $\chi(T)$  caracteristică compusului KFeS<sub>2</sub> se atestă un maxim la temperatura  $T_{\text{max}}$ =565 K.



Fig. 3.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru monocristalele RbFeSe<sub>2</sub>(a) și KFeS<sub>2</sub> (b). Inseturile prezintă dependența *M*(*H*).

Dependențele magnetizării de câmp magnetic, caracteristice compuşilor RbFeSe<sub>2</sub> şi KFeS<sub>2</sub> sunt prezentate în insetul Figurilor 3.7(a) și 3.7(b). Măsurătorile au fost efectuate de-a lungul direcției *"chain*"-ului. La toate temperaturile investigate, magnetizarea crește aproape linear pentru câmpuri H > 4 kOe, așa cum se așteaptă pentru materialele antiferomagnetice. Nelinearitatea observată în câmpuri mici, reflectă componenta feromagnetică, și rezultă probabil din prezența fazei minore (<1%) de impuritate. Aceste date sunt în concordanță cu difracția de neutroni și măsurătorile efectului Mössbauer publicate în lucrarea [12].

Susceptibilitatea magnetică a compusului CsFeS<sub>2</sub> pentru măsurătorile efectuate la H = 10 kOe și H = 20 kOe manifestă un minim la temperatura de 60 K (Figura 3.7(a)). În intervalul de temperaturi 60 K  $\leq T \leq 400$  K se atestă o creștere a susceptibilității cu creșterea temperaturii. Spre deosebire de compușii RbFeSe<sub>2</sub> și KFeS<sub>2</sub>, pentru temperaturi mai mari de temperatura  $T_N = 60$  K dependența nu este lineară. Se observă o curbare ușoară a acestei dependențe. Aceasta presupune atingerea unui maxim la temperaturi mai mari de 400 K, așa cum este sugerat și în lucrarea [20]. Astfel de comportament este caracteristic compușilor -,,*chain*" antiferomagnetici unidimensionali.

În Figura 3.7(b) sunt arătate dependențele magnetizării în funcție de câmp magnetic M = f(H) pentru proba CsFeS<sub>2</sub> obținute în urma măsurătorilor efectuate la diferite temperaturi: T = 4 K, T = 100 K și T = 300 K. Aceste dependențe sunt lineare ceea ce este caracteristic materialelor antiferomagnetice.



Fig.3.7. Dependența susceptibilității de temperatură (a); dependența de intensitatea câmpului magnetic a magnetizării (b), caracteristică compusului CsFeS<sub>2</sub>.

Pentru a confirma caracterul unidimensional al conductivității compușilori AFeX<sub>2</sub>, este necesar studiul rezistivității, însă aceasta ar presupune sondarea curentului prin *"chain*"-urile monocristalelor. Cum este menționat în lucrarea [8], monocristalele conțin fire subțiri care sunt dificil de tratat, întrucât ruperile mecanice în *"chain*"-uri sunt inevitabile, ceea ce poate explica creșterera rezistivității observată odată cu scăderea temperaturii. Această idee este în acord cu faptul că conductibilitatea compusului alcalin KFeS<sub>2</sub> are caracter metalic pe scară microscopică în

pofida caracterului semiconductor la scară macroscopică. Din acest motiv măsurătorile directe ale rezistenței nu sunt informative și este necesar de a cerceta comportarea metalică prin alte metode.

## 3.3. Concluzii la capitolul 3

Rezultatele studiilor efectuate în teză, cu privire la obținerea, cercetările structurale, magnetice și a căldurii specifice ale monocristalelor de tip  $AFeX_2$  (A = Rb, Cs, K; X = S, Se) au arătat particularități importante ale acestor materiale. Rezultatele privind studiul acestor materiale cu structură linear - "*chain*" pot fi rezumate după cum urmează:

- Au fost obținute monocristale perfecte voluminoase a compușilor unidimensionali de tip AFeX<sub>2</sub> (A = K, Rb, Cs; X = S, Se). Cercetările difracției cu raze X au demonstrat structura unifazică și absența impurităților.
- Cercetările spectroscopiei cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS) şi spectroscopiei cu dispersia după energie (EDS) au demonstrat compoziția stoichiometrică a probelor obținute.
- Susceptibilitatea magnetică arată proprietățile materialelor magnetice unidimensionale în
  regiunea paramagnetică și manifestă ordonarea antiferomagnetică tridimensională cu
  momentele magnetice aliniate perpendicular la "*chain*"-uri mai jos de temperatura *T*<sub>N</sub>
  pentru compuşii RbFeSe<sub>2</sub> și KFeSe<sub>2</sub> și paralel la "*chain*"-uri pentru compusul RbFeS<sub>2</sub>.
- Comportamentul linear al susceptibilității magnetice mai sus de temperatura T<sub>N</sub> fără careva tendințe de saturație sugerează caracterul metalic al compuşilor studiați. Comparând acest comportament cu cel al compuşilor organici quasi-unidimensionali precum şi cu pnictizii şi selenizii de Fe bidimensionali, se presupune o interacțiune puternică de schimb *"intrachain*" Fe-Fe, care ar manifesta conductivitatea metalică unidimensională, însă, aceasta este distrusă din cauza defectelor şi structurii *"chain*"-urilor.

# 4. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MONOCRISTALELOR DIN SISTEMUL

# $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x \ (0 \le x \le 0,5; x = 1)$

# 4.1. Creșterea, caracterizarea compozițională și structurală a compușilor monocristalini

Elaborarea corespunzătoare a procedeelor de creștere a monocristalelor determină calitatea probelor și dimensiunile acestora. Una din etapele incipiente ale procesului de creștere constituie cercetarea diagramei de fază *T-x*. În ceea ce privește sistemul de compuși de tip  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ , în literatură, diagrama de fază este cunoscută doar pentru sistemele Fe-Se și Fe-Te. Astfel, temperatura de topire congruentă de 1078 °C pentru faza  $Fe_{1-x}Se$  a servit drept referință pentru stabilirea temperaturii de topire completă a monocristalelor din sistemul  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  cu concentrația de substituție variabilă *x*. Inițial, în experimentele Bridgman a fost utilizată temperatura de menținere de 1100 °C. Ulterior, s-a stabilit că adăugarea compusului FeTe, care se topește la temperatura de 914 °C, reduce punctul de topire al sistemului ternar Fe-Se-Te, iar aceasta permite creșterea monocristalelor la temperaturi mai mici de 1100 °C.

Materialul policristalin, folosit pentru creșterea monocristalelor, a fost sintetizat anterior utilizând elemente chimice de puritate înaltă luate în raporturi stoichiometrice (Tabelul 2.1). Pentru excluderea contaminării cu oxigen, în unele cazuri elementele de Se și Te au fost purificate suplimentar. Sintetizarea a fost efectuată prin metoda convențională în stare solidă descrisă în Capitolul 2.1. În scopul de a exclude neomogenitățile și de a obține faza nesesară, procesul de sintetizare a fost efectuat în mai multe etape cu măcinarea repetată între aceste etape. Prin substituția parțială a ionilor de Se cu ioni de Te în compusul FeSe, au fost obținute materiale ale sistemului Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> cu exces scăzut de Fe (y) și cu concentrația de substituție x cuprinsă în intervalul  $0 \le x \le 0.5$  și x = 1.

Creșterea propriu-zisă a monocristalelor a fost efectuată prin două metode: creșterea din flux și prin metoda Bridgman. În metoda de creștere din flux, inițial, temperatura de topire a fost variată între 700 °C și 1100 °C, iar la final a fost menținută la aceeași temperatură de 1100 °C. Rata de răcire (CR) a fost variată între 1 și 60 °C/oră. Pentru creșterea monocristalelor prin metoda Bridgman, în procesul de creștere s-au utilizat ratele de străpungere cuprinse între 0,5 – 2 mm/oră și viteza de rotație între 2 - 5 rot/min. La final, probele au fost călite la temperaturi cuprinse între 600 °C - 410 °C pentru 2-3 zile, apoi răcite în apă cu gheață.

Gradientele de temperatură cât și ratele de creștere au fost elaborate individual pentru fiecare compoziție. De exemplu, pentru creșterea monocristalelor FeTe prin metoda Bridgman, în calitate de material inițial s-a luat compusul sintetizat cu stoichiometria Fe<sub>1,1</sub>Te [137]. Acesta a fost încapsulat în fiole duble de cuarț, vidate până la  $10^{-2}$  mbar. Fiolele au fost încălzite cu rata de 300

°C/oră până la temperatura de 1100 °C, apoi menținute la această temperatură pentru 5 ore, după care au fost străpunse în jos pe verticală cu rata de 3 mm/oră prin gradientul de temperatură de 350 °C. Rata finală de răcire a fost de 60 °C/oră.

Cele mai calitative probe au fost selectate pentru cercetarea ulterioară a proprietăților fizice. Un exemplu al acestor cristale este prezentat în Figura 4.1, unde sunt prezentate imaginile pentru lingoul tipic obținut (Figura 4.1(a)) și imaginea probei despicate din lingou (Figura 4.1(b)). Mărimea probelor în planul *ab* a fost limitată doar de diametrul fiolei (10 - 13 mm). De menționat că, monocristalele obținute posedă structură lamelară. Din imagine se observă prezența fazelor de separare cu partea de sus necristalizată și partea de jos cristalizată, strălucitoare a monocristalului. Această parte a lingoului a fost despicată și probele din această parte au fost folosite pentru studiu.



Fig. 4.1. Imaginea lingoului monocristalin  $Fe_{1+y}Te$  (a). Lingoul despicat de-a lungul planului *ab*  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  (b).

Analiza structurală a cristalelor din sistemul Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> a fost efectuată prin metoda Bragg, utilizând probe în formă de pulbere obținute prin măcinarea probelor policristaline sau monocristaline. Măsurătorile au fost efectuate utilizând difractometrul STADI-P (STOE&CIE) cu sursa de radiație monocromatică și lungimea de undă  $\lambda = 1,540560$  Å a liniei Cu $K_{\alpha}$ . Analiza datelor experimentale a fost efectuată prin metoda convențională Rietveld descrisă în Capitolul 2, utilizând programul FULLProf Suite. De menționat că, experimentele difracției cu raze X au fost efectuate la temperatura camerei.

Analiza spectrelor experimentale și a celor calculate în cadrul modelului Rietveld a confirmat structura tetragonală cu simetria P4/nmm și lipsa impurităților în cristalele studiate. În Figura 4.2 este prezentat profilul difracției cu raze X pentru proba Fe<sub>1,057</sub>Te, tipic compușilor din sistemul binar FeTe.

S-a confirmat faptul că, în compusul binar FeTe ionii de Fe ocupă două poziții diferite: poziția tetraedrică a ionului Fe1 și Fe2 – poziția "interstițială" [138,139]. Printre setul de probe obținute de tip Fe<sub>1+y</sub>Te, în detalii s-au studiat următoarele stoichiometrii: Fe<sub>1,094</sub>Te, Fe<sub>1,057</sub>Te, Fe<sub>1,124</sub>Te, Fe<sub>1,15</sub>Te. Pozițiile atomice cât și factorul de ocupare în compusul cu stoichiometria Fe<sub>1,057(4)</sub>Te sunt indicate în Tabelul 4.1. Constantele rețelei cristaline, pentru compușii Fe<sub>1+y</sub>Te au arătat următoarele valori: a = b = 3,8259(2) Å și c = 6,2832(6) Å.

Tabelul 4.1. Pozițiile atomice (x, y, z) și factorul de ocupare pentru ionii de Fe și Te din compusul Fe<sub>1,057(4)</sub>Te

Ionii	X	У	Z	Factorul de
				ocupare
Fe1	0,75000	0,25000	0,00000	0,964(6)
Fe2	0,25000	0,25000	0,69740(779)	0,130(6)
Te	0,25000	0,25000	0,28230(56)	1,000(0)



Fig. 4.2. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor de tip  $Fe_{1+y}Te$ .

Similar sistemului binar FeTe, structurile cristaline la temperatura camerei ale compuşilor  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  (0,1  $\leq x \leq 0,5$ ), au fost indexate prin simetria *P4/nmm* a structurii tetragonale. Influența substituției asupra rețelei cristalografice pentru diferite concentrații de substituție (0  $\leq x \leq 0,5$ ) a fost stabilită din spectrele difracției cu raze X. În Figura 4.3 sunt prezentate profilurile obținute în urma difracției pentru probele cu diferite substituții. Se poate observa deplasarea piscurilor înregistrate spre unghiuri mai mari care are loc odată cu creșterea concentrației de substituție x. Pentru o reprezentare mai clară, în Figura 4.4 este indicată deplasarea piscului care corespunde reflecției (101) în intervalul unghiurilor 26,4<sup>0</sup>-29<sup>0</sup>.

Figura 4.5 prezintă rezultatele difracției cu raze X asupra unui set de monocristale cu compoziția FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> obținute prin diferite metode și diferite condiții de sintetizare. În această difractogramă este evidentă apariția fazei minore de impurități (notată prin semnul \*), pentru care ulterior, s-a stabilit simetria hexagonală *P63/mmc* ceea ce corespunde compoziției Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Volumul fazei hexagonale pentru diferite probe variază cu un ordin în valoare, ajungând în unele probe la 15 % (Tabelul 2.2). Este necesar de menționat faptul că, aportul fazei hexagonale este mai mare în cazul probelor sintetizate la prima etapă la temperaturi mai mici de 1000 °C comparativ cu cele tratate la temperaturi mai mari.



Fig. 4.3. Profilul difracției cu raze X pe pulbere pentru probele din sistemul FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> cu substituția  $0,1 \le x \le 0,5$ .



Fig. 4.4. Reflecția (101) în funcție de unghiul  $2\theta$  pentru regiunea  $26,4^0 \le 2\theta \le 29^0$ .

Astfel, optimizarea temperaturilor a permis reducerea fazei de impuritate sau chiar excluderea acesteia pentru proba F216st3. De asemenea, s-a stabilit că cantitatea fazei de impurități a fost micșorată considerabil în monocristalele crescute prin metoda Bridgman, în care în calitate de materiale inițiale s-au utilizat probele obținute din flux. Conținutul minim al fazei hexagonale a fost atribuit materialelor cu elementele Te și Se purificate și pentru care lucrările de amestec a compoziției și încapsulare a fiolelor au fost efectuate în camera cu argon. Aceasta dovedește că temperaturile de sintetizare și prezența oxizilor favorizează formarea fazei hexagonale. Detaliile structurale referitoare la ocuparea pozițiilor atomice, constantele rețelei cristaline obținute în urma analizelor Rietveld sunt prezentate în Tabelul 4.2.



Fig. 4.5. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> obținute prin diferite metode și condiții de sintetizare. Semnul "\*" indică faza de impurități care este exclusă total pentru proba F216st3.

În ceea ce privește compușii FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>, s-a stabilit că devierea valorilor pentru raportul Te/Se în cristalele obținute este nesemnificativă. Astfel, conținutul de Se pentru probe oscilează între 0,455(6) și 0,498(10). Respectiv, conținutul de Te variază în intervalul 0,555(4) și 0,502(10). Deviațiile maxime pentru raportul Se/Te observate în probe, constituie 10 % din raportul nominal 50/50 % ceea ce, corespunde stoichiometriei FeSe<sub>0,45</sub>Te<sub>0,55</sub>. Raportul Fe/(Se+Te) din probe a deviat mai puțin de 2 % de la valoarea stoichiometrică indicând un conținut scăzut al excesului de Fe. Oricum, nu se poate exclude în totalmente neomogenitatea distribuției ionilor de Fe de-a lungul lingoului cristalin.

	Factorul de ocupare a atomilor			milor	Constan	tele rețelei	Faza	Faza
Proba					cristaline		tetrag	hexag.
	Fe1	Fe2	Se	Te	a, b (Å)	c (Å)	(%)	(%)
F195	0,970	0,030	0,487	0,513	3,80131	6,02841	87,66	12,34
step 3	(4)	(4)	(16)	(16)	(44)	(104)		
Br N5	0,907	0,093	0,484	0,516	3,80202	6,04893	94,48	5,52
	(3)	(3)	(12)	(12)	(40)	(90)		
F213	0,930	0,070	0,489	0,511	3,80112	6,04092	94,50	5,50
step 1	(5)	(5)	(12)	(12)	(21)	(70)		
Br N9	0,950	0,050	0,495	0,505	3,80206	6,04283	98,44	1,56
	(3)	(3)	(11)	(11)	(31)	(73)		
F216	0,929	0,071	0,490	0,510	3,80253	6,02996	98,61	1,39
step 1	(3)	(3)	(12)	(12)	(34)	(88)		
F216	0,924	0,076	0,510	0,490	3,80035	6,03086	100,0	-
step 3	(3)	(3)	(9)	(9)	(30)	(84)		
F216	0,945	0,055	0,512	0,488	3,80211	6,03093	99,29	0,71
step 2R	(3)	(3)	(9)	(9)	(26)	(83)		

Tabelul 4.2. Datele structurale obținute din analizele Rietveld pentru FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>.

Variația parametrilor rețelei cristaline și a volumului celulei elementare în funcție de substituție este prezentată în Figura 4.6. Măsurătorile arată că valorile constantelor rețelei *a* și *b* pentru sistemul Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> ( $0 \le x \le 0.5$ ) sunt cuprinse între: ~ 3,80035(30) Å - 3,8259(2) Å, iar valorile constantei *c* se găsesc în intervalul 6,02841(104) și 6,2832(6) Å. Volumul celulei elementare oscilează între 87 Å<sup>3</sup> și 91,5 Å<sup>3</sup>.Constantele rețelei calculate, au arătat o dependență aproape lineară a parametrului *c* și un comportament nelinear pentru parametrul *a*. S-a stabilit că valoarea parametrului *c* scade odată cu mărirea concentrației de Se. Pe de altă parte, din Figura 4.7 este evidentă contractarea celulei elementare cu mărirea cantității de substituție a Se (~ 4% la *x* = 0,5). Reducerea valorii parametrului *c*, reducerea volumului celulei elementare cât și comportamentul piscului unghiului 20 din Figura 4.4 rezultă datorită substituției ionilor de Te cu ioni de Se, raza ionică a Se fiind mai mică decât cea a ionilior de Te. Aceasta duce, la rândul său, la micșorarea lungimii legăturilor Fe - Fe din planul *ab*. Mai mult ca atât, reducerea parametrului *c*, poate duce la reducerea densității stărilor la nivelul Fermi, iar aceasta influențează valoarea temperaturii critice *T*<sub>c</sub>, după cum se sugerează în lucrarea [67].

În afară de metoda difracției cu raze X, pentru studiul compoziției chimice, a fost utilizată și metoda spectroscopiei cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS EPMA) și cu dispersia după energie (EDX), care sunt descrise în Capitolul 2. Pentru măsurători a fost utilizată microsonda electronică (CAMECA SX50). Măsurătorile au fost efectuate pe diferite porțiuni ale monocristalului în puncte cu dimensiuni de 80×60 µm<sup>2</sup>. Este necesar de menționat faptul că, stoichiometriile obținute din medierea datelor măsurate, prin metoda WDS, deviază de la cele determinate prin analiza Rietveld. De exemplu, compoziția rezultantă prin metoda WDS pentru

compusul BR61, este Fe<sub>1,052(4)</sub>Te. Această valoare deviază de la valoarea obținută prin metoda difracției cu raze X pentru această probă (Fe<sub>1,057</sub>Te). Rezultatele obținute din EDX, arată că compoziția acestor probe deviază cu ~2 % de la compozițiile obținute prin analiza Rietveld. Oricum, întrucât metoda WDS este o metodă absolută, considerăm că aceasta prezintă rezultate mai fiabile comparativ cu cele obținute din *"fit*"-area Rietveld. În Tabelul 4.3 sunt prezentate detaliile măsurătorilor prin metoda de analiză EDX referitoare la compoziția elementelor din setul de monocristale FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> obținute.



Fig. 4.6. Variația constantelor a și c ale rețelei în funcție de substituție.



Fig. 4.7. Dependența volumului celulei elementare (V) de concentrația de substituție x.

Proba	Fe	Se	Te	Detalii ale
				măsurătorilor
F195 step3	0,990 (10)	0,455 (9)	0,545 (9)	Media din 5 puncte
Br N5	0,978 (10)	0,498 (10)	0,502 (10)	Media din 35 puncte
F216 step1	0,992 (10)	0,469 (9)	0,539 (9)	Media din 10 puncte
F216 step 2_3	1,015 (10)	0,491 (9)	0,493 (9)	Media din 5 puncte
F216 step 2_2	0,996 (10)	0,455 (9)	0,549 (5)	Media din 10 puncte

Tabelul 4.3. Rezultatele analizei chimice prin metoda EDX pentru probele FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>

#### 4.2. Particularitățile magnetice caracteristice calcogenizilor de tip Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>

Un interes separat în studiul materialelor supraconductoare pe bază de Fe reprezintă interacțiunile dintre magnetism și supraconductibilitate. Sistemul de calcogenizi FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> manifestă un comportament oarecum diferit de cel al pnictizilor de Fe în care ordonarea antiferomagnetică coexistă cu supraconductibilitatea. În sistemul Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> proprietățile sunt sensibile la schimbările concentrației de substituție. Din acest motiv, pentru investigarea proprietăților magnetice ale sistemului cu concentrația de substituție x variabilă, s-au selectat monocristale cu exces minim de Fe (și anume,  $y \approx 0$ ).

#### 4.2.1. Proprietățile magnetice ale compușilor $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ( $0 \le x \le 0,3$ )

Caracteristicile magnetice ale materialelor studiate au fost determinate din măsurătorile magnetizării și susceptibilității magnetice. Au fost efectuate măsurători în câmpuri până la 50 kOe. Intervalul de temperaturi a fost cuprins între 2 - 400 K. Pentru efectuarea măsurătorilor s-a utilizat magnetometrul SQUID (MPMS 5 Quantul Design).

Susceptibilitatea magnetică măsurată în câmp de 10 kOe pentru monocristalele de tip  $Fe_{1+y}Te$  este prezentată în Figura 4.8. S-a stabilit că mai jos de 400 K, aceasta crește continuu odată cu scăderea temperaturii până la temperatura  $T_N$ . La această temperatură se manifestă o anomalie clară, după care susceptibilitatea scade brusc. Respectiv, la temperatura  $T_N$  are loc tranziția de fază în stare cu ordonarea antiferomagnetică de tip SDW determinată prin difrația neutronilor [37]. Pentru probele obținute cu exces diferit de Fe, s-a observat că valoarea temperaturii  $T_N$  descrește sistematic de la 65 K pentru proba cu y = 0,057 până la 60 K pentru y = 0,1. Datele sunt prezentate în Tabelul 4.4.

Din datele experimentale obținute pentru susceptibilitate au fost calculați parametrii magnetici, așa ca temperatura Curie-Weiss  $\Theta_{CW}$  și momentul magnetic efectiv  $\rho_{eff}$ . Acești parametri au fost determinați folosind relațiile descrise mai jos.

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

$$\chi = C_{\rm m} / (T - \Theta_{\rm CW}), \tag{4.1}$$

unde constanta Curie-Weiss,  $C_m$ , caracterizează contribuția momentelor magnetice ale ionilor magnetici, care sunt aditive. Constanta  $C_m$  se determină pentru fiecare ion prin relația:

$$C_{\rm m} = N \,\mu_{\rm B}^2 g^2 \, S(S+1)/3 \, k_{\rm B}, \tag{4.2}$$

unde N - este numărul ionilor într-o unitate de volum,  $k_{\rm B}$  - constanta lui Bolzmann, iar g - este factorul spectroscopic, care pentru ionul de Fe<sup>2+</sup> este egal cu 2,10.

$$\rho_{eff} = g[S(S+1)]^{1/2} \tag{4.3}$$



Fig. 4.8. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice  $\chi(T)$  caracteristică probelor monocristaline Fe<sub>1+y</sub>Te măsurată în câmp magnetic de 10 kOe.

