

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII  
UNIVERSITATEA DE STAT „DIMITRIE CANTEMIR”  
CONSORȚIUL ACADEMIC (INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, INSTITUTUL DE  
INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII „D. GHIȚU” ȘI  
UNIVERSITATEA „D. CANTEMIR”)  
ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE FIZICE**

**Cu titlu de manuscris**

**C.Z.U.:539.21:538.945(043.3)**

**CROITORI DORINA**

**CORELAȚIILE STRUCTURALE, MAGNETICE ȘI ELECTRONICE ÎN  
SUPRACONDUCTORI NECONVENȚIONALI  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$  ȘI  $\text{RbFe}_2\text{Se}(\text{S})_2$**

**Program de doctorat: 134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

**(limba română)**

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

**CHIȘINĂU, 2019**

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

Conducător de doctorat:

**ȚURCAN Vladimir**, doctor habilitat în științe fizico-matematice, cercetător conferențiar

**Componența Comisiei de Susținere Publică a Tezei de Doctorat:**

1. CULIUC Leonid, academician, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, **președinte**
2. NICA Denis, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, **referent**
3. BOUROȘ Pavlina, doctor în științe chimice, cercetător conferențiar, **referent**
4. SANDULEAC Ionel, doctor în științe fizice, conferențiar universitar, **referent**
5. ȚURCAN Vladimir, doctor habilitat în științe fizico-matematice, cercetător conferențiar, **membru**

Susținerea publică va avea loc pe data de 23 Decembrie 2019 la ora 10-00 în ședința Comisiei de Susținere Publică a Tezei de Doctorat, în Sala Polivalentă a Universității „Dimitrie Cantemir”

Teza și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca științifică „Andrei Lupan”, Biblioteca USDC, pe pagina Web a USDC și pe pagina Web a ANACEC ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Rezumatul a fost expediat la 15 noiembrie 2019

Secretar

IASENIUC Oxana, doctor în științe fizice

Conducător de doctorat

**ȚURCAN Vladimir**, doctor habilitat în științe fizico-matematice, cercetător conferențiar

Autor

CROITORI Dorina

## CUPRINS

<b>1. CUVINTE-CHEIE.....</b>	<b>4</b>
<b>2. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII.....</b>	<b>4</b>
<b>3. METODOLOGIA CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE.....</b>	<b>5</b>
<b>4. SINTEZA CAPITOLELOR.....</b>	<b>7</b>
<b>5. CONCLUZII GENERALE.....</b>	<b>17</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>21</b>
<b>7. LISTA SELECTIVĂ A PUBLICAȚIILOR AUTORULUI.....</b>	<b>22</b>
<b>8. ADNOTARE.....</b>	<b>24</b>
<b>9. SUMMARY.....</b>	<b>25</b>

**CUVINTE-CHEIE: Supraconductori neconvenționali