Astfel, pentru compusul cu stoichiometria Fe<sub>1,057</sub>Te am obținut:  $\frac{1}{\chi} = 112,177+0,54346$  T respectiv pentru  $\Theta_{CW} = \frac{-112,176}{0,54346} = -206,4$  K, pe când valoarea obținută pentru momentul magnetic efectiv este:  $\rho_{eff} = (8 C_m)^{1/2} = (8 / 0,54346)^{1/2} = 3,84 \mu_B$ . Rezultatele calculelor pentru temperatura de ordonare magnetică, momentul magnetic efectiv și temperatura Curie-Weiss, pentru probele Fe<sub>1+y</sub>Te sunt indicate în Tabelul 4.4.

Denumirea probelor	Stoichiometrie	Temperatura de ordonare magnetică	Momentul magnetic efectiv	Temperatura Curie-Weiss
Br_61	Fe <sub>1,057</sub> Te	65 K	3,84 μ <sub>в</sub>	-206K
Br_56(1)	Fe <sub>1,124</sub> Te	63,3 K	4,07 μ <sub>в</sub>	-158 K
Br_57(2)	Fe <sub>1,15</sub> Te	60,9 K	3,175 μ <sub>в</sub>	-136 K

Tabelul 4.4. Parametrii magnetici ai compușilor  $Fe_{1+x}Te$ .

Valorile negative obținute pentru  $\Theta_{CW}$  demonstrează dominarea interacțiunilor antiferomagnetice în compușii Fe<sub>1+y</sub>Te. Momentele magnetice  $\rho_{eff}$  ale compozițiilor studiate sunt relativ înalte, cu toate acestea, sunt mai mici comparativ cu valoarea teoretică de 4,9  $\mu_{\rm B}$  pentru ionii localizați Fe<sup>2+</sup> în starea cu spin maximal. Această diferență dintre momentul magnetic teoretic și experimental denotă faptul că în acești compuși se pot găsi ioni magnetici delocalizați.

Curba de magnetizare tipică pentru compușii cu stoichiometrie diferită din sistemul Fe<sub>1+y</sub>Te are un caracter linear. În Figura 4.9 sunt prezentate curbele de magnetizare obținute în urma măsurătorilor efectuate la temperatura de 2 K pentru compușii cu stoichiometrie diferită  $0 \le x \le$ 0,3. Din figură se observă că dependențele pentru probele cercetate sunt asemănătoare. Mai mult ca atât, s-a stabilit că ordonarea antiferomagnetică (AFM) reprezintă o particularitate caracteristică compușilor binari FeTe, cât și compușilor ternari FeTe<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>, FeTe<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>, și FeTe<sub>0.7</sub>Se<sub>0.3</sub>.

Rezultatele măsurătorilor susceptibilității magnetice pentru compușii FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> în câmpuri de 10 kOe caracteristică compușilor monocristalini cu concentrația de substituție variabilă  $0 \le x \le 0,3$  sunt prezentate în Figura 4.10. Dependențele obținute pentru compușii FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> (x = 0; 0, 1; 0,2) arată că odată cu scăderea temperaturii are loc o creștere a susceptibilității până la temperatura  $T_N$ . Pentru temperaturi mai mici decât  $T_N$  în funcție de concentrația de substituție, s-au obținut diferite profiluri ale dependenței susceptibilității în funcție de temperatură. S-a stabilit că, odată cu creșterea substituției tranziția în stare antiferomagnetică se deplasează spre temperaturi mai mici. Astfel, valoarea temperaturii de tranziție  $T_N$  scade de la 65 K pentru  $x \sim 0$  și atinge 41,5 K pentru concentrația de substituție x  $\sim 0,1$ . Pentru x  $\sim 0,2$  se atestă o anomalie la temperatura de 26,2 K. La temperatura  $T_N$  pentru compușii cu stoichiometriile FeTe<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>; FeTe<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub> are loc tranziția de fază în starea cu ordonarea antiferomagnetică de tip SDW. În acest interval de temperaturi și compoziții susceptibilitatea este descrisă de legea Curie-Weiss care este atribuită momentelor locale. Pentru concentrația de substituție x = 0,3 se atestă o creștere continuă a susceptibilității la răcire fără anomalii pronunțate.

Măsurătorile susceptibilității magnetice pentru compusul  $FeTe_{0,7}Se_{0,3}$  efectuate în câmpuri slabe (de 10 Oe) aplicate paralel la axa *c* după răcire în lipsa câmpului magnetic (ZFC) arată tranziția clară în stare supraconductoare. Temperatura de tranziție pentru această compoziție are valoarea de ~11 K. Din Figura 4.11 se observă că pentru compusul cu x = 0,3 starea supraconductoare este complet suprimată la răcire în câmp (FC) ceea ce este tipic pentru supraconductibilitatea neomogenă. Astfel, pentru compusul FeTe<sub>0,7</sub>Se<sub>0,3</sub> este caracteristică supraconductibilitatea filamentară, iar starea SDW probabil coincide cu supraconductibilitatea (vezi Figura 4.11).



Fig. 4.9. Dependența de intensitatea câmpului magnetic a magnetizării compușilor FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>.



Fig. 4.10. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice  $\chi(T)$  pentru probele din sistemul FeTe<sub>1-x</sub> Se<sub>x</sub> măsurate în câmp magnetic de 10 kOe.

În ceea ce privește compusul cu stoichiometria FeTe<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>, măsurătorile  $\chi(T)$  în câmpuri mici, arată caracteristici similare compușilor cu starea de tip *"spin–glass-like*" (SGL), maximul susceptibilității fiind atestat la temperatura T = 26,2 K. În insetul din Figura 4.11 sunt prezentate susceptibilitățile FC și ZFC pentru compusul FeTe<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>. Neomogenitățile observate în datele ZFC la temperatura  $T \sim 10$  K pentru această compoziție sugerează coexistența stării SDW cu starea supraconductoare.



Fig. 4.11. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru compusul FeTe<sub>0,7</sub>Se<sub>0,3</sub> măsurată după răcire în câmp de 10 Oe (FC) și în lipsa câmpului (ZFC). Inset: Dependențele susceptibilităților ZFC și FC de temperatură pentru compusul FeTe<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>.

### 4.2.2. Proprietățile magnetice ale compușilor $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ (x = 0,4; 0,5; 1)

În Figura 4.12 este prezentată susceptibilitatea magnetică pentru compusul FeSe<sub>0,4</sub>Te<sub>0,6</sub> care a fost măsurată în câmp magnetic de 10 Oe aplicat paralel la axa c, după răcire în lipsa câmpului magnetic (ZFC) și după răcire în câmp (FC). Din dependența ZFC este evidentă clar starea supraconductoare caracteristică acestei compoziții. Din datele experimentale a fost determinată temperatura critică de trecere în stare supraconductoare ( $T_c$ ) pentru proba FeTe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub> în valoare de 14,8 K.

Măsurătorile susceptibilității în câmpuri mari (de 10 kOe, Figura 4.10) arată că odată cu suprimarea ordonării antiferomagnetice în compușii  $FeTe_{0,6}Se_{0,4}$  are loc trecerea în starea magnetică ireversibilă la temperaturi joase. Caracterul aproape linear al susceptibilității pentru compusul  $FeTe_{0,6}Se_{0,4}$  la temperaturi mai mari decât  $T_c$  reflectă interacțiunea strânsă dintre fluctuațiile de spin antiferomagnetice și supraconductibilitate. Un comportament asemănător al

susceptibilităților FC-ZFC a fost observat și în compușii monocristalini FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> pentru care temperatura  $T_c$  are valoarea de 13,5 K. Valorile calculate din datele susceptibilității, pentru valoarea  $4\pi\chi$  atât pentru FeTe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub> cât și pentru FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> sunt mai mari decât unu, ceea ce indică că susceptibilitatea probelor în câmpuri slabe este dominată de efectele de demagnetizare. Curba de magnetizare este prezentată în Figura 4.12.(b). Bucla de histerezis indică caracterul supraconductor de ordinul doi caracteristic compusului FeTe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub>.



Fig. 4.12. Dependența de temperatură a susceptibilităților FC și ZFC pentru probele FeTe<sub>0,6</sub>Se<sub>0,4</sub> măsurate în câmp de 10 Oe aplicat de-a lungul axei *c*. Săgeata indică temperatura de trecere în stare supraconductoare (a). Bucla de histerezis a magnetizării obținută la temperatura de 2 K (b).

Dependențele de temperatură ale susceptibilității magnetice măsurate în câmp de 10 kOe dea lungul axei c, obținute pentru setul de probe cu stoichiometria FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> sunt ilustrate în Figura 4.13. Probele manifestă diverse tipuri de dependențe și variații în valoarea susceptibilității. Probele pregătite din elemente Se și Te nepurificate și care au fost mixate în condiții ambiente posedă o valoare mai mare a susceptibilității, de ~1-2\*10<sup>-2</sup> emu/mol, care crește continuu odată cu scăderea temperaturii. Excepție este proba F210 care arată un comportament nemonoton. Anomalia de la 125 K pentru aceste probe este atribuită fie tranziției Verwey [140] datorată prezenței impurității Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau fie impurităților hexagonale Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. În contrast, probele preparate din elemente purificate și prelucrate în cameră cu argon, posedă o valoare a susceptibilității mai scăzută cu un ordin. Proba notată F216 nu prezintă o careva anomalie la 125 K, ceea ce demonstrează absența tranziției Verwey în această probă și confirmă lipsa impurităților.

Datele obținute din măsurătorile susceptibilității în câmpuri mici de 10 Oe aplicate paralel axei *c* (notate în figură prin FC) și după răcire fără câmp (ZFC) sunt prezentate în Figura 4.14.



Fig. 4.13. Dependența de temperatură a susceptibilității măsurate în câmp de 10 kOe la răcire pentru probele FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>. În apropiere de T~125 K este marcată anomalia datorată impurității Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Fig. 4.14. Dependențele susceptibilității FC și ZFC de temperatură pentru probele FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> măsurate în câmp magnetic aplicat de-a lungul axei *c*. Săgeata indică temperatura de tranziție în stare supraconductoare pentru proba notată F216.

Se observă că probele care conțin faza hexagonală și oxizi manifestă tranziții mai extinse în stare supraconductoare. Scăderea lățimii și chiar îmbunătățirea proprietăților supraconductoare în

aceste probe par să coreleze cu cantitatea fazei hexagonale de impurități. În același timp, tranziția în stare supraconductoare pentru probele care conțin oxizi, prezintă o anomalie la temperatura de 13,5 K. Cea mai pronunțată anomalie, respectiv cea mai mare temperatură de tranziție în starea supraconductoare de 14,5 K a fost obținută pentru probele crescute din elemente purificate.

Valorile calculate pentru  $4\pi\chi$  la 2 K variază între 0,8 - 0,97 pentru diferite probe ceea ce indică caracterul *"bulk"* al stării supraconductoare. Din analiza datelor prezentate în Figura 4.14 se poate de remarcat faptul că diferența dintre aspectul acestor dependențe este atribuită condițiilor diferite de creștere (condițiile de prelucrare, ratele de creștere, de răcire). Astfel, s-a dovedit faptul că optimizarea temperaturilor și a condițiilor de creștere joacă un rol important în studiul proprietăților acestor materiale.

Magnetizarea pentru setul de probe FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> prezentată în Figura 4.15(a) și respectiv pentru măsurătorile efectuate la diferite temperaturi asupra probei notate Br 5 (Figura 4.51(b)) arată bucle de histerezis caracteristice materialelor supraconductoare. Măsurătorile au fost efectuate la temperatura de 2 K cu câmp aplicat de-a lungul axei *c*. Suplimentar, pentru una din probe, sunt prezentate rezultatele măsurătorilor efectuate la diferite temperaturi. Forma buclei de histerezis indică dominarea supraconductibilității *"bulk"*. Proba notată F191 care conține impurități de oxigen cât și impurități hexagonale arată cea mai mică lățime a buclei de histerezis. Răspunsul diamagnetic pentru aceste probe domină în câmpuri mici dar sunt complet suprimate la câmpuri mari datorită contribuțiilor paramagnetice. Probele fără impurități manifestă o lățime mare a buclei de histerezis. Răspunsul diamagnetic domină în aceste probe pe întreg intervalul de câmp măsurat.

Este necesar de notat faptul că, probele cu conținut de impurități asemănător prezintă diferențe mari în ceea ce privește răspunsul magnetic. De exemplu, proba F191 și F195 arată diferență pronunțată în histerezis magnetică și respectiv aceste probe diferă puțin după cantitatea conținutului de impurități hexagonale. Mai mult ca atât, probele cu răspuns diamagnetic similar posedă conținut diferit al fazelor impuritare (hexagonale). Aceasta indică faptul că faza hexagonală impuritară nu poate fi considerată ca cauza principală a proprietăților supraconductoare reduse. Pe de altă parte, probele prelucrate în condiții ambiente arată valori mai mari ale magnetizării decât pentru probele prelucrate în camera cu argon. Aceasta probabil poate fi datorat centrelor de *"pining*" adiționale formate din cauza impurităților Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Proba Br N5 crescută prin metoda Bridgman arată, comparativ cu celelalte probe, cel mai extins pisc la H = 0 kOe. În Figura 4.15(b) sunt prezentate curbele de histerezis obținute pentru măsurătorile asupra probei Br N5, efectuate la diferite temperaturi. Se poate de remarcat faptul că, curbele de magnetizare prezintă la careva

temperaturi caracterisiticile "*fish-tail*" observat și în supraconductorii cu temperatura critică înaltă pe bază de oxizi de cupru.



Fig. 4.15. Bucla de histerezis pentru diferite probe de tip  $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$  măsurată la 2K cu câmp magnetic aplicat de-a lungul axei c (a) și Bucla de histerezis obținută pentru probele notate BR 5 obținute din măsurătorile efectuate la diferite temperaturi (b).

Din lățimea histerezisului obținut pentru magnetizare, utilizând modelul Bean pentru supraconductorii duri [141,142], au fost estimate densitățile curentului critic. Dependențele de câmp ale curentului critic pentru proba FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> notată Br N5 la diferite temperaturi sunt prezentate în Figura 4.16. La temperatura de 2 K densitatea curentului critic j<sub>c</sub> în câmp zero atinge valoarea de  $9,4 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>.

S-a observat că curentul critic scade aproximativ de două ori în câmp mai mare decât 10 kOe, apoi, însă devine linear până la cele mai mari câmpuri măsurate, sugerând o capacitate mare a probelor de transmitere a curentului. Estimarea curentului critic pentru T = 0 din datele experimentale a fost realizată utilizând dependența legii puterii generalizate:

$$j(T) = j(0) \left[1 - (T/T_c)^p\right]^n \tag{4.4}$$

unde: p = 0,5; n = 2 și  $T_c = 13,43$  K. "*Fit*"-area respectivă este arătată prin linie punctată în insetul din Figura 4.16, indicând pentru această probă valoarea pentru j(0) de  $2,5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Această valoare este comparabilă cu cea determinată pentru monocristalele care arată proprietăți supraconductoare din sistemul Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [143]. Din datele experimentale, avem la temperatura de 2 K valoarea pentru curentul critic de  $j_c \sim 8 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>.



Fig. 4.16. Densitățile curentului critic  $j_c$  în funcție de câmp magnetic la diferite temperaturi. Insetul prezintă dependența curentului critic (în câmp zero) de temperatură.

# 4.3. Proprietăți electronice ale compușilor FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>

Pentru estimarea parametrilor supraconductori și caracterizarea principalelor tranziții caracteristice materialelor de studiu au fost efectuate măsurătorile rezistenței și capacității termice. Dependența de temperatură a rezistivității a fost obținută cu metoda standard a celor patru sonde folosind sistemul de măsurare al proprietăților fizice (PPMS).

Dependența rezistivității de temperatură a monocristalelor  $Fe_{1+y}Te$  este prezentată în Figura 4.17.



Fig. 4.17. Dependența rezistivității de temperatură  $\rho(T)$  pentru monocristalul Fe<sub>1+y</sub>Te.

În această dependență se manifestă o anomalie pronunțată care este asociată cu tranziția structurală  $T_s$ . În intervalul de temperaturi  $T_s \leq T \leq 100$  K rezistivitatea compușilor Fe<sub>1+y</sub>Te manifestă un comportament similar semiconductorilor odată cu scăderea temperaturii [144]. În regiunea temperaturilor  $T \leq T_s$ , rezistivitatea manifestă o scădere bruscă iar cu scăderea ulterioară a temperaturii arată o comportare metalică, ceea ce indică starea fundamentală metalică a compușilor. Menționăm faptul că anomalia la temperatura  $T_s$  din dependența  $\rho(T)$  coincide cu temperatura la care are loc anomalia la  $T_N$  observată în Figura 4.8 din dependența susceptibilității  $\chi(T)$ . Acest fapt demonstrează cuplajul puternic dintre momentele magnetice și purtătorii de sarcină în aceste materiale.

Rezistivitatea probelor FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> cu proprietăți supraconductoare arată mai jos de 200 K dependențe de temperatură cu caracter metalic. Mai jos de temperatura de tranziție SC dependențele rezistivității pentru probe diferite sunt prezentate în Figura 4.18. Datele sunt în acord cu studiile recente [145] asupra rezistivității materialelor FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> care au stabilit un comportament similar pentru probele cu cantitate mică de exces de Fe.



Fig. 4.18. Dependența de temperatură a rezistivității specifice pe scară semilogaritmică pentru diferite probe de tip FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> măsurate la răcire în lipsa câmpului magnetic.

Acestea corelează cu rezultatele analizelor EDX care nu au depistat un exces de Fe în probele obținute. Putem observa că mai sus de temperatura de tranziție atât probele pure cât și cele cu impurități de oxigen manifestă o creștere logaritmică a rezistivității. În contrast rezistivitatea probelor cu parametrii supraconductori suprimați își modifică comportamentul în apropiere de la aceeași temperatură ca și probele cu proprietăți supraconductoare pronunțate. Probele cu impurități

de oxigen posedă valoarea rezistivității mai mare comparativ cu probele pure. Se observă că rezistivitatea atât pentru probele cu impurități cât și pentru probele cu parametrii supraconductori pronunțați, prezintă o anomalie la aproximativ aceleași temperaturi. Acest fapt poate fi asociat cu împrăștierea sporită a purtătorilor de sarcină pe centrele de impurități de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

În Figura 14.19 este prezentat efectul câmpului magnetic asupra rezistivității în regiunile de tranziție pentru compusul supraconductor FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>. Dependențele  $\rho(T)$  au fost măsurate în câmpuri până la 14 T, aplicate paralel și perpendicular la axa *c*. Măsurătorile au fost efectuate la încălzire după ce probele au fost răcite în câmp nul. S-a stabilit că curbele rezistivității sunt deplasate spre temperaturi joase odată cu creșterea câmpului magnetic. Din analiza datelor obținute în urma măsurătorilor s-a depistat o schimbare mai pronunțată a tranziției pentru câmpul aplicat paralel la axa *c* comparativ cu configurația pentru câmpul aplicat perpendicular la axa *c*.



Fig. 4.19. Dependența rezistivității  $\rho$  de temperatură pentru proba FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> măsurată în câmp magnetic până la 14 T aplicat paralel cu axa c (a) și în câmp magnetic aplicat perpendicular axei c.

În Figura 4.20 sunt prezentate dependențele de temperatură a câmpului critic superior  $H_{c2}(T)$ estimat aplicând criteriul de 50 la sută de scădere de la resistivitatea  $R_n$  în starea normală. Datele calculate arată un comportament foarte similar pentru probe diferite cu deplasare pe axa temperaturilor, care corespunde diferenței în temperaturile de tranziție ale acestor probe. Cu apropierea temperaturii  $T_c$ , panta curbei  $H_{c2}(T)$  pentru configurația H II c devine mai mică în comparația cu cea pentru temperaturi joase. În contrar, panta curbei  $H_{c2}(T)$  pentru configurația H



Fig. 4.20. Dependența de temperatură a câmpului critic superior  $H_{c2}$  pentru câmpul magnetic H aplicat paralel axei c (simboluri închise) și paralel planului ab (triunghuri deschise). Pătrațele deschise prezintă datele pentru proba F213 calculate din capacitatea termică (vezi paragraful 4.4). Insetul demonstrează dependența de temperatură a parametrului de anizotropie a câmpului critic superior  $\gamma_{Hc2} = H_{c2}{}^{ab}/H_{c2}{}^{c}$  în vecinătatea temperaturii critice  $T_c$  pentru proba Br 5.

Anizotropia câmpului critic superior  $H_{c2}(T)$  determinată ca  $\gamma_{Hc2} = H_{c2}{}^{ab}/H_{c2}{}^c$  manifestă o creștere pronunțată cu apropierea temperaturii  $T_c$  de la  $\gamma_{Hc2} \sim 2,15$  pentru  $T/T_c = 0,91$  până la  $\gamma_{Hc2} \sim 3,6$  la  $T/T_c = 0,968$  și în final atinge valoarea  $\gamma_{Hc2} \sim 6$  pentru  $T/T_c = 0,996$  (arătat în insetul din Figura 4.20). Anizotropia mare a parametrului  $\gamma_{Hc2}$  reflectă calitatea superioară a probelor obținute comparativ cu cele raportate în literatură. Estimările câmpului critic superior  $H_{c2}(0)$  pentru T = 0 K au fost efectuate în cadrul modelului Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) pentru supraconductori convenționali folosind expresia  $H_{c2}(0) \sim -0,69 T_c (dH_{c2}(T)/dT)|_{Tc}$  pentru regimul de cuplaj slab [146]. Valorile  $H_{c2}(0)$  sunt similare pentru diferite probe și variază în diapazonul 49 - 57 T pentru configurația câmpului magnetic paralel axei *c*. Valoarea  $H_{c2}(0)$  pentru o proba măsurată de-a lungul planului *ab* este egală cu ~ 85 T. Aceste valori mari a parametrului  $H_{c2}(0)$  obținute în lucrarea dată, depășesc cu mult valoarea limitei pentru paramagneți Pauli determinată ca  $H_p=1,84T_c \sim 26$  T și pot fi atribuite împrăștierii mărite pe impurități, care provin de la ionii de fier din interstiții cu momentul magnetic local puternic.

#### 4.4. Studiul căldurii specifice

Căldura specifică a fost măsurată prin metoda de relaxare utilizând sistemul de măsurări ale proprietăților fizice Quantum Design în intervalul de temperaturi 1,8 - 300 K și câmp magnetic aplicat până la 90 kOe. Câmpul magnetic a fost aplicat paralel și perpendicular axei *c* a probelor.

Măsurătorile căldurii specifice pentru compusul binar Fe<sub>1+y</sub>Te sunt prezentate în Figura 4.21. Aceste date confirmă tranzițiile de fază structurală și magnetică concomitente, care au loc în acești compuși. Astfel, în datele  $C_p(T)$  se manifestă o anomalie pronunțată la temperatura de ~ 67 K. Magnitudinea aceastei anomalii variază nesemnificativ pentru diferite câmpuri aplicate. Măsurătorile căldurii specifice asupra probelor de tip FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> au fost efectuate pe un set de probe cu proprietăți supraconductoare diferite. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice sunt prezentate în Figura 4.22.



Fig. 4.21. Capacitatea termică în dependență de temperatură pentru compusul binar FeTe.

Din aceste dependențe se poate de remarcat faptul că la temperaturi mai mari de 15 K acestea prezintă un comportament similar și aproximativ aceleași valori ale căldurii specifice. Pentru una din probe și anume proba Br N5, care conține impurități de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se atestă o anomalie mică la temperatura de 125 K. Prin scalarea entropiei din această anomalie cu anomalia din căldura specifică la tranziția Verwey măsurată suplimentar în compusul Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a fost estimată concentrația impurităților oxidice din această probă, care constituie circa 0,6 mol %. În insetul din Figura 4.22 este ilustrată căldura specifică în reprezentarea *C/T* în dependență de *T* la temperaturi joase. S-a

demonstrat că probele cu supraconductibilitate *"bulk"* manifestă o anomalie pronunțată la temperatura de ~ 14 K. În probele cu supraconductibilitate slabă nu s-a detectat nici o anomalie în dependența căldurii specifice. Datele prezentate în Figura 4.22 indică faptul că contribuția supraconductibilității la căldura specifică este mică comparativ cu contribuția rețelei cristaline care domină asupra căldurii specifice totale. Prin urmare, estimarea exactă a contribuției rețelei în căldura specifică este extrem de importantă pentru evaluarea căldurii specifice electronice și calculul parametrilor supraconductori.

Dependențele căldurii specifice în reprezentarea *C/T* în funcție de  $T^2$  pentru diferite probe, la temperaturi mai mici decât 5 K, sunt prezentate în Figura 4.23. *"Fit"*-area la datele experimentale în domeniul de temperaturi mai mici de 4,5 K cu formula  $C/T = \gamma + \beta T^2$  a permis estimarea valorii coeficientului Sommerfeld  $\gamma$  atribuite contribuției electronice și a factorului  $\beta$ care caracterizează contribuția rețelei cristaline la căldura specifică în aproximarea Debye simplă.



Fig. 4.22. Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru diferite probe FeSe<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>. Semnul (\*) indică anomalia la tranziția Verwey. Linia întreruptă indică capacitatea rețelei cristaline. Insetul prezintă căldura specifică în regiunea temperaturilor de tranziție la scară mărită.

Pentru probele cu proprietăți nesupraconductoare această metodă oferă estimarea coeficientului  $\gamma$  în stare normală,  $\gamma_n$ , în timp ce pentru probele supraconductoare aceasta este urmată de estimarea coeficientului rezidual  $\gamma_r$ . Valorile calculate pentru acești parametri sunt prezentate în Tabelul 4.5. Pentru probele cu supraconductibilitate "*bulk*", valorile obținute pentru  $\gamma_r$  sunt cuprinse între 0,82 - 0,96 mJ/mol K<sup>2</sup>. Aceste valori sunt mult mai mici decât cele raportate

anterior de alți autori pentru compoziții similare [9,147]. Valorile extrem de mici pentru  $\gamma_r$  confirmă puritatea înaltă a probelor studiate. Pe de altă parte, această valoare indică că volumul fazei care corespunde stării supraconductoare atinge 95-96% și este în acord cu estimarea obținută din datele susceptibilității. Valoarea mare  $\gamma_r = 5,2 \text{ mJ/(mol } \text{K}^2)$  obținută pentru proba notată Br N5 poate fi atribuită contribuției magnetice a impurităților Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> deși datorită caracterului izolator al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> la temperaturi mici nu era de așteptat o careva contribuție în  $\gamma_r$ .



Fig. 4.23. Dependențele de temperatură pentru diferite probe, ale căldurii specifice în reprezentarea C/T în funcție de  $T^2$ .

Tabelul 4.5. Parametrii determinați din măsurătorile căldurii specifice ai probelor FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>

Proba	γr	β	γn	T <sub>c</sub>	$\Delta_0$	$2 \Delta_0/T_c$
	(mJ/molK <sup>2</sup> )	$(10^{-4} \text{J/molK}^4)$	(mJ/molK <sup>2</sup> )	(K)	( <b>K</b> )	
Br N5	5,2	7,5(2)	24(2)	13,8	26,6	3,86
F213	0,82	8,5(1)	25(1)	13,2	28,1	4,26
F216 step 1	0,96	9,4(1)	25 (1)	13,1	25,9	3,95
F216 step 2	19,3	9,0(1)	23 (1)			

Pentru probele cu supraconductibilitatea suprimată s-a obținut valoarea  $\gamma_r = 19,3 \text{ mJ/mol K}^2$ . Este necesar de menționat faptul că, valorile factorului  $\beta$  calculate pentru probele cu parametrii supraconductori mari și pentru probele cu supraconductibilitate redusă sunt aproximativ similare. Acest fapt indică că contribuția supraconductibilității electronice la căldura specifică în intervalul de temperaturi utilizat pentru ,*fit*"-area are doar o influență mică și nu influențează precizia

calculelor și prin urmare, justifică procedura de ,*fit*"-are menționată mai sus și precizia bună a valorilor parametrilor calculați.

Pentru o estimare independentă suplimentară pentru contribuțiile electronice și ale rețelei la căldura specifică a probelor FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> și FeTe<sub>0,4</sub>Se<sub>0,6</sub> s-a utilizat următoarea abordare: Pentru descrierea spectrului de fononi s-a luat în considerație modelul combinat Einstein-Debye. Celula elementară tetragonală FeSe(Te) cu grupa spațială *P4/nmm* conține două unități de formulă, ceea ce generează 12 moduri normale de vibrație. Contribuțiile acestora au fost modelate cu doi termeni Debye  $C_D$  și un termen Einstein  $C_E$  cu distribuții egale ale ponderii spectrale între termenii Debye și Einstein. Această modelare este în acord bun cu rezultatele studiului experimental asupra supraconductorilor de tip Fe<sub>1+x</sub>Se efectuate cu împrăștierea nucleară inelastică [148] și împrăștierea cu neutroni [149].

Valorile temperaturilor Debye și Einstein  $\theta_D$  și  $\theta_E$  includ parametrii pentru *"fit*"-area experimentală a dependenței de temperatură a căldurii specifice mai sus de  $T_c$  descrise prin expresia:

$$C = C_{D1}(\Theta_{D1}) + C_{D2}(\Theta_{D2}) + C_E(\Theta_E) + \gamma_n T$$
(4.5)

"*Fit*"-area parametrilor pentru probele supraconductoare a fost variată până când s-au obținut abaterile minime de la valoarea constantei  $\gamma_n$  într-un interval de temperaturi maxime (până la 200 K). Dependența de temperatură a căldurii specifice a rețelei simulate cu aceste valori optimizate  $\Theta_{D1} = 127$  K,  $\Theta_{D2} = 235$  K și  $\Theta_E = 315$  K este prezentată prin linia întreruptă în Figura 4.22. Prin linia punctată în Figura 4.23 pentru probele cu supraconductibilitatea suprimată este prezentată curba calculată prin scăderea din căldura specifică totală a contribuției stării electronice normale  $\gamma_n T$  (cu  $\gamma_n = 23$  mJ/(mol K<sup>2</sup>).

La temperaturi mai mari de 30 K ambele curbe coincid bine cu abateri mai mici de 2% în intervalul întreg de temperaturi până la 300 K. Această concordanță a datelor justifică suplimentar modelul utilizat pentru simularea contribuției fononice. Este necesar de notat faptul că nici o scalare a contribuției fononice nu a fost necesară pentru probele cu parametrii supraconductori pronunțați și slabi. S-a determinat că valorile estimate pentru coeficientul Sommerfeld în starea normală  $\gamma_n$ variază în intervalul 23 – 26 mJ/(mol K<sup>2</sup>) pentru diferite probe și sunt mult mai mici decât cele raportate în studiile anterioare pentru FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> [145,147,148]. Motivul acestei discrepanțe este legat probabil de estimările diferite ale contribuției rețelei. În câteva studii anterioare asupra sistemului FeSe(Te) pentru a separa căldura electronică și specifică a rețelei a fost utilizată o ,*fit*"are printr-un polinom de putere impară la datele experimentale luate doar mai sus de *T*<sub>c</sub>. Folosind o metodă similară de ,*fit*"-are pentru intervalul de temperaturi 15 – 21 K pentru coeficientul electronic normal s-a obținut valoarea  $\gamma_n = 90$  mJ/(mol K<sup>2</sup>) și pentru factorul  $\beta = 0,3$  mJ/(mol K<sup>4</sup>) care corespund temperaturii Debye  $\Theta_D = 235$  K. Cu toate acestea, se știe că aproximarea Debye simplă funcționează bine doar pentru temperaturi mai mici de  $\Theta_D/50 = 4,7$  K, în acest caz [149], și care este mult mai mică decât intervalul de temperaturi de *"fit"*-are. Prin urmare, constatăm că aceste valori pentru  $\gamma_n$  și  $\Theta_D$ , sunt supraexagerate. Eșecul acestei proceduri de extrapolare a fost demonstrat recent și în cazul pnictizilor supraconductori de tip BaFe(Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [150].

Căldura specifică electronică  $C_{el}$  pentru toate probele a fost determinată prin scăderea contribuției a rețelei din căldura specifică totală. Căldura specifică electronică în reprezentarea  $C_{el}/T$  în dependență de T pentru probe diferite într-un interval de temperatură în vecinătatea temperaturii de tranziție este prezentată în Figura 4.24. S-a stabilit că toate probele cu supraconductibilitate "*bulk*" manifestă o anomalie pronunțată de tip  $\lambda$  în curba  $C_{el}$  la  $T_c$ .



Fig. 4.24. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice în reprezentare C<sub>el</sub>/T pentru probe diferite. Liniile solide reprezintă ,*fit*"-ările care descriu, respectiv, căldura specifică supraconductoare pentru probele supraconductoare ,*bulk*" prin modelul BCS, și anomalia Schottky în proba nesupraconductoare F216 step 2.

Mărimea anomaliei la  $T_c$  corelează cu cantitatea fazei supraconductoare în aceste probe. În proba cu proprietăți supraconductoare suprimate, nu este evidențiată nici o anomalie în curba  $C_{el}$ la  $T_c$ , cu toate acestea în jurul valorii de 10 K se observă un pisc în dependența  $C_{el}$ . S-a găsit ca câmpul magnetic de 90 kOe poate suprima complet supraconductibilitatea filamentară reziduală din această probă, așa cum arată măsurătorile susceptibilității, dar în același timp, el are un efect neglijabil asupra căldurii specifice. Acest fapt sugerează că piscul din curba pentru căldura specifică electronică nu este legat de comportamentul supraconductor. Important de a nota că o parte din această anomalie este de asemenea evidențiată în  $C_{\rm el}$  pentru probele cu supraconductibitate pronunțată ca o aripă la temperaturi mai mari de  $T_{\rm c}$ . Această anomalie reprezintă o caracteristică care reflectă probabil proprietățile intrinseci ale probelor studiate. Apariția acestei anomaliei de tip Schottky sugerează originea electronică, iar independența ei de câmp magnetic indică relația acesteia cu gradul de libertate orbital. De aceea, această anomalie a fost simulată cu modelul simplu al sistemului cu două niveluri. Rezultatele calculelor sunt arătate printr-o linia pronunțată pentru proba cu supraconductibilitate suprimată folosind datele pentru un câmp din 90 kOe.

Dependența de temperatură a căldurii specifice electronice  $C_{el}$  a fost analizată prin modelul  $\alpha$  derivat de la modelul BCS [151,152] cu parametrul intervalului energetic interzis  $\Delta$  dependent de temperatură folosind o abordare similară celei descrise în lucrarea [153] și utilizat pentru analiza căldurii specifice pentru pnictizii de Fe de tip Ba(K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Curbele obținute în urma ,*fit*"-ării sunt prezentate în Figura 4.24 prin linia solidă pentru trei probe cu supraconductibilitatea ,*bulk*". Curbele ,*fit*"-ate descriu rezonabil căldura specifică, cu excepția intervalului de la temperaturi mai mici de 5 K, care poate fi atribuit efectului impurităților reziduale, care provine probabil, de la faza nesupraconductoare hexagonală prezentă în aceste probe volumul căreia corelează cu valoarea  $\gamma_r$ . În Figura 4.25 sunt prezentate datele pentru variația căldurii specifice supraconductoare la aplicarea câmpului magnetic pentru una din probele cu parametri supraconductori pronunțați. Pentru o prezentare mai clară, datele sunt arătate după scăderea a contribuției rețelei din dependențele experimentale ale căldurii specifice.

Aceste dependențe permit o estimare a câmpului critic superior  $H_{c2}$  determinat din datele schimbării căldurii specifice în funcție de temperatură în regiunea de tranziție utilizând criteriul jumătății din scăderea valorii  $C_{el}$ . Dependența respectivă  $H_{c2}=f(H)$  obținută este prezentată în Figura 4.20 prin pătrățele deschise. Acestea arată un comportament mai apropiat de curbele  $H_{c2}$ determinate din schimbarea rezistivității cu aplicarea câmpului magnetic aplicat de-a lungul planului *ab* decât pentru câmpul aplicat paralel cu axa *c*. Calculele prin formula WHH [146] arată valoarea  $H_{c2}(0) \sim 1300$  kOe care este de 2,5 ori mai mare decât cea obținută din rezultatele rezistivității. Rezultate similare au fost prezentate pentru pnictizii Ba(K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> unde s-a determinat că valoarea  $H_{c2}(0)$  determinată din căldura specifică este cu un factor de 2 mai mare decât cea determinată din măsurătorile rezistivității, aceasta fiind atribuită efectului flux-flow [154].



Fig. 4.25. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice la diferite câmpuri magnetice aplicate pentru proba cu supraconductibilitate *"bulk"* notată F213. Săgeata arată direcția de creștere a câmpului.

#### 4.5. Concluzii la capitolul 4

Monocristalele de tip FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> cu diferite substituții x ( $0 \le x \le 0.5$ ; x = 1) au fost obținute prin aplicarea metodei de creștere Bridgman și din flux. Prin studiile difracției cu raze X și analiza Reitveld au fost determinați parametrii structurali principali. Prin analiza dispersiei razelor X după lungime de undă au fost determinată compoziția acestor compuși. În urma cercetărilor efectuate sa stabilit existența ordonării antiferomagnetice de tip SDW în compușii cu stoichiometrici FeTe, FeTe<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub>, și FeTe<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>. Pentru probele FeTe<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> s-a stabilit starea ,*spin-glass-like*". În ceea ce privește compusul FeTe<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7</sub>, datele măsurătorilor magnetice au demonstrat posibila coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare. Aceasta presupune existența supraconductibilității filamentare în aceste materiale. Residuurile fazei supraconductoare fiind sugerate de anomalia depistată în dependența susceptibilității  $\chi(T)$  în câmpuri mici.

Studiile proprietăților structurale, magnetice și electronice ale probelor  $FeTe_{1-x}Se_x$  reflectă un șir de proprietăți importante:

 Condițiile de preparare ale probelor influențează semnificativ asupra proprietăților fizice ale lor. Puritatea materialelor inițiale, cât și efectuarea lucrărilor de amestec a compușilor în medii diferite sunt factorii principali în obținerea probelor de puritate înaltă.

- Măsurătorile histerezisului magnetic au evidențiat valori înalte ale densității curentului critic j<sub>c</sub> pentru probele supraconductoare FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> care sunt atribuite neomogenităților intrinsece datorate dezordonării la pozițiile cationice și anionice. Probele cu impurități arată o valoare mai mare a curentului critic, decât probele fără impurități datorită centrelor de "*pining*" formate de impurități. Valoarea de 2,3×10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup> pentru curentul critic caracteristică compusului FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> și indică capacitatea mare de transport al curentului a acestor materiale. Acest rezultat are o valoare importantă pentru posibile aplicații în energetică.
- Măsurătorile căldurii specifice evidențiază o valoare extrem de mică a coeficientului Sommerfeld rezidual pentru probele FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> ceea ce indică un aport mare a fazei supraconductoare (până la 97 %) și demonstrează calitatea înaltă a probelor preparate.

# 5. STRUCTURA, MAGNETISMUL ȘI CORELAȚIILE ELECTRONICE ÎN SISTEMUL Rb0,8Fe1,6Se2-zSz

# 5.1. Obținerea compușilor și analiza compoziției

Regimurile și condițiile de preparare pentru creșterea monocristalelor din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu variația substituției anionice *z*, prin metoda convențională Bridgman au fost similare ca și pentru sistemul fără substituții  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$  [5]. Ca materiale inițiale s-au folosit compuși binari policristalini FeSe și FeS sintetizați preliminar din elemente cu puritate înaltă (Fe-99,99%, Se-99,999%), și S-99,999%) și Rb metalic (99,75%)). Amestecul materialelor inițiale a fost efectuat în camera cu argon cu conținut rezidual de oxigen și de apă mai mic de 1 ppm. Materialele inițiale au fost plasate în fiole duble, vidate până la 10<sup>-3</sup> mbar și apoi închise. Fiolele au fost încălzite până la temperatura de 1070 °C și menținute timp de 5 ore la aceasta temperatură. Apoi, fiolele au fost supuse procesului de străpungere în jos pe verticală în gradientul de temperatură de 300 °C cu rata de 3 mm/h. Compoziția amestecului inițial pentru diferite serii de cristale cu nivelul diferit de substituții este prezentată în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Amestecul inițial și compoziția finală a probelor selectate din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-</sub>

Denumirea probei	Substituți	Amestecul inițial	Concentrația elementelor				
prober	u 2		Rb	Fe	Se	S	
			(1-x)	(2-y)	(2-z)	( <i>z</i> )	
BR16	0	0,8Rb+2FeSe	0,748(27)	1,593(16)	2,000(19)	-	
BR16_05	0	0,8Rb+2FeSe	0,736(40)	1,611(14)	2,000(30)	-	
BR28	0	0,8Rb+2FeSe	0,786(39)	1,612(22)	2,000(28)	-	
BR100	0,1	0,8Rb+2FeSe+0,1 FeS	0,750(33)	1,596(13)	1,905(22)	0,095(2)	
BR99	0,25	0,8Rb+1,75FeSe+ 0,25FeS	0,739(26)	1,592(16)	1,752(22)	0,248(7)	
BR96_le	0,5	0,8Rb+1,5FeSe+0, 5FeS	0,734(25)	1,597(27)	1,511(20)	0,489(13)	
BR96_1	0,5	0,8Rb+1,5FeSe+0, 5FeS	0,734(24)	1,603(26)	1,507(20)	0,493(13)	
BR80	1,0	0,8Rb+FeSe+FeS	0,765(23)	1,605(19)	1,017(20)	0,983(18)	
BR87	1,0	0,8Rb+FeSe+FeS	0,764(27)	1,595(16)	0,998(21)	1,002(16)	
BR82	1,1	0,8Rb+0,9FeSe+ 1,1FeS	0,844(32)	1,585(20)	0,922(23)	1,079(24)	
BR101_1	1,4	0,8Rb+0,6FeSe+ 1,4FeS	0,802(15)	1,620(14)	0,634(25)	1,366(16)	
BR101_Ro1	1,4	0,8Rb+0,6FeSe+ 1,4FeS	0,791(36)	1,610(17)	0,650(23)	1,350(8)	
BR102_1	1,7	0,8Rb+0,3FeSe+ 1,7FeS	0,822(21)	1,585(18)	0,312(16)	1,688(15)	
BR97_optic	2,0	0,8Rb+2FeS	0,787(16)	1,595(11)	-	2,000(12)	
BR97_1	2,0	0,8Rb+2FeS	0,735(16)	1,611(17)	-	2,000(24)	

 $_z$ S<sub>z</sub> determinate din analiza WDS

Concentrația elementelor în probele studiate a fost determinată pe probe despicate utilizând analizatorul Cameca SX50. Datele EPMA sunt prezentate în Tabelul 5.1. Acestea prezintă valorile medii ale măsurătorilor înregistrate pe multiple puncte (de la 10 până la 20) de dimensiunile 80 × 60  $\mu$ m<sup>2</sup>. Erorile în determinarea concentrației absolute a elementelor au fost mai mici de 1,5 % pentru Fe, 2 % pentru Se și S, și 5 % pentru Rb. Concentrațiile pentru Rb și Fe au fost calculate normalizând suma concentrațiilor Se+S la unitatea de formulă. Analizele EPMA nu au detectat devieri esențiale în raportul S /Se de la stoichiometria inițială pentru toate probele studiate. Concentrații cu vacanțele de Fe care corespund stoichiometriei 245. Este necesar de notat faptul că devierea de la stoichiometria 245 în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> este mult mai mică decât în sistemul K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> unde au fost raportate variații semnificative ale conținutului de Fe de la 1,44 până la 1,72 odată cu creșterea substituției de la *z* = 0 până la *z* = 2 [107].

O constatare importantă se referă la microstructura probelor studiate. Așa cum a fost raportat anterior pentru probele fără substituții (z=0), la microscopul optic ușor se disting două faze diferite cu *"stripe*"-uri metalice de mărimi de micrometri, încorporate în faza 245 AFM [155] așa cum este prezentat în Figura 5.1. În condiții de rezoluție înaltă s-a determinat compoziția acestor *"stripe*"-uri, care corespunde Rb<sub>0,705(25)</sub>Fe<sub>2,017(10)</sub>Se<sub>2</sub>. Astfel, a fost determinat că conținutul de Fe din *"stripe*"-uri corespunde fazei 122 cu deficiență de Rb. Acest rezultat corelează bine cu cele obținute prin alte metode.





Fig. 5.1. Imaginea optică a suprafeței cristalelor cu diferite substituții (a) z = 0 (proba notată BR28), (b) z = 0 (proba BR16), (c) z = 0,1 (BR100), (d) z = 1,4 (BR101). Toate imaginile sunt luate cu aceeași magnificare (×600).

Este necesar de a nota însă că în urma cercetărilor efectuate s-a obținut un raport Rb/Fe mult mai mare (0,7/2) pentru *"stripe*"-uri comparativ cu datele studiului difracției cu neutroni (0,6/2,2) [105] și rezonanța magnetică nucleară (0,3/2) [99]. În timp ce analiza WDS este o metodă absolută și exactă de determinare a compoziției, considerăm că rezultatele noastre sunt mult mai fiabile decât cele menționate.

S-a observat că chiar pentru probele cu cea mai mică substituție z = 0,1, nu a fost posibil de a detecta careva structură de tip *"stripe*" în domeniul micrometric (Figura 5.1(c)). În același timp, prezența fazelor AFM și nemagnetice metalice a fost detectată în toate probele prin experimentele Mössbauer [156] indicând că separarea fazelor în cristalele cu substituții anionice este realizată pe scara submicrometrică.

#### 5.2. Studiul structural al compușilor

Analiza structurii cu raze X a probelor monocristaline din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  a depistat pentru toate substituțiile, prezența celulei tetragonale cu parametrii rețelei  $a(b) \sim 19$  Å,  $c \sim 14$  Å. În Figura 5.2(a) este prezentată rețeaua reciprocă pentru unul din cristalele cu substituția z = 1,0. Rezolvarea inițială a structurii cristaline a fost realizată în cadrul grupei spațiale I4/m cu suprastructura  $5 \times 5 \times 1$ . Detaliile și datele *"fit*"-ării structurale pentru trei compoziții selectate (cu z = 0; z = 1 și z = 2) sunt date în Tabelul 5.2. În grupa spațială I4/m sunt șapte poziții diferite ale ionilor de Fe; patru din ele sunt complet ocupate (Fe3, Fe4, Fe5, Fe6) și două (Fe2, Fe7) sunt parțial ocupate, și o poziție (Fe1) este vacantă (Figura 5.3).




Fig. 5.2.(a). Rețeaua reciprocă pentru cristalul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> cu z = 1 pentru celula 5×5×1.

Fig. 5.2.(b). Rețeaua reciprocă pentru cristalul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu z = 1 pentru celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .

Tabelul 5.2 (a). Datele structurale și detaliile *"fit"*-ării structurale pentru probele cu substituțiile z = 0, 1,și 2 în cadrul grupei spațiale *I*4/*m* pentru celula 5×5×1.

Sunstituția z	0	1	2
Masa molară	314,66	254,38	218,59
<i>a =b</i> (Å)	19,6765(8)	19,2864(6)	18,9348(8)
<i>c</i> (Å)	14,5847(15)	14,3516(7)	14,0386(10)
Volumul (Å <sup>3</sup> )	5646,7(7)	5338,3(4)	5033,2(6)
Reflecțiile colectate	45872 / 2730	52362/3352	36487/2437
/unice	$R_{int} = 0.2419$	$R_{int} = 0,1757$	$R_{int} = 0,1457$
GooF	1,007	1,002	1,022
$R_1$ ,	0,0594,	0,0863	0,0794
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,1418	0,1673	0,1634

Tabelul 5.2 (b). Coordonatele atomice (x,y,z) și factorul de ocupare a poziției (sof) pentru ionii de Fe în cadrul grupei spațiale *I*4/*m* pentru celula 5×5×1 pentru probele cu substituția z = 0; 1; 2.

	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5	Fe6	Fe7	Substituția
x	0,5	0,206(2)	0,5023(2)	0,3031(2)	0,4979(3)	0,4023(3)	0,3965(2)	z = 0
у	0	0,111(1)	0,4026(2)	0,1969(2)	0,2039(2)	0,1017(2)	0,2974(2)	
z	0,75	0,748(1)	0,7538(3)	0,7488(5)	0,7473(2)	0,7480(6)	0,7479(4)	
sof	0	0,104(2)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,896(2)	
x	0,5	0,2021(2)	0,4999(1)	0,3033(1)	0,4999(1)	0,4021(1)	0,3945(2)	z = 1
у	0	0,1051(2)	0,4016(1)	0,1969(1)	0,2046(1)	0,0981(1)	0,2987(2)	
z	0,75	0,7488(3)	0,75391(1)	0,7504(1)	0,7465(1)	0,7504(2)	0,7488(3)	
sof	0	0,504(2)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,496(2)	
x	0,5	0,2007(2)	0,4996(1)	0,3034(1)	0,4997(1)	0,4024(1)	0,3938(2)	z = 2
у	0	0,1058(2)	0,4000(1)	0,1970(1)	0,2056(1)	0,972(1)	0,3002(2)	
z	0,75	0,7513(2)	0,7539(1)	0,7503(1)	0,7460(1)	0,7499(2)	0,7513(2)	
sof	0	0,542(2)	1,0	1,0	1,0	1,0	0,458(2)	]

În cadrul acestui model este posibil de considerat poziția pentru Fe1 complet vacantă în contrast cu poziția Fe1 "parțial ocupată" în celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ . Datele și detaliile "*fit*"-ării structurale pentru toate substituțiile efectuate în cadrul celulei  $5 \times 5 \times 1$  sunt prezentate în Tabelul 5.2.



Fig. 5.3. Structura cristalină pentru  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  descrisă în grupa spațială *I*4/*m* în cadrul celulei 5×5×1.

Este necesar de menționat faptul că *"fit*"-area structurală în cadrul celulei  $5 \times 5 \times 1$  a fost raportată anterior de Zavalij *et al.* [80] pentru cristalele K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> și Cs<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. Analiza structurală inițială ale acestora a fost realizată în cadrul grupei spațiale *I*4/*mmm*. În această grupă sunt șase poziții diferite ale ionilor de Fe; patru sunt complet ocupate și una este vacantă, în timp ce ultima este parțial ocupată aproximativ cu 40 la sută. Oricum, acești autori au notat incompatibilitatea grupei spațiale *I*4/*mmm* cu datele experimentale ale studiului difracției cu neutroni [157], și de aceea datele structurale au fost interpretate în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  cu *a*,(*b*)~8,7 Å cu doar două poziții diferite pentru ionii de Fe.

Este necesar de notat faptul că soluția structurală în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  descrie o structură mediată puternic a probelor noastre Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. Aceasta neglijează aproximativ 30 la sută din intensitățile experimentale observate cu reflecțiile complet regulare. Aceasta se poate

concluziona din compararea rețelelor reciproce reprezentate în Figura 5.2 pentru celulele  $5 \times 5 \times 1$ și  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .

În Figura 5.4 este prezentată variația parametrilor rețelei cristaline *a* și *c* cu substituția *z*. Ambii parametri arată o descreștere lineară care are loc odată cu creșterea conținutului de sulf în conformitate cu legea Vegard indicând formarea soluției solide continuu în sistem. Acest fapt, împreună cu absența unei schimbări suplimentare în simetria rețelei indică substituția statistică ale ionilor de Se cu ionii de S în pozițiile anionice.



Fig. 5.4. Variația parametrilor rețelei a și c cu substituția în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Pe lângă modelul structural inițial, *"fit*"-area structurală pentru toate probele a fost de asemenea efectuată în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ , în grupa spațială *I4/m*. Aceasta permite o comparație directă a datelor structurale pentru sistemul nostru Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> cu datele raportate pentru sistemul K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> [107]. Datele respective sunt indicate în Tabelul 5.3.

În celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ , toate elementele constituente posedă două poziții cristalografice diferite cu diferiți factori de ocupare pentru ionii de Fe și Rb (Figura 5.5). Ocuparea pentru ionul Fe2 în poziția generală (*x*, *y*, *z*) este în apropiere de 0,93, în timp ce pentru ionul Fe1 în poziția specială (0,5; 0; 0,25) ea constituie circa 30 la sută. Ocuparea ambelor poziții de Fe în Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> manifestă schimbări nesemnificative în funcție de substituție (Figura 5.9). Pozițiile ionilor de Rb sunt de asemenea, parțial ocupate. Ocuparea pozițiilor ionilor de Rb (Tabelul 5.4) arată schimbări nemonotone cu substituția, care probabil trebuie atribuite variației concentrației de Rb în probe, fiind cea mai înaltă pentru probele cu substituțiile *z* = 1,1 (Tabelul 5.1). Motivul acestei variații a concentrației de Rb nu este clar și necesită studii suplimentare.

Substit. z	0	0,1	0,5	1,0	1,1	1,2	1,4	1,7	2
Compozi ția după analiza cu razeX	Rb <sub>0,80</sub> Fe <sub>1,61</sub> Se <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} Rb_{0,77} \\ Fe_{1,6} \\ S_{0,15} \\ Se_{1,85} \end{array}$	$\begin{array}{c} Rb_{0,77} \\ Fe_{1,60} \\ S_{0,54} \\ Se_{1,46} \end{array}$	Rb <sub>0,76</sub> Fe <sub>1,60</sub> S Se	$\begin{array}{c} Rb_{0,87} \\ Fe_{1,63} \\ S_{1,1} \\ Se_{0,9} \end{array}$	$\begin{array}{c} Rb_{0,76} \\ Fe_{1,60} \\ S_{1,16} \\ Se_{0,84} \end{array}$	$\begin{array}{c} Rb_{0,80} \\ Fe_{1,61} \\ S_{1,51} \\ Se_{0,49} \end{array}$	$\begin{array}{c} Rb_{0,77} \\ Fe_{1,6} \\ S_{1,69} \\ Se_{0,31} \end{array}$	$\begin{array}{c} Rb_{0,78} \\ Fe_{1,59} \\ S_2 \end{array}$
Masa molară	315,65	306,13	287,81	264,95	271,89	257,54	245,15	233,4 2	219,5 8
a (Å) c (Å)	8,805(1 ) 14,588( 1)	8,754(1) 14,579( 1)	8,706(1) 14,480( 1)	8,623(1) 14,352( 1)	8,624(1 ) 14,304( 1)	8,608(1) 14,310( 1)	8,545(1 ) 14,235( 1)	8,535( 1) 14,15 3(1)	8,462( 1) 14,04 5(2)
Volumul (Å <sup>3</sup> )	1131,0 8(19)	1117,20 (12)	1097,57 (10)	1067,08 (10)	1063,8 2(11)	1060,29 (13)	1039,3 1(15)	1031, 01(11)	1005, 8(2)
$\begin{array}{c} Z, \ \rho_{calcd} \\ (g \ cm^{-3)} \end{array}$	10; 4,634	10; 4,550	10; 4,354	10; 4,123	10; 4,244	10; 4,033	10; 3,917	10; 3,760	10; 3,625
μ (mm <sup>-1</sup> )	29,579	28,496	25,964	22,833	23,541	21,701	19,752	18,00 9	15,94 5
Mărime a cristalelo r (mm)	0,20 × 0,15 × 0,01	0,30 × 0,20 × 0,02	0,35 × 0,30 × 0,02	0,30 × 0,20 × 0,02	$0,15 \times 0,10 \times 0,02$	0,30 × 0,12 × 0,04	0,30 × 0,30 × 0,03	0,25 × 0,20 × 0,20	$0,35 \times 0,25 \times 0,02$
Domen. θ select. (°)	3,272 - 28,971	3,291 – 25,956	3,309 – 25,923	3,341 – 24,993	2,848 – 24,974	3,347 – 24,999	3,372 – 24,974	3,376 - 27,48 1	3,405 - 25,99 5
Reflecții colectate / unice	$\frac{11441}{779} \\ R_{int} = \\ 0,1363 \\ \end{array}$	6985 / 571 R <sub>int</sub> = 0,1527	7329 / 561 R <sub>int</sub> = 0,1118	8241 / 495 R <sub>int</sub> = 0,0828	$7166 / 493 R_{int} = 0,0674$	6634/48 9 Rint = 0,0830	8036 / 478 R <sub>int</sub> = 0,0957	$\begin{array}{c} 9284 \ / \\ 617 \\ R_{int} = \\ 0,068 \\ 1 \end{array}$	7574 / 520 $R_{int} = 0,085$ 9
Date / restraint s / paramet ers	779 / 6 / 36	571/0/ 38	561/0/ 38	495/0/ 38	493 / 0 / 34	489/0/3 8	478 / 0 / 35	617 / 0 / 38	520 / 0 / 36
GooF	1,005	1,000	1,002	1,002	1,000	1,008	1,005	1,004	1,004
$\begin{bmatrix} R_1, wR_2 \\ [I > 2\sigma(I)] \end{bmatrix}$	0,0633, 0,1946	0,0635, 0,1688	0,0573, 0,1985	0,0458, 0,147	0,0564, 0,1903	0,0453, 0,1198	0,0671, 0,2149	0,049 9, 0,150 6	0,048 8, 0,149 6
$R_1, wR_2$	0,0986, 0,2221	0,0919, 0,1887	0,0756, 0,2172	0,0585, 0,1523	0,0742, 0,2079	0,0693, 0,1323	0,0848, 0,2387	0,073 9; 0,16 59	0,064 9, 0,163 7

Tabelul 5.3. Datele structurale pentru Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> și detaliile ,,*fit*"-ării structurii probelor în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$  în grupa spațială *I*4/*m*.

Subs		0,0	0,1	0,5	1,0	1,1	1,4	1,7	2,0
tituți									
a z									
Ato	Poziții			ocu	parea poziț	iilor atomic	e		
m									
Fe1	4d	0,246	0,302(8)	0,303(9)	0,304(1	0,2962	0,323	0,299	0,277
		(13)			3)	(15)	(18)	(8)	(10)
Fe2	16i	0,943	0,925(7)	0,924(8)	0,922(1	0,942	0,925	0,924	0,917
		(11)			4)	(14)	(18)	(9)	(10)
Se1	4e	1	0,920(9)	0,731(9)	0,496(1	0,446	0,249	0,152	
					0)	(13)	(13)	(8)	
<b>S1</b>	4e		0,080(9)	0,269(9)	0,504(1	0,554	0,751	0,848	1
					0)	(13)	(13)	(8)	
Se2	16i	1	0,924(8)	0,732(8)	0,501(8	0,451	0,239	0,155	
					)	(10)	(11)	(6)	
S2	16i		0,076(8)	0,268(8)	0,499	0,549	0,761	0,845	1
					(8)	(10)	(11)	(6)	
Rb1	2b	0,856	0,822(9)	0,828(7)	0,814(1	0,931	0,895	0,820	0,817
		(11)			0)	(11)	(15)	(9)	(12)
Rb2	8h	0,781(9)	0,761(9)	0,756(7)	0,742	0,860(8)	0,776	0,754	0,761
					(10)		(13)	(7)	(10)

Tabelul 5.4. Ocuparea pozițiilor ionilor de Fe, Rb, Se și S în celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ .







Fig. 5.5(b). Reprezentarea schematică pentru diferite tetraedre Fe: Fe2 cu trei vecini Se2(S2) și unul Se1(S1); Fe1 cu patru vecini echivalenți Se2(S2).

7	0	0.1	0.5	1.0	1.1	1.4	1.7	2
E I C	$\frac{3}{2488(1)}$	2 476(	2469(1)	2,439(1)	2.441(2)	2,411(2)	2,409(1)	$\frac{2}{2}$ 383(2)
re1-5	2,400(1)	(2, +70)	2,407(1)	2,437(1)	2,771(2)	2,711(2)	2,407(1)	2,303(2)
e2(52)	2.40.5(2)	1)	0.475(0)	0.440(1)	0.445(0)	2.412(2)	2.40.6(2)	
Fe2–S	2,496(2)	2,486(	2,475(2)	2,449(1)	2,445(2)	2,413(2)	2,406(2)	2,366(2)
e1(S1)		2)						
Fe2–S	2,447(1)	2,437(	2,421(1)	2,388(1)	2,390(2)	2,357(2)	2,345(1)	2,306(2)
e2(S2)	2,448(1)	1)	2,428(1)	2,395(1)	2,391(2)	2,358(2)	2,349(1)	2,309(2)
•=(8=)	2,458(1)	2,442(	2,430(1)	2,404(1)	2,407(2)	2,375(2)	2,365(1)	2,319(2)
		1)						
		2,446(						
		1						
Fe1.	2.778(1)	2 758(	2,736(1)	2 699(1)	2 697(1)	2 668(1)	2 660(1)	2 630(1)
Fe?	2,770(1)	1)	2,730(1)	2,055(1)	2,097(1)	2,000(1)	2,000(1)	2,050(1)
Fo2	2.731(1)	2724(	2.718(1)	2.704(1)	2.706(1)	2 680(1)	2 680(1)	2.674(1)
FC2-	2,731(1) 2,008(2)	2,724(	2,710(1) 2,962(2)	2,704(1)	2,700(1)	2,009(1)	2,009(1) 2,902(1)	2,074(1)
r ez	2,908(2)	$\frac{1}{2}$ 991(	2,803(2)	2,032(1)	2,035(2)	2,001(2)	2,003(1)	2,778(2)
		2,001(						
G - 2	110.25/	<i>2)</i>	110 50(2)	110 29(2)	110 24(4)	110.05/5	100 79(2)	110.20/
Se2-	110,35(	110,59	110,56(3)	110,38(3)	110,34(4)	110,05(5)	109,78(3)	110,30(
Fel-	3)	(3)	107,32(6)	107,66(6)	107,74(8)	108,32(1	108,85(6)	10)
Se2	107,73(	107,26				1)		109,06(
	6)	(5)						5)
Se2-	107,29(	107,56	107,56(7)	107,69(5)	107,57(6)	107,41(7)	107,04(5)	106,23(
Fe2-	5)	(7)	107,77(5)	107,74(7)	107,64(9)	108,24(1	108,56(7)	7)
Se2	107,98(	107,78	113,32(5)	113,74(5)	113,91(7)	1)	114,18(6)	109,68(
	7)	(5)				113,83(8)		10)
	112,75(	112,97						114,49(
	5)	(5)						8)
Se2-	103,03(	103,01	103,07(6)	103,45(7)	103,64(9)	104,31(1	104,61(7)	105,79(
Fe2-	6)	(6)	112,37(4)	111,80(4)	111,72(6)	1)	110,84(5)	11)
Se1	112,80(	112,66	112,71(4)	112,37(4)	112,32(6)	111,20(7)	111,51(4)	110,00(
	5)	(5)	, , , ,	, , , ,	, , , ,	111,78(7)	, , , ,	6)
	112.81(	112.81						110.47(
	4)	(5)						6)
Devier	1 581	1 571	1 559	1 530	1 522	1 486	1 474	1 421
ea S1	1,001	1,071	1,007	1,000	1,0 = =	1,.00	-,.,.	-,
de la								
nlan								
Fo?								
Fc2 Fo2								
Fc2								
rez								
re2	1.460	1.462	1 452	1 422	1 422	1 405	1 205	1.254
Devier	1,400	1,402	1,433	1,433	1,433	1,405	1,393	1,334
ea S2								
de la								
plan.								
Fe2								
Fe2								
Fe2								
Fe1								

Tabelul 5.5. Distanțele ionice (Å) și unghiurile (°) pentru  $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-z}S_z$  în celula  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ 

Mediul local al tetraedrului format de ionul Fe2 constă din trei ioni vecini echivalenți cei mai apropiați Se2(S2) și un ion Se1(S1), în timp ce mediul local al ionului Fe1 constă din patru ioni echivalenți Se2(S2), cum este prezentat în Figura 5.4.(b). Patru ioni Fe2 formează clusteri cu distanțele cea mai mică *"intra-cluster"* Fe2-Fe2 și cea mai mare *"inter-cluster"* Fe2-Fe2.

Menționăm că variația distanțelor Fe-Fe observată cu creșterea substituției este într-un acord bun cu cea raportată pentru sistemul similar  $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  [107]. Este necesar de remarcat faptul că raportul distanței Fe1-Fe2 la distanța *"inter-cluster*" Fe2-Fe2; cât și raportul dintre distanța *"intra-cluster*" Fe2-Fe2 la distanța *"inter-cluster*" Fe2-Fe2 manifestă o tendință opusă cu creșterea substituției (Figura 5.7(b)).







Fig. 5.7. Variația cu substituția: (a) a distanțelor ,*,inter-cluster*" Fe2-Fe2, distanțelor ,*,intra-cluster*" Fe2-Fe2, și distanțelor Fe1-Fe2; (b) a raportului distanțelor Fe1-Fe2 la cele ,*,inter-cluster*" Fe2-Fe2, ,*,*intra-cluster" Fe2-Fe2 la ,*,inter-cluster*" Fe2-Fe2.

În Figura 5.8(a-c) este prezentată variația unghiurilor pentru tetraedrele Fe1 și Fe2 cu creșterea substituției. În tetraedrul Fe1 cele patru unghiuri mari  $\alpha_1$  și două unghiuri mici  $\alpha_2$  manifestă o tendință de apropiere de unghiul ideal 109°47′ odată cu creșterea substituției până la z = 2,0 (Figura 5.8(a)).



Fig. 5.8. Variația cu substituția: (a) a unghiurilor din tetraedrul Fe1: două unghiuri α1 și patru unghiuri α2; (b-c) a unghiurilor din tetraedrul Fe2 a unghiurilor de la α3 la α8. Liniile verticale întrerupte separă probele supraconductoare de la cele nesupraconductoare.



Fig. 5.9. Variația cu substituția: (a) a factorului
de ocupare a pozițiilor de pentru ionii Fe1 și Fe;
(b) a distanței anionice Ch (Se,S) de la planul
Fe2-Fe1 și Ch de la planul Fe2-Fe2.

O tendință similară este găsită și pentru patru unghiuri  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  și  $\alpha_6$  în tetraedrul Fe2, în timp ce celelalte unghiuri  $\alpha_7$  și  $\alpha_8$  a acestui tetraedru se micșorează, și respectiv, cresc cu creșterea substituției. Analiza regularității tetraedrelor de Fe, prin compararea sumei unghiurilor la nodurile Ch1 și Ch2 arată că cu creșterea substituției de la z = 0 la z = 2, tetraedrul Fe2 devine mult mai regular indicând scăderea distorsiunilor rețelei. Acest fapt este în contrast direct cu cel raportat

pentru sistemul K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>, în care a fost observată creșterea distorsiunilor care are loc odată cu substituția, și s-a sugerat că aceast fapt contribue la suprimarea stării SC [107].

Pentru găsirea unei posibile optimizări ai parametrilor structurali, a fost analizată variația distanței anionice în funcție de substituție. S-a găsit că atât distanța anionică Ch1 de la planul Fe2 cât și cea Ch2 de la planul Fe1-Fe2 manifestă o continuă scădere cu creșterea substituției după cum este prezentat în Figura 5.9. Acest comportament, deasemenea, este în contrast direct cu cel raportat pentru sistemul K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> [107].

#### 5.3. Calorimetria de scanare diferențială

În Figura 5.10(a-h) este prezentat semnalul DSC care corespunde diferenței de căldură necesară pentru majorarea temperaturii probei în raport cu proba de referință. Pentru proba fără substituție (z = 0), cu creșterea temperaturii de la 300 K până la 600 K au fost înregistrate trei anomalii clare. Pozițiile de temperatură ale acestor anomalii s-au dovedit a fi aproximativ aceleași ca și cele raportate pentru monocristalele Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> studiate prin metoda DSC în lucrările [80,105]. Studiile difracției cu neutroni care au fost efectuate și descrise în lucrarea [80] au permis atribuirea anomaliei depistate la cea mai mare temperatură  $T_s$  la tranziția structurală a fazei dominante 245 de la starea cu vacanțele ionilor de fier dezordonate la starea cu ordonarea vacanțelor. A doua anomalie la temperatura  $T_N$  a fost atribuită tranziției fazei dominante 245 în starea antiferomagnetică (AFM). Anomalia atestată la cele mai mici temperaturi la  $T_p$  a fost atribuită temperaturii de separare a fazelor, unde faza 122 cu deficit de Rb segregează din faza 245 [105].

Pentru probele cu substituții, intensitatea anomaliei la  $T_N$  este cea mai mică comparativ cu celelalte două anomalii. S-a găsit că intensitățile anomaliilor structurale arată variații semnificative care au loc odată cu creșterea substituției. În Figura 5.11 sunt prezentate variațiile temperaturilor transformărilor structurale și magnetice în funcție de concentrația substituției obținute din datele DSC la încălzire.

Tranzițiile structurale arată schimbări nemonotone cu substituția și scădere neesențială a temperaturilor  $T_s$  și  $T_p$  în intervalul 0 < z < 1,2 urmată de creșterea semnificativă a valorilor lor pentru z > 1,3. În același timp,  $T_N$  se schimbă în mod monoton scăzând de la 518 K (pentru z = 0) la 470 K (pentru z = 2). Este necesar de notat faptul că în timp ce  $T_s$  este bine separată de  $T_p$  și  $T_N$  pentru întreg intervalul de substituții, valorile pentru  $T_p$  și  $T_N$  în intervalul 1,1 < z < 1,4 devin apropiate una de alta, ceea ce face dificilă distingerea anomaliei la  $T_p$ .



Fig. 5.10. Dependența de temperatură a semnalului DSC pentru probele cu substituție variabilă din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. Curbele roșii arată rezultatele obținute la încălzire, cele albastre – la răcire. Liniile verticale întrerupte indică transformările de fază la încălzire.

De aceea, pentru a confirma suplimentar originea anomaliilor la  $T_N$  și  $T_p$ , a fost efectuat studiul susceptibilității probelor în domeniul de temperaturi ridicate cuprinse între 300-600 K. Datele respective sunt prezentate în Figura 5.12. Toate trei anomalii depistate în curbele DSC au fost evidențiate și în dependențele susceptibilității de temperatură. În rezultat a fost obținută o corelare

foarte bună a temperaturilor anomaliilor la  $T_s$ ,  $T_p$  și  $T_N$  în datele DSC și datele susceptibilității. Astfel, a devenit posibilă compararea comportamentului de histerezis al acestor anomalii pentru obținerea unei asocieri cu transformările structurale și magnetice.



Fig. 5.11. Dependențele temperaturilor tranzițiilor structurale la  $T_s$ ,  $T_p$  și a tranziției magnetice la  $T_N$  de substituție z pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.





Fig. 5.12. Dependența de temperatură (în intervalul 400-600 K) pentru probele cu substituție variabilă din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ : (*a*) a semnalului DSC; (*b*) a susceptibilității  $\chi$ ; (*c*) a inversului susceptibilității  $1/\chi$ .

## 5.4. Proprietățile magnetice ale materialelor

Proprietățile magnetice au fost cercetate folosind magnetometrul SQUID (MPMS-5, Quantum Design) în intervalul de temperaturi cuprinse între 1,8 K și 400 K și în câmp magnetic extern până la 50 kOe.

Dependențele susceptibilității magnetice,  $\chi_{\parallel}$ , în funcție de temperatură pentru monocristalele cu proprietăți supraconductoare și nesupraconductoare cu diferite substituții sunt prezentate în Figura 5.13(a) și respectiv în Figura 5.13(b).



Fig. 5.13. Dependența de temperatură ale susceptibilității χ<sub>||</sub> pentru probele supraconductoare (a)
și nesupraconductoare (b) din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> măsurate în câmp de 10 kOe aplicat de-a lungul axei c. Săgeata indică temperatura de tranziție SC pentru proba cu z = 1,1. În (b) susceptibilitatea χ<sub>⊥</sub> măsurată în configurația câmpului magnetic aplicat perpendicular la axa c este prezentată pentru proba cu z = 2.

Măsurătorile au fost efectuate în câmp magnetic H = 10 kOe aplicat paralel axei c. Pentru probele cu substituții, susceptibilitatea,  $\chi_{\parallel}$ , arată o creștere neliniară cu temperatura similar probelor Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> [5]. Cu creșterea substituției *z* până la 1,2 susceptibilitatea arată o creștere nesemnificativă doar mai sus de tranziția în stare SC. Pentru probele cu proprietăți nesupraconductoare cu  $z \ge 1,3$ , susceptibilitatea arată o dependență de temperatură asemănătoare cu cea pentru probele cu  $z \le 1,2$  mai sus de tranziția SC. În Figura 5.13 (b) este prezentată dependența susceptibilității  $\chi_{\perp}$  în funcție de temperatură pentru probele cu substituție z = 2măsurate în câmpul magnetic aplicat perpendicular axei *c*. S-a stabilit că pentru temperaturi mai mici de 50 K, susceptibilitatea  $\chi_{\perp}$  are o valoare mult mai mare și arată doar o mică schimbare cu temperatura. Un comportament similar al susceptibilității  $\chi_{\perp}$  cu temperatura a fost stabilit pentru toate probele cu substituții. Astfel de comportament al susceptibilităților  $\chi_{\perp}$  și  $\chi_{\parallel}$  este caracteristic pentru un antiferomagnet anizotropic cu axa *c* fiind direcția alinierii spinilor. Prin urmare, concluzionăm că antiferomagnetismul anizotropic observat în toate probele studiate reprezintă o caracteristică specifică pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

Dependențele de temperatură ale susceptibilității  $\chi_{ZFC}$  și  $\chi_{FC}$  pentru probele supraconductoare cu diferite substituții măsurate în câmp de H = 10 Oe aplicat paralel axei *c* sunt prezentate în Figura 5.14.



Fig. 5.14. Dependențele susceptibilității ZFC și FC de temperatură pentru diferite probe supraconductoare din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  măsurate în câmp de 10 Oe aplicat de-a lungul axei c. Săgeata indică tranziția în stare supraconductoare pentru proba cu z = 0.

Valoarea susceptibilității FC este mică datorită efectului de "*pining*" puternc. În același timp, valoarea susceptibilității ZFC este semnificativă indicând efectul de ecranare de 100 % pentru probele cu *z* până la 1,2. Odată cu creșterea substituției de la 0 până la 1,2 este observată o reducere continuă a temperaturii de tranziție în stare SC de la 32,4 K până la 10 K, oricum cu schimbare nemonotonă pentru nivelul substituției de 1/8. Această probă cu z = 0,25 are temperatură de tranziție mai mică (de 25 K) decât proba cu substituție mai mare z = 0,5 care are temperatura de tranziție  $T_c = 28$  K. Tranziția în stare SC pentru probe cu substituția până la 50% (z = 1,0) este foarte ingustă. Nu a fost observată o creștere a lărgimii tranziției pentru acest interval de substituție (cu excepția probei cu z = 0,25). Proba cu z = 1,1 manifestă cea mai mică temperatură de tranziție de 10 K.

Figura 5.15 prezintă buclele de histerezis ale magnetizării pentru probele SC măsurate la temperatura 2 K cu câmpul magnetic *H* aplicat de-a lungul axei *c*. Răspunsul diamagnetic pentru probele cu intervalul de substituție până la z = 1 (cu excepția probei cu z = 0,25) este foarte similar cu cel pentru proba fără substituție (z = 0).



Fig. 5.15. Buclele de histerezis măsurate la 2 K în câmp magnetic aplicat de-a lungul axei c pentru diferite probe supraconductoare din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

În acelaș timp, comparativ cu proba z = 0, în bucla de histerezis nu se observă efectul *"fishtail*" pentru probele cu substituție, chiar și pentru substituția cea mai mică (z = 0,1). Aceasta indică o schimbare semnificativă a dinamicii fluxului care are loc cu substituția, și care probabil poate fi atribuită diferenței în distribuția spațială a fazei SC în probe. Așa cum a fost menționat mai sus, schimbarea distribuției spațiale a fazei SC poate fi dedusă din schimbarea microstructurii (prezentate în Figura 5.1). În ceea ce privește proba cu z = 1,1, răspunsul ei diamagnetic redus se poate datora apropierii de intervalul critic de suprimare a stării SC în acest sistem, reducerii cantității de fază SC și modificării distribuției ei în volumul probei. La momentul dat, motivul unei reduceri puternice a răspunsului diamagnetic pentru proba cu z = 0,25 este neclar și acest comportament anormal necesită studii suplimentare.

Prin urmare, studiul magnetic efectuat arată că pragul de percolare pentru apariția supraconductibilității în cristalele  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  se află între z = 1,2 și 1,3. Acesta diferă esențial de la sistemul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> unde starea SC se extinde până la substituția z = 1,6 [107].

## 5.5. Studiul rezistivității probelor

Figura 5.16 și Figura 5.17 prezintă dependențele de temperatură ale rezistivității pentru probele supraconductoare și respectiv, nesupraconductoare. Rezistivitatea pentru ambele tipuri de probe manifestă o dependență nemonotonă cu comportament semiconductor la temperaturi înalte, un maxim la temperatura caracteristică  $T_m$  cu scăderea temperaturii, urmat de comportarea metalică mai jos de temperatura  $T_m$ . Temperatura  $T_m$  indică o tendință generală spre valori mai mici cu creșterea substituției, totuși, cu excepția probelor cu z = 0,25 și 1,4. De fapt, astfel de variație nemonotonă pentru  $T_m$  cu substituția este greu de înțeles.



Fig. 5.16. Dependența de temperatură a rezistivității pentru probele supraconductoare din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .



Fig. 5.17. Dependențele de temperatură ale rezistivității pentru probele nesupraconductoare din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

Totuși, s-a înregistrat o valoare mai mare pentru  $T_m$  la probele cu o rezistivitate reziduală mai mică. Doar rezistivitatea reziduală pentru probele supraconductoare cu substituția  $z \le 1,2$  arată o creștere continuă odată cu creșterea conținutului de sulf, ceea ce sugerează o scădere a densității de stări la nivelul Fermi și/sau o creștere împrăștierii datorită dezordonării.

Figura 5.18 prezintă dependențele de temperatură ale rezistivității măsurate în diferite câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției supraconductoare pentru Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> cu substituția z = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 1,1 și 1,2. În câmp magnetic nul, temperatura de tranziție a probelor cu substituție determinată la nivelul scăderii de 90% a rezistivității din rezistivitatea în starea normală diferă de la 1 la 2 K de cea pentru temperatura critică determinată din datele măsurătorilor susceptibilității. Aceasta indică o creștere a neomogenităților comparativ cu proba pură Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> în care această diferență nu depășește 0,1 K [5]. S-a observat că odată cu creșterea câmpului magnetic, curbele rezistivității se deplasează spre temperaturi mai mici. Figura 5.19 prezintă dependența de temperatură a câmpului critic superior  $H_{c2}(T)$  pentru probele cu diferite niveluri de substituții estimat utilizând criteriul scăderii de 90% a rezistivității în starea normală. Estimarea câmpului critic superior  $H_{c2}(0)$  pentru T = 0 K a fost realizată în cadrul modelului Werthamer-Helfands-Hohenberg [146] folosind relația  $H_{c2}(0) = -0.69T_c$  $(dH_{c2}(T)/dT)/T_c$ . S-a stbilit că câmpul critic superior crește de la 22 T pentru proba cu z = 0 la 35 T cu creșterea substituție de sulf până la z = 0,25, însă apoi scade cu creșterea ulterioară a conținutului de sulf, coborând până la valoarea de 9 T pentru z = 1,1 (așa cum se arată în Figura

5.18). Este necesar de menționat faptul că proba cu z = 0,25 cu temperatura  $T_c$  redusă are cea mai mare valoare a câmpului critic superior.



Fig. 5.18. Dependența de temperatură a rezistivității în diferite câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției supraconductoare pentru  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu z=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,1;

1,2.





Fig. 5.19. Dependența de temperatură a câmpului critic superior  $H_{c2}$  pentru probe cu diferite substituții.

Fig. 5.20. Variația temperaturii critice T<sub>c</sub> și a câmpului critic superior H<sub>c2</sub> cu substituția.
Cercurile închise și pătratele arată, respectiv, temperatura T<sub>c</sub> estimată din măsurătorile rezistivității și susceptibilității.

## 5.6. Căldura specifică a materialelor

În Figura 5.21 sunt prezentate dependențele de temperatură ale căldurii specifice *C* pentru probele selectate cu diferite substituții. În intervalul de temperaturi măsurat, căldura specifică pentru probele supraconductoare cât și pentru probele nesupraconductoare manifestă un comportament destul de asemănător fiind dominat de contribuția rețelei. Pentru probele supraconductoare, anomalia de la temperatura critică este dificil de detectat în datele experimentale. Aceasta devine vizibilă doar după scăderea contribuției rețelei și magnonilor din căldura specifică totală, *C*. Datele pentru căldura specifică electronică,  $C_{\rm el}$ , pentru câteva probe fără substituție Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub>, sunt prezentate în Figura 5.22.

O problemă importantă pentru calcularea valorii  $C_{el}$  este legată de determinarea contribuției fononilor,  $C_{lat}$ , și magnonilor,  $C_m$ . În lucrarea [5] a fost găsit că probele izolatoare Rb<sub>0,75</sub>Fe<sub>1,5</sub>Se<sub>2</sub> manifestă proprietăți magnetice foarte asemănătoare proprietăților compusului supraconductor Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>. Studiul sistemului Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> a evidențiat un comportament antiferomagnetic asemănător pentru toate probele independent de substituție. Prin urmare, pentru modelarea contribuției fononilor și magnonilor, au fost utilizate următoarele date, pentru căldura specifică pentru probele nesupraconductoare Rb<sub>0,75</sub>Fe<sub>1,5</sub>Se<sub>2</sub> cu  $C_{lat}(0)$  pentru z = 0, și Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>S<sub>2</sub> cu  $C_{lat}(2)$ pentru z = 2. Pentru probele cu substituții, această contribuție a fost calculată cu ponderea respectivă pentru  $C_{lat}(0)$  și  $C_{lat}(2)$ , adică,  $0,5[C_{lat}(0) + C_{lat}(2)]$  pentru  $C_{lat}(1)$  pentru proba cu z = 1;  $0,5[C_{lat}(0) + C_{lat}(1)]$  pentru  $C_{lat}(0,5)]$  pentru proba cu z = 0.5, *etc*.



Fig. 5.21. Dependențele căldurii specifice *C* de temperatură pentru probele cu diferite substituții din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

În insetul din Figura 5.21 sunt prezentate dependențele de temperatură ale căldurii specifice în reprezentarea C/T în funcție de  $T^2$  la temperaturi mai mici de 10 K pentru probe cu z = 0, 1, si2. Aceste dependențe manifestă două regimuri lineare: unul mai jos de 4,5 K și altul - în intervalul de temperaturi de la 7 la 10 K. Presupunând că într-un regim linear inferior contributia supraconductoare la C este mult mai mică decât în celălalt, datele experimentale la temperaturi mai mici de 4 K au fost "*fit*"-ate prin expresia  $C/T = \gamma + \beta T^2$ . Aici  $\gamma$  reprezintă coeficientul pentru termenul din căldura specifică care este linear cu temperatura, iar factorul  $\beta$  caracterizează contribuțiile rețelei și magnonilor la căldura specifică, ambii fiind proporționali la  $T^3$  și nu pot fi estimați independent deoarece temperatura de tranziție în stare AFM  $(T_N)$  și temperatura Debye  $(\theta_D)$ , au valori comparabile. Valorile calculate ale parametrilor  $\gamma \neq \beta$  sunt prezentate în Tabelul 5.6. Contribuția fononică și magnetică pentru probele supraconductoare cu substituția  $z \le 1,2$  a fost corectată pentru diferența în temperatura Debye efectivă a acestora, atunci când se compară cu valoarea  $\theta_{\rm D}$  pentru contribuția nesupraconductoare modelată. Temperatura efectivă Debye a fost calculată din relația  $\theta_D = [12\pi^4 k_B N_A Z/(5\beta)]^{1/3}$ , unde  $k_B$  și  $N_A$  sunt constantele Boltzmann și respectiv Avogadro, iar Z = 5, este numărul de atomi în celula elementară. Valorile calculate ale  $\theta_{\rm D}$  pentru toate probele studiate sunt de asemenea, prezentate în Tabelul 5.6.

S-a stabilit că valorile experimentale pentru parametrul  $\gamma$  variază în intervalul 0,08 – 0,3 mJ/(mol K<sup>2</sup>) pentru toate probele cu substituția  $z \le 1,1$  (cu excepția probei cu z = 0,25) ceea ce sugerează o cantitate nesemnificativă de impurități în aceste probe. O valoare similară pentru  $\gamma =$ 

0,394 mJ/mol K<sup>2</sup> a fost raportată pentru probele K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> perfecte cu proprietăți supraconductoare pronunțate în lucrarea [158]. Pentru probele Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> studiate cu  $z \ge$ 1,2,valoarea parametrului  $\gamma$  crește semnificativ, ceea ce indică o creștere a cantității fazei metalice. Valoarea factorului  $\beta$  arată o scădere continuă odată cu creșterea substituției. Cu toate acestea, s-a găsit o diferență de aproximativ 10 % în valoarea parametrului  $\beta$  pentru probele fără substituție (z = 0) din diferite serii de creștere, ceea ce nu poate fi explicată prin diferența compoziției lor. De asemenea, s-a observat că valorile  $\beta$  pentru probele Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> sunt foarte similare cu valoarea  $\beta = 1,018$  mJ/(mol K<sup>4</sup>) raportată pentru K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> [158] ceea ce sugerează calitatea comparabilă a probelor noastre.

Valoarea coeficientului Sommerfeld în stare normală  $\gamma_n$  pentru probele superconductoare a fost calculată din dependența de temperatură a căldurii specifice electronice utilizând conservarea entropiei la temperatura  $T_c$ , folosind expresia:

$$\int_0^{T_c} \frac{C_{el}}{T} dT = \int_0^{T_c} \gamma_n dT \tag{5.1}$$

Valorile  $\gamma_n$  sunt de asemenea prezentate în Tabelul 5.6. Pentru compoziția Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>, valorile  $y_n$  diferă semnificativ pentru probe din diferite serii, chiar și pentru probe din aceeași serie. Pentru înțelegerea originei acestei variații, au fost analizate datele căldurii specifice măsurate cu aplicarea câmpului magnetic, în care contribuția fononică și magnetică este așteptată să fie identică cu cea pentru câmp nul [158]. În Figura 5.23 este prezentată diferența în valorile C măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatură pentru un șir de probe Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>. Pentru toate aceste probe, anomalia  $\lambda$  din vecinătatea temperaturii  $T_c$  este destul de îngustă și lățimea acesteia nu depășește 4 K, fiind mult mai mică decât deplasarea temperaturii T<sub>c</sub> de câmpul de 9 T [5,158]. Este important de menționat faptul că amplitudinea anomaliei  $\lambda$  la T<sub>c</sub> este foarte asemănătoare pentru diferite probe ceea ce indică că ele posedă valori egale ale căldurii specifice electronice Cel. Acest fapt sugerează că procedura aplicată la estimarea capacității electronice Cel poate crea erori semnificative în calculul coeficientului Sommerfeld yn. Analiza Figurii 5.23 arată următoarele caracteristici suplimentare depistate în datele C în câmp nul: pentru temperaturi mai mari de T<sub>c</sub> se observă o arie care indică fluctuațiile supraconductibilității și o arie la temperaturi cuprinse între 20 și 27 K, care sugerează prezența densității suplimentare a stărilor supraconductoare. Este necesar de menționat faptul că, chiar în probele care nu arată starea de bază supraconductoare, a fost observată o anomalie pronunțată în diferența  $C_{0T}$ - $C_{9T}$  în intervalul de temperaturi de la 20 K la 40 K. Presupunem că aceasta poate fi asociată cu starea SC fără percolare datorită neomogenităților intrinsece ale probelor. Evident, această caracteristică nu poate fi luată în considerație de modelarea contribuției rețelei și magnonilor susnumită.

Tabelul 5.6. Parametrii calculați din datele căldurii specifice pentru probele

Proba	Substituția	γ ( <b>0K</b> )	β	$\theta_{\rm D}$	γn	N
	z	mJ/mol	mJ/mol		mJ/mol	Stări/eV
		$K^2$	$K^4$	K	$K^2$	<i>u.f</i> .
BR19 NSC	0	-	0,97(1)	215,4	-	-
BR16s1	0	0,18	1,10(1)	206,5	10,7	4,5
BR16s8	0	0,24	1,07(1)	208,4	10,7	4,5
BR26s1	0	0,09	0,99(1)	213,9	6,2	2,6
BR26s6	0	0,08	1,04(1)	210,4	7,1	3,0
BR26s11	0	0,30	1,04(1)	210,4	13,7	5,8
BR26s12	0	0,10	1,02(1)	211,8	9,8	4,2
BR26s13	0	0,09	0,98(1)	214,6	7,4	3,1
Media	0	0,15	1,02(1)	211,8	10,3	4,4
<b>BR98</b>	0,25	0,51	0,91(2)	220,0	5,3	2,3
<b>BR96</b>	0,5	0,23	0,83(1)	226,9	3,9	1,7
<b>BR80</b>	1,0	0,12	0,79(1)	230,6	3,5	1,5
BR87	1,0	0,25	0,78(1)	231,6	3,7	1,6
<b>BR82</b>	1,1	0,23	0,77(1)	232,6	1,5	0,6
BR107	1,2	0,81	0,764(6)	233,2	1,4	0,6
BR109	1,3	0,81	0,764(6)	233,2		
BR97	2,0	1,51	0,533(6)	262,9	-	

 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .





Fig. 5.22. Dependențele de temperatură a căldurii specifice electronice C<sub>el</sub> pentru probele Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> din diferite serii.
Săgeata marchează T<sub>c</sub> determinată din datele susceptibilității.

Fig. 5.23. Diferența în valorile *C* măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura *T* pentru probe Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> selectate.

Cu condiția că valorile  $C_{el}$  pentru diferite probe sunt aceleași și în scopul de a micșora erorile în scăderea contribuției fononilor și magnonilor, datele căldurii specifice determinate experimental pentru şapte probe cu z = 0 au fost mediate. Valorile calculate ale parametrilor pentru datele mediate sunt arătate în Tabelul 5.6. Valoarea coeficientului Sommerfeld  $\gamma_n$  pentru datele mediate este 10,3 mJ/(mol K<sup>2</sup>). Saltul specific redus la  $T_c$ ,  $\Delta C/\gamma_n T_c$ , pentru datele mediate a fost de 0,79. Pentru probele cu cea mai mică valoare calculată  $\gamma_n = 6,2$  mJ/(mol K<sup>2</sup>), saltul specific redus la  $T_c$  a fost 1,31, care este puțin mai mic decât pentru teoria BCS estimat la 1,43 pentru limita de cuplajul slab. Aceasta diferă esențial de valoarea  $\Delta C/\gamma_n T_c = 1,93$  obținută pentru compusul K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> [158], care este o caracteristică pentru cuplajul puternic. Motivul acestei diferențe semnificative dintre aceste două sisteme similare necesită studiu suplimentare. Pentru a rezolva această problemă, este necesară o metodă independentă de evaluare a parametrului  $\gamma_n$ .

Figura 5.24 arată dependența căldurii specifice electronice de temperatură normalizată la temperatura critică  $T_c$  pentru probele supraconductoare  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu diferite substituții. Magnitudinea anomaliei  $\lambda$  la  $T_c$  arată o scădere continuă cu substituția, ceea ce sugerează o reducere a cantității fazei supraconductoare. Cu creșterea substituției, are loc o reducere a valorii  $C_{el}$  și a coeficientului Sommerfeld  $\gamma_n$ . Aceasta indică că suprimarea supraconductibilității, care are loc odată cu creșterea substituției, este însoțită de reducerea densității stărilor la nivelul Fermi. Această concluzie este confirmată și de datele din Figura 5.25 pentru probele cu diferite substituții din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  care arată diferența în căldura specifică experimentală *C* măsurată în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatură.







Fig. 5.25. Diferența în valorile C măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura T pentru probele cu diferite substituții z din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>.

S-a stabilit că odată cu creșterea substituției z de la 0 la 1,0, are loc o reducere semnificativă, de aproape 6 ori, a magnitudinii anomaliei  $\lambda$  din căldura specifică totală C la T<sub>c</sub> estimată din

diferența  $C_{0T}$ - $C_{9T}$ . O reducere mai mică, de la 3 la 4 ori, a fost calculată din schimarea respectivă a parametrului  $\gamma_n$  pentru aceste probe (vezi Tabelul 5.6). O estimare cantitativă mai exactă a reducerii densității stărilor cu substituția este dificilă din cauza incertitudinilor în calculul căldurii specifice electronice menționate mai sus și statisticii reduse pentru probele cu z > 0. Este important de menționat că reducerea densității stărilor de la nivelul Fermi cu substituția derivată din datele căldurii specifice este în bun acord cu rezultatele prezentate în lucrarea [110], în care a fost arătat că odată cu creșterea substituției de S pentru Se, tranziția orbital-selectivă Mott se deplasează spre temperaturi mai înalte datorită reducerii corelațiilor în canalul  $d_{xy}$ . Prin urmare suprimarea temperaturii  $T_c$  în sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> poate fi atribuit anume acestui mecanism.

## 5.7. Diagrama de fază

Figura 5.26 prezintă diagrama de fază pentru sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , care reprezintă o totalizare a rezultatelor studiilor efectuate în lucrare. La cele mai mici temperaturi, starea de bază a probelor cu substituția  $z \le 1,2$  este supraconductoare. Cu creșterea substituției are loc reducerea temperaturii de tranziție în starea SC.



Fig. 5.26. Diagramă de faza *T-z* pentru sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. Starea supraconductoare - SC, metalică antiferomagnetică - AFM M, paramagnetică cu vacanțe ordonate - PM VO, paramagnetică fără ordonarea vacanțelor - PM VD. Linia întreruptă verticală separă probele SC și nesupraconductoare.

#### 5.8. Concluzii la capitolul 5

În concluzie, studiile detaliate ale structurii, proprietăților magnetice, conductibilității și termodinamice efectuate asupra probelor din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  au evidențiat particularități importante ale acestui sistem:

- 1. Starea supraconductoare există până la substituția z = 1,2. Odată cu creșterea substituției z, temperatura de tranziție în stare SC,  $T_c$  arată o scădere nemonotonă de la 32,4 K pentru z = 0 până la 10 K pentru z = 1,2. Un comportament nemonoton asemănător cu substituția manifestă și câmpul critic superior  $H_{c2}(0)$ , care atinge valoarea de 35 T pentru substituția z = 0,25.
- 2. Starea anizotropică AFM este o proprietate caracteristică pentru toate probele din sistemul Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> independent de substituție. Odată cu creșterea substituției, temperatura de tranziție în stare AFM arată o scădere continuă de la 515 K pentru z = 0 la 472 K pentru z = 2.
- 3. Structura ordonată a vacanțelor de Fe pentru probele studiate există în întregul interval de substituții. Temperatura transformărilor structurale în starea cu ordonare a vacanțelor T<sub>s</sub> se schimbă nemonoton cu substituția. Aceasta scade de la 538 K pentru z = 0 până la 523 K pentru z = 1,3 și apoi crește din nou la 563 K pentru z = 0.
- **4.** Variațiile distanțelor și unghiurilor din tetraedrele de Fe observate cu substituția indică o scădere a distorsiunilor structurale.
- 5. Fazele SC şi AFM coexistă într-un aranjament de faze separate. Pentru probele fără substituție (z = 0), dimensiunile "*stripe*"-urilor SC sunt de ordinul micrometric. Compoziția acestora are stoichiometria Rb<sub>0,705(25)</sub>Fe<sub>2,017(10)</sub>Se<sub>2</sub>, în timp ce pentru AFM ea corespunde stoichiometriei Rb<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>. Pentru probele cu substituții, separarea fazelor SC şi AFM este realizată pe scară de lungime de submicrometru.
- 6. La temperaturi mai mari de tranziția SC și mai mici de 140 K, probele cu substituțiile  $z \le 1,2$  manifestă conductibilitate metalică, în timp ce la temperaturi mai mari are loc tranziția metal-semiconductor. Starea de bază electronică a probelor cu substituție mai mare, incluzând celei cu z = 2, este de asemenea metalică.
- 7. O reducere semnificativă a anomaliei  $\lambda$  în căldura specifică la tranziția SC indică o reducere a densității stărilor de la nivelul Fermi, care poate explica suprimarea stării supraconductoare care se observă odată cu creșterea substituției în acest sistem.

# CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În urma cercetărilor efectuate în lucrarea au fost formulate următoarele concluzii și recomandări:

• Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de creștere și obținute probe poli- și monocristaline perfecte ale unor materiale din familia calcogenizilor de fier, și anume,  $Fe_{1+x}Te$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ ,  $AFeX_2$  (A = Rb, K, Cs; X = S, Se), și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ .

• A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, termodinamice și electronice ale compușilor Fe<sub>1+x</sub>Te, Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, *A*FeX<sub>2</sub> (*A* = Rb, K, Cs; *X* = S, Se), și Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> într-un interval larg de temperaturi 1,8 K  $\leq T \leq$  700 K, și câmpuri magnetice până la 9 T;

• Pentru probele monocristaline obținute au fost determinați parametrii principali structurali: parametrii rețelei cristaline, pozițiile ionilor, distanțele și unghurile dintre ionii, parametrii magnetici: temperatura de tranziție magnetică, și parametrii supraconductibili: temperatura critică, câmpul critic superior, curențul critic, coefficientul Sommerfeld, densitatea stărilor la nivelul Fermi, prin intermediul cărora au fost explicate stările fizice de bază ale acestor materiale;

• A fost demonstrată structura unifazică și absența impurităților în monocristalele compușilor unidimensionali  $AFeX_2$  (A = K, Rb, Cs; X = S, Se). Spectroscopia cu raze X cu dispersia după lungimea de undă a evidențiat compoziția stoichiometrică a probelor obținute. S-a găsit că susceptibilitatea magnetică manifestă un caracter tipic pentru materialele unidimensionale în regiunea paramagnetică și arată ordonarea antiferomagnetică. Comportamentul linear al susceptibilității magnetice mai sus de temperatura  $T_N$  fără saturație sugerează caracterul metalic al compușilor  $AFeX_2$  și presupune o interacțiune puternică de schimb intra-,,*chain*" Fe-Fe.

• Au fost determinați parametrii structurali principali ale monocristalelor  $FeTe_{1-x}Se_x$  cu diferite substituții x ( $0 \le x \le 0,5$ ) prin studiile difracției cu raze X și analiza Reitveld. Cercetările magnetice au evidențiat ordonarea antiferomagnetică în compușii FeTe, FeTe<sub>0,1</sub>Se<sub>0,9</sub>, și FeTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub>. Pentru probele FeTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub> a fost depistata starea "spin-glass-like". Pentru compusul FeTe<sub>0,3</sub>Se<sub>0,7</sub>, măsurătorile magnetice au demonstrat posibila coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare filamentară.

• Măsurătorile histerezisului magneticau evidențiat valori înalte ale densității curentului critic j<sub>c</sub> pentru probele supraconductoare FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> care sunt atribuite neomogenităților intrinsece din cauza dezordinei în pozițiile cationice și anionice. Probele cu impurități arată o valoare mai mare a curentului critic, decât probele fără impurități datorită centrelor de "*pining*" formate de impurități. Valoarea de  $2,3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> pentru curentul critic caracteristică compusului FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> și indică capacitatea mare de transport al curentului în aceste materiale, ceea ce are o importantă semnificativă pentru aplicații în energetică.

• Măsurătorile căldurii specifice pentru probele FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> au evidențiat o valoare extrem de mică a coeficientului Sommerfeld rezidual, ceea ce indică un volum mare a fazei supraconductoare (până la 97 %) și demonstrează calitatea înaltă a probelor preparate.

• În premieră, pentru compușii  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  s-a demonstrat că pragul de percolație a stării supraconductoare se atinge la concentrația substituției z = 1,2. S-a demostrat că starea supraconductoare coexistă cu starea antiferomagnetică care persistă în toate probele independent de concentrația substituției. S-a stabilit caracterul anizotropic al stării antiferomagnetice. S-a găsit că temperatura Néel scade cu substituția de la 515 K pentru z = 0 până la 472 K pentru z = 2, ceea ce indică reducerea interacțiunilor antiferomagnetice.

• Pentru toată regiunea de substituții în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  s-a stabilit structura cristalină cu vacanțe de fier. S-a stabilit că temperatura de tranzitie structurală în stare cu vacanțele ordonate se scimbă nemonoton cu substituție: ea descreste de la 538 K (pentru z = 0), până la 523 K pentru z = 1,3, și crește din nou până la 563 K pentru z = 2.

• S-a demonstrat că la temperaturi mai mici de 140 K, probele  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  cu substituții  $z \le 1,2$  manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metalsemiconductor. S-a găsit că starea de bază a compușilor cu concentrația mai mare de 1,2, inclusiv probei cu z = 2, este de asemenea metalică.

• S-a stabilit o reducere considerabilă a anomaliei capacității termice la tranziția în stare supraconductoare, care are loc odată cu creșterea subsituției în sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , ceea ce indică reducerea densității de stări la nivelul Fermi. Prin acest fapt se explică suprimarea supraconductibilității observată odată cu creșterea substituției în acest sistem.

• Condițiile de preparare a probelor influențează semnificativ asupra proprietăților lor fizice. Puritatea materialelor inițiale, cât și efectuarea lucrărilor de mixare a compușilor în medii diferite precum și tratamentele termice posterioare sunt factorii principali în obținerea probelor de puritate înaltă și parametri tehnici avansați.

135

## **MULŢUMIRI**

La finalul acestui studiu sunt onorată să adresez cuvinte de mulțumire sinceră și sentimente de considerație conducătorului științific, **Dlui Dr. Hab. Țurcan Vladimir** pentru permanenta îndrumare, sprijinire, pentru răbdare, generozitate, înțelegere și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului și de elaborare a acestei lucrări, precum și pentru întreaga contribuție la formarea mea ca cercetător. Mulțumesc că mi-a oferit libertatea de a exploata și aborda această temă de doctorat într-un mod personal, acordându-mi oportunitatea de a descoperi acea "nișă de cercetare" pe care îmi doresc să o aprofundez în viitor.

De asemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare: **Dr. Cojocaru Ion**, **Dr. Bouroș Pavlina** și **Dr. Felea Viorel** pentru sfaturile și sugestiile oferite.

Mulțumesc colectivului Laboratorului Fizica Compușilor Semiconductori "Sergiu Rădăuțanu" și administrației Institutului de Fizică Aplicată pentru sprijinul acordat la realizarea obiectivelor propuse în teză.

Mulțumesc **Dr. Kravțov Victor** și **Dr. Filippova Irina** pentru posibilitatea de a efectua măsurătorile difracției cu raze X pe probe monocristaline, precum și pentru recomandările oferite privind interpretarea și analiza datelor experimentale.

Mulțumesc colegului **Dr. Prodan Lilian,** pentru discuții fructuase și recomandări constructive asupra tematicii tezei de doctor.

Mulțumesc colaboratorilor Centrului de Corelații Electronice și Magnetism, Fizica Experimentală V, Institutul de Fizică al Universității din Augsburg, Germania în special **Prof. Dr. Istvan Kézsmárki** pentru posibilitatea de a efectua măsurători în cadrul Centrului. Mulțumesc **Prof. Dr. Alois Loidl, PD. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, Dr. Zakir Seidov** pentru discuții și recomandări la tema de cercetare. Mulțumesc Dlui **Daniel Reuter** pentru sprigin si ajutor în măsurătorile DSC.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei și prietenilor pentru înțelegere și sprijinul moral pe care mi le-au oferit în această perioadă.

Mulțumesc pentru suport:

Proiect Instituțional CSSDT 11.817.05.03A

Proiect pentru tineri cercetători CSSDT 18.80012.02.10F

## **BIBLIOGRAFIE**

[1] KAMIHARA, Y., WATANABE, T., HIRANO, M., HOSONO, H. Iron-based layered superconductor La[ $O_{1-x}F_x$ ]FeAs (x = 0.05-0.12) with  $T_c = 26$  K. J. Am. Chem. Soc. 2008, vol. 130, p. 3296. ISSN: 1520-5126.

[2] JU, J., HUYNH, K., TANG, J., LI, Y., WATAHIKI, M., SATO, K., TERASAKI, H., OHTANI, E., TAKIZAWA, H., TANIGAKI, K. Superconducting properties of SmFeAsO<sub>1-x</sub> prepared under high-pressure condition. *J. Phys. Chem. Sol.* 2010, vol. 7, pp. 491-494. ISSN:0022-3697.

[3] HE, S., HE, J., ZHANG, W., ZHAO, L., LIU, D., LIU, X., MOU, D., OU, Y.B., WANG, Q.-Y., LI, Z., WANG, L., PENG, Y., LIU, Y., CHEN, C., YU, L., LIU, G., DONG, X., ZHANG, J., CHEN, C., XU, Z., CHEN, X., MA, X., XUE, Q., ZHOU, X.J. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat. Mater.* 2013, vol. 12, p. 605. ISSN: 1476-4660.

[4] GE, J.F., LIU, Z.L., LIU, C., GAO, C.L., QIAN, D., XUE, Q.K., LIU, Y., JIA, J.F. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub>. *Nat. Mater.* 2015, vol. 14, p. 285. ISSN: 1476-4660.

[5] TSURKAN, V., DEISENHOFER, J., GÜNTHER, A., KRUG VON NIDDA, H.A., WIDMANN, S., LOIDL, A. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 84, p. 144520. ISSN: 2469-9969.

[6] HARRISON, M.R., GRAZIA-FRANCESCONI, M. Mixed-metal one-dimensional sulfides—A class of materials with differences and similarities to oxides. *Coord. Chem. Rev.* 2011, vol. 255, p. 451. ISSN: 0010-8545.

[7] BRONGER, W., MÜLLER, P. The magnetochemical characterisation of the bonding features in ternary chalcogenides of manganese, iron and cobalt with low dimensional structural units. *J. Alloys Compd.* 1997, vol. 246, p. 27. ISSN: 0925-8388.

[8] SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.A., TSURKAN, V., FILIPPOVA, I.G., GÜNTHER, A., GAVRILOVA, T.P., VAGIZOV, F.G., KIIAMOV, A.G., TAGIROV, L.R., LOIDL, A. Magnetic properties of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2016, vol. 94, p. 134414. ISSN: 1098-0121

[9] KLEPP, K.O., BOLLER, H. Die Kristallstruktur von TlFeSe<sub>2</sub> und TlFeS<sub>2</sub>. *Monatsh. Chem.* 1979, vol. 110, p. 1045. ISSN: 1434-4475.

[10] PIRMIN, S., CAROLINE, R. Cs[FeSe<sub>2</sub>], Cs<sub>3</sub>[FeSe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and Cs<sub>7</sub>[Fe<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>]: Missing Links of Known Chalcogenido Ferrate Series. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, vol. 643, p. 1462. ISSN: 1521-3749

[11] ITO, Y., NISHI, M., MAJKRAZAK, C.F., PASSELL, L. Low Temperature Powder Neutron Diffraction Studies of CsFeS<sub>2</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985, vol. 54, p. 348. ISSN: 1347-4073.

[12] SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.A., HEMBERGER, J., LOIDL, A., SULTANOV, G., KERIMOVA, E, PANFILOV, A. Magnetic susceptibility and ESR study of the covalent-chain antiferromagnets TIFeS2 and TIFeSe2. *Phys. Rev. B.* 2001, vol. 65, p. 014433. ISSN: 2469-9969

[13] LU, Y.J., IBERS, J.A. Alkali-Metal Substitution into Solid-State Chalcogenides: Effects on Dimensionality. *Comments Inorg. Chem.* 1993, vol. 14, p. 229. DOI: 10.1080/02603599308048662.

[14] **CROITORI, D.**, TSURKAN, V. Growth, Structural and Magnetic Properties of the Linear – Chain Antiferomagnet KFeS<sub>2</sub>. *Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society, September 21-22, 2017, Abstracts*, Chisinau, 2017, p. 49, ISBN 978-9975-9787-1-2

[15] BRONGER, W., KYUS, A., MÜLLER, P. The antiferromagnetic structures of KFeS<sub>2</sub>, RbFeS<sub>2</sub>, KFeSe<sub>2</sub>, and RbFeSe<sub>2</sub> and the correlation between magnetic moments and crystal field calculations. *J. Solid State Chem.* 1987, vol. 70, p. 262. ISSN: 0022-4596.

[16] BRONGER, W. Darstellung, Kristallstruktur und magnetische Einschaften von Alkalithioferraten (III). Mit 4 Abbildungen. Z. Anorg. Allg. Chem. 1968, vol. 359, p. 225. DOI: 10.1002/zaac.19683590502.

[17] SHARMA, Y.K., IANNARELLA, L., WAGNER, F.E., TAFT, C.A., FURTADO, N.C., ARSENIO, T.P. Observation of a second order magnetic phase transition in CsFeS<sub>2</sub>. *Hyperfine Interact.* 1988, vol. 41, p. 517. ISSN: 1572-9540.

[18] https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\_1612307 (vizitat pe 30.05.2019)

[19] NISSEN, H.P., NAGORNY, K. Mössbauer-spektroskopische Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften von Alkalichalkogenferraten. *Z. Phys. Chem.* 1976, vol. 99, p. 209. ISSN: 0942-9352.

[20] TIWARY, S.K., VASUDEVAN, S. Regular versus alternating (FeS<sub>4</sub>)n chains: Magnetism in KFeS<sub>2</sub> and CsFeS2. *Phys. Rev. B.* 1997, vol. 56, p. 7812. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.7812.

[21] ASGEROV, E.B., DANG, N.T., BESKROVNYY, A.I., MADADZADA, A.I., ISMAYILOV, D.I., MEHDIYEVA, R.N., JABAROV, S.H., KARIMOVA, E.M., Magnetic structure of TIFeS<sub>2</sub> and TIFeSe<sub>2</sub> chalcogenides. *Semiconductors*. 2015, vol. 49, p. 879. ISSN: 1090-6479.

[22] WELZ, D., WINKELMANN, M., MAYER, H.M., NISHI, M. Magnetocrystalline transformation and low-temperature structure of CsFeS<sub>2</sub>. *Physica B*. 1997, vol. 234, p. 576. ISSN: 0921-4526.

[23] NISHI, M., ITO, Y. Magnetic structure of KFeS<sub>2</sub>— A linear chain antiferromagnet and a spin analog of active sites of two iron ferredoxins — By neutron diffraction. *Solid State Commun.* 1979, vol. 30, p. 571. ISSN: 0038-1098.

[24] NISHI, M., ITO, Y., FANAHASHI, S. Spin-Wave Dispersion in KFeS<sub>2</sub>–a Linear Chain Antiferromagnet and a Spin Analogue of Two Iron Ferrodoxins–by Neutron Inelastic Scattering. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983, vol. 52, p. 2210. ISSN: 1347-4073

[25] WELZ, D., DEPPE, P., SCHAEFER, W., SABROWSKY, H., ROSENBERG, M. Magnetism of iron-sulfur tetrahedral frameworks in compounds with thalium. Chain structure. *J. Phys. Chem. Solids.* 1989, vol. 50, p. 297. ISSN: 0022-3697.

[26] WELZ, D., ITOH, S., TAYLOR, A.D. Magnetic excitations and quantum fluctuation in the covalent-chain antiferromagnet TlFeS<sub>2</sub>. *Europhys. Lett.* 1996, vol. 34, p. 293.

[27] WELZ, D., KOHGI, M., ENDOH, Y., NISHI, M., ARAI, M. High-energy spin waves in the linear-chain antiferromagnet KFeS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 1992, vol. 45, p. 12319. PIMD:1000-1268

[28] ITOH, S., ENDOH, Y., KAKURAI, K., TANAKA, H. Quantum spin dynamics of an S=3/2 Heisenberg antiferromagnetic chain: inelastic pulsed neutron scattering from CsVCl<sub>3</sub>. *Phys Rev Lett.* 1995, vol. 74(12), p. 2375. PMID: 1005-7912

[29] HALLBERG, K., WANG, X.Q.G., HORSCH, P., MOREO, A. Critical Behavior of the S=3/2 Antiferromagnetic Heisenberg Chain. *Phys. Rev. Lett.* 1996, vol. 76, p. 4955. PIMD:1006-1422

[30] DUMM, M., LOIDL, A., FRAVEL, B.W., STARKEY, K.P., MONTGOMERY, L.K., DRESSEL, M. Electron spin resonance studies on the organic linear-chain compounds (TMTCF)2X (C=S,Se; X=PF6, AsF6,ClO4, Br). *Phys. Rev. B.* 2000, vol. 61, p. 511. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.511.

[31] SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.A., TSURKAN, V., FILIPPOVA, I., GÜNTHER, A., NAJAFOV, A., ALIYEV, M.N., VAGIZOV, F.G., KIIAMOV, A.G., TAGIROV, L.R., GAVRILOVAF, T., LOIDL, A. Magnetic Properties of Chain Antiferromagnets RbFeSe<sub>2</sub>, TIFeSe2 and TIFeS2. *Bull. of the Russ.* 2017, vol. 81, p. 885. ISSN: 1062-8738

[32] BONNER, J.C., FISHER, M.E. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling. *Phys. Rev.* 1964, vol. 135, p. A640. ISSN: 1536-6065.

[33] HSU, F.C., LUO, J.Y., YEH, K.W., CHEN, T.K., HUANG, T.W., WU, P.M., LEE, Y.C., HUANG, Y.L., CHU, Y.Y., YAN, D.C., WU, M.K. Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe. *Proc. National Acad. Sci.* 2008, vol. 105, p. 14262. DOI: 10.1073/pnas.0807325105.

[34] MARTINELLI, A., PALENZONA, A., TROPEANO, M., FERDEGHINI, C., PUTTI, M., CIMBERLE, M.R., NGUYEN, T.D., AFFRONTE, M., RITTER, C. From antiferromagnetism

to superconductivity in  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$  ( $0 \le x \le 0.20$ ): Neutron powder diffraction analysis. *Phys.Rev. B*, 2010, vol. 81, p. 094115. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.094115.

[35] VIENNOIS, R., GIANNINI, E., MAREL, VANDER, D., ČERNÝ, R.R. Effect of Fe excess on structural, magnetic and superconducting properties of single-crystalline Fe<sub>1+x</sub>Te<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>. *J. Solid State Chem.* 2010, vol. 183, p.769. ISSN: 0022-4596.

[36] MIZUGUCHI, Y., FURUBAYASHI, T., DEGUCHI, K.,TSUDA, S., YAMAGUCHI, T., TAKANO, Y. Mössbauer studies on FeSe and FeTe. *Physica C: Supercond*. 2010, vol. 470, p. S338. DOI: 10.1016/j.physc.2009.11.142.

[37] RODRIGUEZ, E.E., STOCK, C., ZAJDEL, P., KRYCKA, K.L., MAJKRZAK, C.F., ZAVALIJ, P., GREEN, M.A. Magnetic-crystallographic phase diagram of the superconducting parent compound Fe<sub>1+x</sub>Te. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 84, p.064403. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064403.

[38] RÖßLER, S., CHERIAN, D., LORENZ, W., DOERR, M., KOZ, C., CURFS, C., PROTS, YU., RÖßLER, U.K., SCHWARZ, U., ELIZABETH, S., WIRTH, S. First-order structural transition in the magnetically ordered phase of Fe<sub>1,13</sub>Te. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84, p. 174506. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.174506.

[39] ZALIZNYAK, I.A., XU, Z.J., WEN, J.S., TRANQUADA, J.M., GU, G.D., SOLOVYOV, V., GLAZKOV, V.N., ZHELUDEV, A.I., GARLEA, V.O., STONE, M.B. Continuous magnetic and structural phase transitions in Fe<sub>1+y</sub>Te. *Phys. Rev. B*. 2012, vol. 85, p. 085105. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085105.

[40] KOZ, C., RÖßLER, S., TSIRLIN, A.A., WIRTH, S., SCHWARZ, U. Low-temperature phase diagram of Fe<sub>1+y</sub>Te studied using x-ray diffraction. *Phys. Rev. B.* 2013, vol. 88, p. 094509. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.094509.

[41] RODRIGUEZ, E.E., SOKOLOV, D.A., STOCK, C., GREEN, M.A., SOBOLEV, O., RODRIGUEZ-RIVERA, J.A., CAO, H., DAOUD- ALADINE, A. Magnetic and structural properties near the Lifhitz point in Fe<sub>1+x</sub>Te. *Phys. Rev. B.* 2013, vol. 88, p. 165110. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165110.

[42] CHERIAN, D., RÖßLER, S., KOZ, C., TSIRLIN, A.A., SCHWARZ, U., WIRTH, S., ELIZABETH, S. Structural and thermodinamic properties of Fe<sub>1,12</sub>Te with multiple phase transitions. *J. Appl. Phys.* 2014, vol. 115, p. 123912. DOI: 10.1063/1.4870233.

[43] LI, S., DELACRUZ, C., HUANG, Q., CHEN, Y., LYNN, J.W., HU, J., HUANG, Y.L., HSU, F.C., YEH, K.W., WU, M.K., DAI, P. First – order magnetic and structural phase transitions in Fe<sub>1+y</sub>Se<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>. *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 79, p. 054503. ISSN: 2469-9950.

[44] BAO, W., QIU, Y., HUANG, Q., GREEN, M.A., ZAJDEL, P., FITZSIMMONS, M.R., ZHERNENKOV, M., CHANG, S., FANG, M., QIAN, B., VEHSTEDT, E.K., YANG, J., PHAM, H.M., SPINU, L., MAO, Z.Q. Tunable ( $\delta\pi$ ,  $\delta\pi$ ) – Type Antiferromagnetic Order in  $\alpha$ - Fe(Te,Se) Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 2009, vol. 102, p. 247001. ISSN:1079-7114.

[45] FRUCHART, D., CONVERT, P., WOLFERS, P., MADAR, R., SENATEUR, J.P., FRUCHART, R. Antiferromagnetic structure of Fe<sub>1,125</sub>Te along whith a monoclinic deformation. *Mater. Res. Bull.* 1975, vol. 10, p. 169. ISSN: 0025-5408.

[46] BENDELE, M., MAISURADZE, A., ROESSLI, B., GVASALIYA, S.N., POMJAKUSHINA, E., WEYENETH, S., CONDER, K., KELLER, H., KHASANOV, R. Pressure-induced ferromagnetism in antiferromagnetic Fe<sub>1,03</sub>Te. Phys. Rev. B. 2013, vol. 87, p. 060409. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.060409.

[47] MIZUGUCHI, Y., HAMADA, K., GOTO, K., TAKATSU, H., KADOWAKI, H., MIURA, O. Evolution of two-step structural phase transition in  $Fe_{1+d}Te$  detected by low-temperature x-ray diffraction. *Solid State Commun.* 2012, vol. 152, p. 1047. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.03.022.

[48] MCQUEEN, T.M., WILLIAMS, A.J., STEPHENS, P.W., TAO, J., ZHU, Y., KSENOFONTOV, V., CASPER, F., FELSER, C. CAVA, R.J. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe<sub>1.01</sub>Se. *Phys. Rev. Lett.* 2009, vol. 103, p.057002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.057002.

[49] MOUSAVI, T., GROVENOR, C.R.M., SPELLER, S.C. Structural parameters affecting superconductivity in iron chalcogenides. *Mater. Scien. Tehnolog.* 2014, vol. 30, p. 1929. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000551.

[50] OKAMOTO, H. The FeSe (ironselenium) system. J. Phase Equilibr. 1991, vol. 12, p.383. ISSN: 1054-9714.

[51] MCQUEEN, T.M., HUANG, Q., KSENOFONTOV, V., FELSER, C., XU, Q., ZANDBERGEN, H., HOR, Y.S., ALLRED, J., WILLIAMS, A.J., QU, D., CHECKELSKY, J., CAVA, R.J. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in FeSe. *Phys. Rev. B*. 2009, vol. 79B, p. 014522. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.014522.

[52] MARGADONNA, S., TAKABAYASHI, Y., MCDONALD, M.T., KASPERKIEWICZ, K., MIZUGUCHI, Y., TAKANO, Y., FITCH, A.N., SUARD, E., PRASSIDES, K. Crystal structure of the new FeSe<sub>1-x</sub> superconductor. *Chem. Commun.* 2008, p. 5607. DOI: 10.1039/B813076K.

[53] BENDELE, M., AMATO, A., CONDER, K., ELENDER, M., KELLER, H., KLAUSS, H.H., LUETKENS, H., POMJAKUSHINA, E., RASELLI, A., KHASANOV, R. Pressure induced static magnetic order in superconducting FeSe<sub>1-x</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2010, vol. 104, p. 087003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.087003.

[54] FERNANDES, R.M., CHUBUKOV, A.V., SCHMALIAN, J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat. Phys.* 2014, vol 10, p. 97. ISSN: 1745-2481.

[55] BAEK, S.H., EFREMOV, D.V., OK, J.M., KIM, J.S., VAN DEN BRINK, J., BÜCHNER, B. Orbital- driven nematicity in FeSe. *Nat. Mater.* 2015, vol. 14, p. 210. ISSN: 1476-4660.

[56] BENDELE, M., ICHSANOW, A., PASHKEVICH, Y., KELLER, L., STRÄSSLE, T., GUSEV, A., POMJAKUSHINA, E., CONDER, K., KHASANOV, R., KELLER, H. Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe<sub>1-x</sub> under pressure. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 85, p. 064517. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.064517.

[57] MIYOSHI, K., MORISHITA, K., MUTOU, E., KONDO, M., SEIDA, O., FUJIWARA, K., TAKEUCHI, J., NISHIGORI, S. Enhanced superconductivity on tetragonal lattice in FeSe under hydrostatic pressure. *J. Phys. Soc.* 2014, vol. 83, p. 013702. DOI: 10.7566/JPSJ.83.013702.

[58] MIZUGUCHI, Y., TOMIOKA, F., TSUDA, S., YAMAGUCHI, T., TAKANO, Y. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2008, vol. 93, p. 152505. DOI: 10.1063/1.3000616.

[59] MEDVEDEV, S., MCQUEEN, T.M., TROYAN, I.A., PALASYUK, T., EREMETS, M.I., CAVA, R.J., NAGHAVI, S., CASPER, F., KSENOFONTOV, V., WORTMANN, G., FELSER, C. Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta$ -Fe<sub>1.01</sub>Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat. Mater.* 2009, vol. 8, p. 630.

[60] MARGADONNA, S., TAKABAYASHI, Y., OHISHI, Y., MIZUGUCHI, Y., TAKANO, Y., KAGAYAMA, T., NAKAGAWA, T., TAKATA, M., PRASSIDES, K. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ( $T_c = 37$  K). *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 80, p. 064506. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.064506.

[61] OKABE, H., TAKESHITA, N., HORIGANE, K., MURANAKA, T., AKIMITSU, J. Pressure-induced high-Tc superconducting phase in FeSe: correlation between anion height and T<sub>c</sub>. *Phys. Rev. B.* 2010, vol. 81 p. 205119. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.205119.

[62] ZHAO, J., HUANG, Q., DE LA CRUZ, C., LI, S. LYNN, W., CHEN, Y., GREEN, M.A., CHEN, G.F., LI, G., LI, Z., LUO, J.L., WANG, N.L., DAI, P. Structural and magnetic phase diagram of CeFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> and its relation to high-temperature superconductivity. *Nature Mater*. 2008, vol. 7, p. 953. ISSN: 1476-4660

[63] MCQUEEN, T.A., REGULACIO, M., WILLIAMS, A.J., HUANG, Q., LYNN, J.W., HOR, Y.S., WEST, D.V., GREEN, M.A., CAVA, R.J. Intrinsec properties of stoichiometric LaFePO. *Phys. Rev. B*. 2008, vol. 78, p. 024521. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.024521.

[64] LEE, C.H., IYO, A., EISAKI, H., KITO, H., TERESA, M., DIAZ, F., ITO, T., KIHO, K., MATSUHATA, H., BRADEN, M., YAMADA, K. Efect of structural parameters on

superconductivity in fluorine-free LnFeAsO<sub>1-y</sub> (Ln=La, Nd). *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008, vol. 77, p. 083704. DOI: 10.1143/JPSJ.77.083704.

[65] MIZUGUCHI, Y., TAKANO, Y. A review of Fe-chalcogenide superconductors: the simplest Fe-based superconductor. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010, vol. 79, p. 102001. DOI: 10.1143/JPSJ.79.102001.

[66] MIZUGUCHI, Y., HARA, Y., DEGUCHI, K., TSUDA, S., YAMAGUCHI, T., TAKEDA, K., KOTEGAWA, H., TOU, H., TAKANO, Y. Anion height dependence of *T*<sub>c</sub> for the Fe-based superconductor. *Supercond. Sci. Technol.* 2010, vol. 23, p. 054013. ISSN: 0953-2048.

[67] YEH, K., HUANG, T., HUANG, Y., CHEN, T., HSU, F., WU, P., LEE, Y., CHU, Y., CHEN, C., LUO, J., YAN, D., WU, M. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α-phase iron selenide. *Europhys. Lett.* 2008, vol. 84, p. 37002.

[68] FANG, M.H., PHAM, H.M., QIAN, B., LIU, T.J., VEHSTEDT, E.K., LIU, Y., SPINU,
L., MAO, Z. Q. Superconductivity close to magnetic instability in Fe(Se<sub>1-x</sub>Tex)0.82. *Phys. Rev. B.* 2008, vol. 78, p. 224503.

[69] GRESTY, N.C., TAKABAYASHI, Y., GANIN, A.Y., MCDONALD, T., CLARIDGE, B., GIAP, D., MIZUGUCHI, Y., TAKANO, Y., KAGAYAMA, T., OHISHI, Y., TAKATA, M., ROSSEINSKY, M.J., MARGADONNA, S., PRASSIDES, K. Structural phase transitions and superconductivity in Fe<sub>1+δ</sub>Se<sub>0.57</sub>Te<sub>0.43</sub> at ambient and elevated pressures. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, vol. 131, p. 16944

[70] ZHANG, L.J., SINGH, D.J., DU, M.H. Density functional study of excess Fe in Fe<sub>1+x</sub>Te: Magnetism and doping. *Phys. Rev. B*. 2009, vol. 79, p. 012506.

[71] LYNN, J.W., DAI, P. Neutron studies of the iron-based family of high Tc magnetic superconductors. *Physica C*. 2009, vol. 469, p. 222504.

[72] SHI, H., HUANG, Z.B., TSE, J.S., LIN, H.Q. Magnetic behavior of Fe(Se,Te) systems: First-principles calculaions. *J. Appl. Phys.* 2011, vol. 110, p. 043917. ISSN: 0021-8979

[73] MOOK, H.A., LUMSDEN, M., CHRISTIANSON, A., NAGLER, S., SALES, B., JIN, R., MCGUIRE, M., SEFAT, A., MANDRUS, D., EGAMI, T., CRUZ, C. Unusual Relationship between Magnetism and Superconductivity in FeTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2010, vol. 104, p. 187002.

[74] KOU, S.P., LI, T., WENG, Z.Y. Coexistence of itinerant electrons and local moments in iron-based superconductors. *Europhys. Lett.* 2009, vol. 88, p. 17010.

[75] GUO, J., JIN, S., WANG, G., WANG, S., YHU, K., ZHOU, T., HE, M., CHEN, X. Superconductivity in the iron selenide  $K_xFe_2Se_2$  ( $0 \le x \le 1.0$ ). *Phys. Rev. B.* 2010, vol. 82, p. 180520.

[76] KRZTON-MAZIOPA, A., SHERMADINI, Z., POMJAKUSHINA, E., POMJAKUSHIN, V., BENDELE, M., AMATO, A., KHASANOV, R., LUETKENS, H., CONDER K. Synthesis and crystal growth of  $Cs_{0.8}(FeSe_{0.98})_2$ : a new iron-based superconductor with  $T_c = 27$  K. J. Phys. Condens. Matt. 2011, vol. 23, p. 052203.

[77] WANG, A.F., YING, J.J., YAN, Y.J., LIU, R.H. LUO, X.G., LI, Y., WANG, X.F., ZHANG, M., YE, G.J., CHENG, P., XIANG, Z.J., CHEN, X.H. Superconductivity at 32 K in single-crystalline Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 83, p. 060512.

[78] ZHANG, Y., YANG, L.X., XU, M. YE, Z.R., CHEN, F., HE, C., XU, H.C., JIANG, J., XIE, B.P., YING, J.J., WANG, X.F., CHEN, X.H., HU, J.P., MATSUNAMI, M., KIMURA, S., FENG, D.L. Nodeless superconducting gap in A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(A=K,Cs) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Nat. Mater.* 2011, vol. 10, p. 273.

[79] BAO, W., HUANG, Q.Z., CHEN, G.F., GREEN, M.A., WANG, D.M., HE, J.B., QIU,
Y.M. A novel large moment antiferromagnetic order in K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub> superconductors. *Chin. Phys. Lett.* 2011, vol. 28, p. 086104. ISSN: 0256-307X.

[80] ZAVALIJ, P., BAO, W., WANG, X.F., YIG, J.J., CHEN, X.H., WANG, D.M., HE, J.B., WANG, X.Q., CHEN, G.F., HSIEH, P.Y., HUANG, Q., GREEN, M.A. Structure of vacancyordered single-crystalline superconducting potassium iron selenide. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 83, p. 132509.

[82] BAO, W., LI, G.N., HUANG, Q., CHEN, G.F., HE, J.B., GREEN, M.A., QIU, Y., WANG, D.M., LUO, J.L. Superconductivity tuned by the iron vacancy order in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Chin. Phys. Lett.* 2013, vol. 30, p. 027402. ISSN: 0256-307X

[83] KRZTON-MAZIOPA, A., SVITLYK, V., POMJAKUSHINA, E., PUZNIAK, R., CONDER, K. Superconductivity in alkali metal intercalated iron selenides. *J. Phys. Matt.* 2016, vol. 28, p.293002. ISSN: 0953-8984.

[84] CAO, C., DAI, J. Block spin ground state and three-dimensionality of (K,Tl)<sub>y</sub>Fe <sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2011, vol. 107, p. 056401. ISSN: 1079-7114.

[85] YAN, X.W., GAO, M., LU, Z.Y., XIANG ,T. Ternary iron selenide K0,8Fe1,6Se2 is an antiferromagnetic semiconductor. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 83, p. 233205. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.233205.

[86] AEPPLI, G., BUCHER, E., BROHOLM, C., KJEMS, J.K., BAUMANN, J., HUFNAGL,
J. Magnetic order and fluctuations in superconducting UT<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 1988, vol. 60, p. 615.
ISSN: 1079-7114.

[87] PRATT, D.K., TIAN, W., KREYSSIG, A., ZARESTKY, J.L., NANDI, S., NI, N., BUDKO, S.L., CANFIELD, P.C., GOLDMAN, A.I., MCQUEENEY, R.J. Coexistence of Competing antiferromagnetism and supraconducting phases in the underdoped
Ba(Fe<sub>0,953</sub>Co<sub>0,047</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compound using X-ray and neutron scattering tehnicques. *Phys. Rev. Lett.* 2009, vol. 103, p. 087001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.087001.

[88] CRUZ, C., HUANG, Q., LYNN, J.W., LI, J., RATCLIFF, W., ZARESTKY, J.L., MOOK, H.A. CHEN, G.F., LUO, J.L., WANG, N.L., DAI, P. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  systems. *Nature*, 2008, vol. 453, p. 899. ISSN: 1476-4687.

[89] QIU, Y., BAO, W., HUANG, Q., YILDIRIM, T., SIMMONS, J.M., GREEN, M.A., LYNN, J.W., GASPAROVIC, Y.C., LI, J., WU, T., WU, G., CHEN, X.H. Crystal structure and antiferromagnetic order in NdFeAsO<sub>1-x</sub> $F_x$  (x=0,0 and 0,2) superconducting compounds from neutron diffraction measurements. *Phys. Rev. Lett.* 2008, vol. 101, p. 257002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.257002.

[90] HUANG, Q., QIU, Y., BAO, W., GREEN, M., LYNN, J., GASPAROVIC, Y., WU, T., WU, G., CHEN, X.H. Neutron-Diffraction measurements of structural transition in the parent BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> compound of FeAs – based high temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 2008, vol. 101, p. 257003. ISSN: 0031-9007.

[91] LV W., LEE W.-C., PHILLIPS P. Vacancy-driven orbital and magnetic order in (K,Tl,Cs)<sub>y</sub>Fe<sub>2-x</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84, p. 155107. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.155107.

[92] YIN, W.G., LIN, C.H., KU, W. Insulating magnetism vacancy-ordered K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2012, vol. 86, p. 081106. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.081106.

[93] LIU, T.J.,HU, J., QIAN, B., FOBES, D.Q., MAO, Z., BAO, W., REEHUIS, M., KIMBER, S.A.J., PROKEŠ, K., MATAS, S., ARGYRIOU, D.N., HIESS, A., ROTARU, A., PHAM, H., SPINU, L., QIU, Y., THAMPY, V., SAVICI, A.T., RODRIGUEZ, J.A., BROHOLM, C. From ( $\pi$ ,0) magnetic order to superconductivity with ( $\pi$ , $\pi$ ) magnetic resonance in Fe<sub>1.02</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. *Nat. Mater.* 2010, vol. 9, p. 718. ISSN: 1476-4660.

[94] BAO, W. Structure, magnetic order and excitations in the 245 family of Fe-based superconductors. *J. Phys. Cond. Matter.* 2015, vol. 27, p. 023201. ISSN: 0953-8964.

[95] LUO, X.G., WANG, X.F., YING, J.J., YAN, Y.J., LI, Z.Y., ZHANG, M., WANG, A.F., CHENG, P., XIANG, Z.J., YE, G.J., LIU, R.H., CHEN, X.H. Crystal structure, physical properties and superconductivity in A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> single crystals. *New J. Phys.* 2011, vol. 13, p. 053011. ISSN: 1367-2630.

[96] YILDIRIM, T. Origin of the 150-K Anomaly in LaFeAsO: Competing Antiferromagnetic Interactions, Frustration, and a Structural Phase Transition. *Phys. Rev. Lett.* 2008, vol. 101, p. 057010. ISSN: 1079-7114.

[97] WANG, H. D., DONG, C.H., LI, Z.J., MAO, Q.H., ZHU, S.S., FENG, C.M., YUAN, H.Q., FANG, M.H. Superconductivity at 32 K and anisotropy in Tl<sub>0.58</sub>Rb<sub>0.42</sub>Fe<sub>1.72</sub>Se<sub>2</sub> crystals. *Europhys. Lett.*, 2011, vol. 93, p. 47004. ISSN: 0295-5075.

[98] TSURKAN, V., DEISENHOFER, J., GÜNTHER, A., KRUG VON NIDDA, H.A., WIDMANN, S., LOIDL, A. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84,p. 144520. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.144520.

[99] TEXIER, Y., DEISENHOFER, J., TSURKAN, V., LOIDL, A., INOSOV, D.S., FRIEMEL, G., BOBROFF, J. NMR Study in the Iron-Selenide Rb <sub>0.74</sub> Fe<sub>1.6</sub> Se<sub>2</sub>: Determination of the Superconducting Phase as Iron Vacancy-Free Rb<sub>0.3</sub> Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2012, vol. 108, p. 237002. ISSN: 1079-7114.

[100] SPELLER, S.C., BRITTON, T.B., HUGHES, G.M., KRZTON-MAZIOPA, A., POMJAKUSHINA, E., CONDER, K., BOOTHROYD, A.T., GROVENOR, C.R.M. Microstructural analysis of phase separation in iron chalcogenide superconductors. *Supercond. Sci. Tehnol.* 2012, vol. 25, p. 084023. ISSN: 0953-2048.

[101] SPELLER, S.C., DUDIN, P., FITZGERALD, S., HUGHES, G.M., KRUSKA, K., BRITTON, T.B., KRZTON-MAZIOPA, A., POMJAKUSHINA, E., CONDER, K., BARINOV, A., GROVENOR, C.R.M. High-resolution characterization of microstructural evolution in Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> crystals on annealing. *Phys. Rev. B.* 2014, vol. 90, p. 024520. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.024520.

[102] RYU, H., LEI, H., FRENKEL, A.I., PETROVIC, C. Local structural disorder and superconductivity in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 2012, vol. 85, p. 224515. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.224515.

[103] DUDIN, P., HERRIOTT, D., DAVIES, T., KRZTON-MAZIOPA, A., POMJAKUSHINA, E., CONDER, K., CACHO, C., YATES, J.R., SPELLER, S.C. Imaging the local electronic and magnetic properties of intrinsically phase separated Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub> superconductor using scanning microscopy techniques. *Supercond. Sci. Technol.* 2019, p. 044005. ISSN: 1361-6668.

[104] WEYENETH, S., BENDELE, M., VON ROHR, F., DLUZEWSKI, P., PUZNIAK, R., KRZTON-MAZIOPA, A., BOSMA, S., GUGUCHIA, Z., KHASANOV, R., SHERMADINI, Z., AMATO, A., POMJAKUSHINA, E., CONDER, K., SCHILLING, A., KELLER, H. Superconductivity and magnetism in Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>: Impact of thermal treatment on mesoscopic phase separation. *Phys. Rev. B*. 2012, vol. 86, p. 134530. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134530.

[105] POMJAKUSHIN, V.Y., KRZTON-MAZIOPA, A., POMJAKUSHINA, E.V., CONDER, K., CHERNYSHOV, D., SVITLYK, V., BOSAK, A. Intrinsic crystal phase separation

146

in the antiferromagnetic superconductor Rb<sub>y</sub>Fe<sub>2-x</sub>Se<sub>2</sub>: a diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012, vol. 24, p. 435701. ISSN: 0953-8984.

[106] WANG, K.F., LEI, H.C. PETROVIC, C. Evolution of correlation strength in K<sub>x</sub>Fe<sub>2-</sub> <sub>y</sub>Se<sub>2</sub> superconductor doped with S. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84, p. 054526. ISSN: 2469-9969.

[107] LEI, H., ABEYKOON, M., BOJIN, E.S., WANG, K., WARREN, J.B., PETROVIC, C. Phase Diagram of K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> and the Suppression of its Superconducting State by an Fe2-Se/S Tetrahedron Distortion. *Phys. Rev. Lett.* 2011, vol. 107, p. 137002. ISSN: 0031-9007.

[108] LEI, H.C., ABEYKOON, M., BOZIN, E.S., PETROVIC, C. Spin-glass behavior of semiconducting K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>S<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 83, p. 180503. ISSN: 2469-9969.

[109] WANG, Z., TSURKAN, V., SCHMIDT, M., LOIDL, A., DEISENHOFER J. Tuning orbital-selective correlations in superconducting Rb<sub>0.75</sub> Fe<sub>1.6</sub> Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. *Phys. Rev. B.* 2016, vol. 93, p. 104522. ISSN:2469-9950.

[110] YI, M., LU, D.H., YU, R., RIGGS, S.C., CHU, J.H., LV, B., LIU, Z.K., LU, M., CUI, Y.T., HASHIMOTO, M., MO, S.K., HUSSAIN, Z., CHU, C.W., FISHER, I.R., SI, Q., SHEN, Z.X. Observation of Temperature-Induced Crossover to an Orbital-Selective Mott Phase in  $A_xFe_{2-y}Se_2$  (A = K, Rb) Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 2013, vol. 110, p. 067003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.067003.

[111] GUO, J., CHEN, X.J., DAI, J., ZHANG, C., GUO, J., CHEN, X., WU, Q., GU, D., GAO, P., YANG, L., YANG, K., DAI, X., MAO, H.K., SUN, L., ZHAO, Z. Pressure –driven quantum criticality in iron-selenide superconductors. *Phys. Rev. Lett.* 2012, vol. 108, p. 197001. ISSN: 1079-7114.

[112] GOOCH, M., LV, B., DENG, L.Z., MURAMATSU, T., MEEN, J., XUE, Y.Y., LORENZ, B., CHU, C.W. High-pressure study of superconducting and nonsuperconducting single crystals of the same nominal composition Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 84, p. 184517. ISSN: 2469-9969.

[113] YE, F., BAO, W., CHI, S.X., ANTONIO, M., JAMIE, J.M., FANG, M.H., WANG, H.D., MAO, Q.H., WANG, J.C., LIU, J.J., SHENG, J.M. High-Pressure Single-Crystal Neutron Scattering Study of Magnetic and Fe Vacancy Orders in (Tl,Rb)<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> Superconductor. *Chin. Phys. Lett.* 2014, vol. 31, p. 12740.

[114] SUN, L.L., CHEN, X.J., GUO, J., GAO, P., HUANG, Q.Z., WANG, H., FANG, M., CHEN, X., CHEN, G., WU, Q., ZHANG, C., GU, D., DONG, X., WANG, L., YANG, K., LI, A., DAI, X., MAO, H.K., ZHAO, Z. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides. *Nature*. 2012, vol. 483, p. 67. ISSN: 1476-4687.

[115] OKUHATA, T., NAGAI, T., TANIGUCHI, H., SATOH, K., HEDO, M., UWATOKO,
Y. High-pressure studies of doped-type organic superconductors. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007, vol. 76,
p. 188. DOI: 10.1143/JPSJS.76SA.188.

[116] YUAN, H.Q., GROSCHE, F.M., DEPPE, M., GEIBEL, C., SPARN, G., STEGLICH,
F. Observation of two distinct superconducting phases in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Science*. 2003, vol. 302, p.
2104. ISSN: 1095-9203

[117] QIAN, T., WANG, X.P., JIN, W.C., ZHANG, P., RICHARD, P., XU, G., DAI, X., FANG, Z., GUO, J.G., CHEN, X.L., DING, H. Absence of a Holelike Fermi Surface for the Iron-Based K<sub>0,8</sub>Fe<sub>1,7</sub>Se<sub>2</sub> Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* 2011, vol. 106, p. 187001. ISSN:1079-7114.

[118] DAGOTTO, E. Colloquium: The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 2013, vol. 85, p. 849. ISSN: 0034-6861.

[119] BRIDGMAN, P.W. Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin. *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 1925, vol. 60, p. 305.

[120] ELWELL, D., SCHEEL, H.J. Crystal growth from high-temperature solution. *Acta Cryst.* 1976, vol. A32, p. 1035. ISSN: 2414-3146.

[121] KVICK, A. X-ray diffraction, materials science Application. *Enciclop. of Spectroc. and Specrom.* 2017, ed. 3, Elsevier, p. 648. ISBN: 978-0-12-803224-4.

[122] MCCUSER, L.B., VON DREELE, R.B., COX, D.E., LOUE ÈRD, D., SCARDIE, P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystall.* 1999, vol. 32, p. 36.

[123] BRIAN, H.T., R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*. 2006, vol. 21. DOI: 10.1154/1.2179804.

[124] GOLDSTEIN, J. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Springer*. 2003, ISBN 978-0-306-47292-3.

[125] LENZ, J.E. A Review of Magnetic Sensors. *Proc IEEE*. 1990, vol. 78, p. 973. ISSN: 1558-2256.

[126] https://sites.google.com/site/squiddevices/home (vizitat pe 04.05.2019).

[127] CLARKE, J., BRAGINSKI, A.I. *The SQUID Handbook. Fundamentals and technology* of SQUIDs and SQUID system. 2004, ISBN 3-527-40229-2

[128] SCHRODER, D. Semiconductor material and device characterization. IEEE Press., 2006, vol. 3. ISBN: 978-0-471-73906-7

[129] SMITS, F.M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Techn. Journ.* 1958, vol. 34, p. 711. ISSN: 1538-7305

[130] DEAN, J.A. *The Analytical Chemistry Handbook*. 1995, New York: McGraw Hill, Inc. pp.15.1–15.5. ISBN: 0-07-016197-6.

[131] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J, NIEMAN, T. *Principles of Instrumental Analysis*, 1998, ed.5. New York. pp. 805–808. ISBN 0-03-002078-6.

[132] https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/ descriptions/ dsc.html (vizitat pe 17.04.2019).

[133] SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H.-A., FILIPOVA, I., **CROITORI, D.**, GÜNTHER A., KIIAMOV, A., TAGIROV, L., VAGIZOV F., GAVRILOVA T., LOIDL A. *"Magnetic properties of chain antiferromagnets KFeS<sub>2</sub> and RbFeSe<sub>2</sub>.*". Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), 11-16.03.2018, Berlin, Germany. DPG Book of abstracts 2018, MA 21.71.

[134] SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H-A., FILIPPOVA, I., **CROITORI, D.,** GUNTHER, A., KIIAMOV, A., TAGIROV, L., VAGIZOV, F., GAVRILOVA, T., LOIDL, A. *"Magnetic properties of chain antiferromagnets KFeS<sub>2</sub> and RbFeSe<sub>2</sub>.*" 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (MSCMP), 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2018, p. 193. ISBN: 978-9975-142-35-9.

[135] KRUG VON NIDDA, H.-A., KIIAMOV, A., TAGIROV L., LYSOGORSKY, Y., TAYURSKII D., SEIDOV, Z., TSURKAN, V., **CROITORI, D.**, GÜNTHER, A., VAGIZOV, F., MAYR, F., LOIDL, A. *"Spin reduction in covalent chain antiferromagnet RbFeSe*<sub>2</sub>.". Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), 31.04-05.05.2019, Regensburg, Germany, DPG Book of abstracts 2019. MA 15.65.

[136] SATISH, K., VASUDEVAN, S. Single crystal magnetic susceptibility of the quasi-onedimensional antiferromagnet KFeS<sub>2</sub>. *Sol. St. Comun.*, 1997, vol 101, p.449. ISSN: 0038-1098.

[137] **CROITORI D.**, *Growth of FeTe single crystals and investigation of their structure and magnetic properties*" Moldavian Journal of the Physical Sciences, Vol. 15, N3-4, p.130-133, (2017).

[138] TRAINER C., YIM C.M., **CROITORI D.**, TURKAN V., LOIDL A., RODRIGUEZ E.E., STOCK C., WAHL P. *"Manipulating surface order in iron telluride.* Science Advances, 2019, vol. 5 (3), p. eaav 3478. DOI: 10.1126/sciadv.aav3478.

[139] KIIAMOV A.G., LYSOGORSKIY Y.V., VAGIZOV F.G., TAGIROV L.R., TAYURSKII D.A., **CROITORI D.**, TSURKAN V., LOIDL A. "*Mossbauer spectroscopy evidence of intrinsic non-stoichiometry in iron telluride single crystals*", Annalen der Physik, 2016, vol. 529 (4), p. 1600241. DOI 10.1002/andp.201600241. [140] VERWEY E.J.W., HEILMANN E.L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels. J. Chem. Phys. 1947, vol. 15, p. 174. 10.1063/1.1746464.

[141] BEAN, C.P., *Magnetization of Hard Superconductors*, Phys. Rev. Lett., 1962, vol. 8, p. 250. ISSN:1079-7114.

[142] BEAN, C.P. Magnetization of High-Field Superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 1964, vol. 36, p. 90.

[143] PROZOROV, R., NI, N., TANATAR, M.A., KOGAN, V.G., GORDON, R.T., MARTIN, C., BLOMBERG, E.C., PROMMAPAN, P., YAN, J.Q., BUDKO, S.L., CANFIELD, P.C. Vortex phase diagram of Ba(Fe0,93Co0,07)2As2). *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 78, p. 224506. ISSN: 2469-9969.

[144] **CROITORI, D.**, ȚURCAN, V. *Creșterea monoctristalului Fe*<sub>1,06</sub> *Te și studiul proprietăților structurale și electrice ale compusului Fe*<sub>1.6</sub>*Te*, În *Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației, conferința științifică internațională (2016; Cahul)*. Conferința Științifică Internațională "Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației", 7 iunie 2016 – Cahul : Universitatea de Stat "B. P. Hașdeu", 2016, p. 360-362. ISBN 978-9975-88-007-7.

[145] LIU, T.J., KE, X., QIAN, B., HU, J., FOBES, D., VEHSTEDT, E.K., PHAM, H., YANG, J.H., FANG, M.H., SPINU, L., SCHIFFER, P., LIU, Y., MAO, Z.Q. Charge-carrier localization induced by excess Fe in the superconductor Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>. *Phys. Rev. B*. 2009, vol. 79, p. 174509. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.174509.

[146] WERTHAMER, N.R., HELFAND, E., HOHENBERG, P.C. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H<sub>c2</sub> III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. *Phys. Rev.* 1966, vol. 147, p. 295.

[147] SALES, B.C., SEFAT, A.S., MCGUIRE, M.A., JIN, R.Y., MANDRUS, D., MOZHARIVSKYJ, Y. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe<sub>1+y</sub>Te<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 79, p. 094521. ISSN: 2469-9969.

[148] KSENOFONTOV, V., WORTMANN, G., CHUMAKOV, A.I., GASI, T., MEDVEDEV, S., MCQUEEN, T.M., CAVA, R.J., FELSER, C. Density of phonon states in superconducting FeSe as a function of temperature and pressure. *Phys. Rev. B.* 2010, vol. 81, p. 184510. ISSN 2469-9969.

[149] PHELAN, D., MILLICAN, J.N., THOMAS, E.L., LEAO, J.B., QIU, Y., PAUL, R. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of FeSe<sub>1-x</sub> superconductors. *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 79, p. 014519. ISSN: 2469-9969.

[150] HARDY, F., WOLF, T., FISHER, R.A., EDER, R., SCHWEISS, P., ADELMANN, P., LOEHNEYSEN, H.V., MEINGAST, C. Calorimetric evidence of multiband superconductivity in Ba(Fe<sub>0.925</sub>Co<sub>0.075</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals. *Phys. Rev. B*. 2010, vol. 81, p. 060501(R). ISSN: 2469-9969.

[151] BOUQUET, F., WANG, Y., FISHER, R.A., HINKS, D.G., JORGENSEN J.D., JUNOD A., PHILLIPS, N.E. Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB<sub>2</sub>. *Europhys. Lett.* 2001,vol. 56, p. 856. DOI: 10.1209/epl/i2001-00598-7.

[152] PADAMSEE, H., NEIGHBOR, J.E., SHIFFMAN, C.A. Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors. *J. Low Temp. Phys.* 1973, vol. 12, p. 387. ISSN: 1573-7357.

[153] KANT, C., DEISENHOFER, J., GÜNTER, A., SCHRETTLE, F., LOIDL, A., ROTTER, M., JOHRENDT, D. Magnetic and superconducting transitions in  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  studied by specific heat. *Phys. Rev. B.* 2010, vol. 81, p. 014529. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.014529.

[154] POPOVICH, P., BORIS, A.V., DOLGOV, O.V., GOLUBOV, A.A., SUN, D.L.; LIN, C.T.; KREMER, R.K., KEIMER, B. Specific heat of Ba<sub>0.68</sub>K<sub>0.32</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystal: evidence for multiband strong-coupling superconducting state. *Phys. Rev. Lett.* 2010, vol.105, p.027003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.027003.

[155] CHARNUKHA, A., CVITKOVIC, A., PROKSCHA, T., PROPPER, D., OCELIC, N., SUTER, A., SALMAN, Z., MORENZONI, E., DEISENHOFER, J., TSURKAN, V., LOIDL, A., KEIMER, B., BORIS, A.V. Nanoscale layering of antiferromagnetic and superconducting phases in Rb<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> single crystals. *Phys. Rev. Lett.* 2012, vol. 109, p. 017003. ISSN: 1079-7114.

[156] KSENOFONTOV V. et al., to be published

[157] KRZTON-MAZIOPA, A., SVITLYK, V., POMJAKUSHINA, E., PUZNIAK, R., CONDER, K. Superconductivity in alkali metal intercalated iron selenides. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016, vol. 28, p. 0293002. ISSN: 0953-8984.

[158] ZENG, B., SHEN, B., CHEN, G.F., HE, J.B., WANG, D.M., LI, C.H., WEN, H.H. Nodeless superconductivity of single-crystalline  $K_xFe_{2-y}Se_2$  revealed by the low-temperature specific heat. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 83, p. 144511. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144511.

[159] KSENOFONTOV, V., MEDVEDEV, S.A., SCHOOP, L.M., WORTMANN, G., PALASYUK, T., TSURKAN, V., DEISENHOFER, J., LOIDL, A., FELSER, C. Superconductivity and magnetism in Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub> under pressure. *Phys. Rev B*. 2012, vol. 85, p. 214519. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.214519.

Declarație privind asumarea răspunderii

Subsemnata, Croitori Dorina, 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.

Autor: Semnătura Data 

## INFORMAȚII PERSONALE Dorina CROITORI



#### str. Alba Iulia 202, 2071 Buiucani (Republica Moldova)

- 69121613
- 🔀 dorinacroitori@gmail.com
- Skype dorina.croitori

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ	
2015-Prezent	Cercetător știintific în cadrul Laboratorului Fizica Compușilor Semiconductori "S. Rădăuțanu"al Institutului de Fizică Aplicată, Chișinău (Republica Moldova)
EDUCAȚIE ȘI FORMARE	
11/01/2016-11/01/2019	Studii de doctorat, program de doctorat: 134.01 Fizica și tehnologia materialelor, domeniul de studii: științe fizice
	Universitatea Dimitrie Cantemir, Chișinău (Republica Moldova)
15/09/2013-12/06/2015	Masterat: specialitatea: Fizică modernă și tehnologii formative Universitatea de Stat din Tiraspol, Chisinau (Republica Moldova) www.ustm.md
01/09/2009–15/06/2013	Licență: Specialitatea: Fizică și matematică Universitatea de Stat din Tiraspol, Chisinau (Republica Moldova)
01/09/2006-10/06/2009	studii liceale Liceul Teoretic,,Onisifor Ghibu"
	str. Vasile Lupu 149, 3505 Orhei (Republica Moldova)
	Participări în proiecte științifice naționale și internaționale: 2014 - 2017 - Executor în Proiectul de cercetare SCOPES IZ73Z0_152734 (Switzerland – R Moldova).
	2016 – 2017 - Executor în Proiectul pentru tineri cercetători 16.80012.02.03F (R. Moldova).
	2015-2018- Executor în Proiectul Instituțional al IFA: CSSDT 15.817.02.06F (R. Moldova)
	2017 – 2018 - Executor în Proiectul pentru tineri cercetători 16.80012.02.25F (R. Moldova)

2018-2019 Executor în Proiectul pentru tineri cercetători 18.80012.02.10F (R. Moldova).



#### Curriculum vitae

#### Lucrări științifice și științifico-metodice:

15 Participări la conferințe, simpozioane științifice naționale și internaționale;

6 publicații în reviste cu factor de impact:

- Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (Factor de impact 0,931);
- Annalen der Physik (Factor de impact 3,276)
- Physica Status Solidi B (Factor de impact 3,721)
- Physical Review B (Factor de impact 3,84);
- Science Advances (Factor de impact 12,804).
- 1 publicație în revistă națională:

Moldavian Journal of the Physical Sciences (Categoria C).

#### Participări la manifestări științifice

2016, 2018 - Conferința internațională "Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației (Cahul, R. Moldova),

**2016, 2018** - International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (Chisinau, R. Moldova),

2016 - Conferința internațională "Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători", (Chisinau, R. Moldova),

2017 – International conference ,,Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society" (Chisinau, R.Moldova),

2018 - Deutsche Physikalische Gesellschft (Berlin, Germany),

2018 - International Conference on Superconductivity and Magnetism (Antalya, Turkey),

2018 – International Conference "Modern Development of Magnetic Resonance" (Kazan, Russia).

2018 – International Conference "Modern Trends in Condensed Matter"

2019 - Deutsche Physikalische Gesellschft (Regensburg, Germany).

#### 2019 Distinctii. Diploma de onoare a Ministerului Educatiei, Culturii si Cercetarii al Republicii Moldova

Diploma de onoare in semn de profunda recunostinta si apreciere inalta pentru activitatea remarcabila, merite deosebite in dezvoltarea cercetarii pentru promovarea RM la nivel international

#### COMPETENTE PERSONALE

#### Limba(i) matemă(e)

en

spa

Limbile st

română

răine	ÎNȚELEGERE		VORBIRE		SCRIERE				
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral					
gleză	B2	B2	B1	B1	B2				
rusă	B2	B2	B1	B1	B1				
aniolă	B1	B2	A2	A2	B1				
	Niveluri; A1 si A2: Utilizator elementar - B1 si B2: Utilizator independent - C1 si C2: Utilizator experimentat								

Cadrul european comun de referintă pentru limbi străine

# Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei de doctor Articole stiintifice în reviste recenzate de profil:

- KIIAMOV, A. G., LYSOGORSKIY Y. V., VAGIZOV, F.G., TAGIROV, L. R., TAYURSKII, D. A., CROITORI, D., TSURKAN, V., LOIDL, A. Mossbauer spectroscopy evidence of intrinsic non-stoichiometry in iron telluride single crystals. În: *Annalen der Physik*, 2016, vol. 529 (4), p. 1600241. Doi: 10.1002/andp.201600241.
- KIIAMOV, A.G., LYSOGORSKIY, Y.V., VAGIZOV, F. G., TAGIROV, L.R., TAYURSKII, D. A., SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.-A., TSURKAN, V., CROITORI, D., GÜNTHER, A., MAYR, F., LOIDL, A., Vibrational properties and magnetic specific heat of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe<sub>2</sub>. În: *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 98 (21), p. 214411. Doi: :10.1103/PhysRevB.98.214411.
- TRAINER, C., YIM, C.M., CROITORI, D., TURKAN, V., LOIDL, A., RODRIGUEZ, E.E., STOCK, C., WAHL, P. Manipulating surface order in iron telluride În: *Science Advances*, 2019, vol 5 (3), p. eaav 3478. Doi: 10.1126/sciadv.aav3478.
- KIIAMOV, A. G., TAGIROV, L.R., VAGIZOV, F.G., TAYURSKII, D.A., KRUG VON NIDDA, H.-A., CROITORI, D., TSURKAN, V., LOIDL, A. Evidence of the Plaquette Structure of Fe1+xTe Iron Telluride: Mössbauer Spectroscopy Study. În: *Phys. Status Solidi B*, 2019, vol. 256(8), p. 1800698. Doi: 10.1002/pssb.201800698.
- KIIAMOV, A.G., TAYURSKII, D.A., VAGIZOV, F.G., CROITORI, D., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H.-A., TAGIROV, L.R. DFT and Mössbauer spectroscopy study of FeTe0.5Se0.5 Single Crystal. În: *JETP Letters*, 2019, vol. 109 (4), pp. 266-269. ISSN: 0021-3640.
- BASKAKOV, A.O., OGARKOVA, YU. L., LYUBUTIN, I. S., STARCHIKOV, S. S., KSENOFONTOV, V., SHYLIN, S. I., KROITOR, D., TSURKAN, V., MEDVEDEV, S. A., NAUMOV, P. G. Pressure-Induced Semiconductor-Semimetal Transition in Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>S<sub>2</sub>.
   În: *JETP Letters*, 2019, vol 109, pp. 536-540. Doi: 10.1134/S0021364019080058.
- CROITORI, D., FILIPPOVA, I., KRAVTSOV, V., GÜNTHER, A., WIDMANN, S., REUTER, D., KRUG VON NIDDA, H.-A., DEISENHOFER, J., LOIDL, A., TSURKAN, V. Structure, superconductivity, and magnetism in Rb<sub>1-x</sub>Fe<sub>1,6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub>. În: *arXiv:1909.02444*. Submitted to *Phys. Rev.* on 5 Sep 2019.
- CROITORI, D., Growth of FeTe single crystals and investigation of their structure and magnetic proprieties., În: Mold. J. Phys. Sc., 2017, vol. 15(3-4), pp.130-133. ISSN: 1810-648X.

## Teze în culegeri științifice

în lucrările conferințelor științifice internaționale desfășurate peste hotare:

- SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H.-A., FILIPOVA, I., CROITORI, D., GÜNTHER A., KIIAMOV, A., TAGIROV, L., VAGIZOV F., GAVRILOVA T., LOIDL A. Magnetic properties of chain antiferromagnets KFeS<sub>2</sub> and RbFeSe<sub>2</sub>. În: *Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)*, 11-16.03.2018, Berlin, Germany. DPG Book of abstracts 2018, MA 21.71.
- KIIAMOV, A.G., LYSOGORSKIY, Y.V., TAGIROV, L.R., VAGIZOV, F., TAYURSKII, D.A., SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.A., TSURKAN, V., CRIOTORI, D., GÜNTHER, A., MAYR, F., LOIDL, A. Lattice vibration properties and magnetic heat capacity of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe<sub>2</sub>. În: 6<sup>th.</sup> *International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM)*, 29 April-4 May 2018, Antalya, Turkey. ICSM Book of abstracts 2018, ID:3381, p. 336.
- KIIAMOV, A., VAGIZOV, F., TAGIROV, L. R., GAVRILOVA, T., SEIDOV, Z., TSURKAN, V., FILIPOVA, I., CROITORI, D., KRUG VON NIDDA, H.-A., GÜNTHER, A., LOIDL, A. Magnetic Properties of Antiferromagnetic Chain Ternary Chalcogenides TIFeS<sub>2</sub> and RbFeSe<sub>2</sub>. În: *Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR)*, 24-28 September, Kazan, Russia. MDMR Book of abstracts 2018, p. 153.
- SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H-A., FILIPOVA, I., CROITORI, D., GÜNTHER, A., KIIAMOV, A., VAGIZOV, F., TAGIROV, L.R., LOIDL, A. Magnetic properties of antiferromagnetic chain ternary sulphides KFeS<sub>2</sub> and TIFeS<sub>2</sub>. În: *Modern Trends in Condensed Matter (MTCMP)*, 24-26 September, Baku, Azerbaijan. MTCMP Book of abstracts 2018, p. 135.
- KRUG VON NIDDA, H.-A., KIIAMOV, A., TAGIROV L., LYSOGORSKY, Y., TAYURSKII D., SEIDOV, Z., TSURKAN, V., CROITORI, D., GÜNTHER, A., VAGIZOV, F., MAYR, F., LOIDL, A. Spin reduction in covalent chain antiferromagnet RbFeSe<sub>2</sub>. În: *Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)*, 31.04-05.05.2019, Regensburg, Germany, DPG Book of abstracts 2019, MA 15.65.

### Teze în culegeri științifice

în lucrările conferințelor științifice internaționale desfășurate în Republica Moldova:

 CROITORI, D., ŢURCAN, V. Creșterea monoctristalului Fe<sub>1,06</sub> Te și studiul proprietăților structurale și electrice ale compusului Fe<sub>1,6</sub>Te. În: *Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*, 7 iunie 2016, Cahul, R. Moldova. Rezumate 2016. pp. 360-362. ISBN 978-9975-88-007-7.

- TSURKAN, V., WIDMANN, S., GUNTHER, A., FILIPPOVA, I., KRAVTSOV, V. CH., CROITORI, D. Electronic correlations in Rb-Fe-Se-S system. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (MSCMP), 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2016, p. 41. ISBN: 978-9975-71-819-6.
- CROITORI, D. Growth of FeTe single crystals and investigation of structural and magnetic proprieties. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (MSCMP), 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova R., MSCMP Book of abstract 2016, p. 105. ISBN: 978-9975-71-819-6.
- FILIPPOVA, I., KRAVTSOV, V. CH., CROITORI, D. TSURKAN, V., Structural peculiarities of S-Substituted Rb<sub>0.8</sub> Fe<sub>1.6</sub> Se<sub>2</sub>. În: 8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP), 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstract 2016, p. 110. ISBN: 978-9975-71-819-6.
- CROITORI, D. ŢURCAN, V. Structura, proprietățile magnetice și electrice ale compusului Fe<sub>1+x</sub>Te. În: Conferința internațională "*Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*" ediția V, UnASM, 25 mai 2016, Chisinău, R. Moldova. Rezumate, UnASM, Chișinău, 2016, Vol. II, pp. 27-30. ISBN: 978-9975-933-84-1.
- CROITORI, D., TSURKAN, V. Growth, Structural and Magnetic Properties of the Linear Chain Antiferomagnet KFeS<sub>2</sub>. În: *Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society*, 21-22 September 2017, Chisinau, Moldova R. Book of abstract 2017, p. 49. ISBN 978-9975-9787-1-2.
- CROITORI, D., TSURKAN, V. Obţinerea şi proprietăţile structurale ale compuşilor din sistemul FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>, x = 0.1 - 0.5. În: Conferinţa internaţională "*Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*", 7 iunie 2018, Cahul, R. Moldova. Rezumate, 2018, pp. 316-320. ISBN: 978-9975-88-040-4.
- CROITORI, D., TSURKAN, V. Structura, proprietățile magnetice şi electrice ale compusului Fe<sub>1+x</sub>Te. În: Conferința internațională *"Tendințe contemporane ale dezvoltării ştiinței: Viziuni ale tinerilor cercetători"* ediția VII. UnASM, 15 iunie 2018, Chişinău, R. Moldova. Rezumate, UnAȘM, Chişinău, 2018, Vol. I. pp. 37-41. ISBN: 978-9975-108-45-4.
- CROITORI, D., REUTER, D., TSURKAN, V. Thermal treatment and substitution influence on physical properties of Rb<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2-z</sub>S<sub>z</sub> system. În: 9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (MSCMP), 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2018., p. 110. ISBN: 978-9975-142-35-9.

 SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H-A., FILIPPOVA, I., CROITORI, D., GUNTHER, A., KIIAMOV, A., TAGIROV, L., VAGIZOV, F., GAVRILOVA, T., LOIDL, A. Magnetic properties of chain antiferromagnets KFeS<sub>2</sub> and RbFeSe<sub>2</sub>. În: 8<sup>th</sup> *International Conference on Materials Science and Condenced Matter Physics (MSCMP)*, 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2018, p. 193. ISBN: 978-9975-142-35-9.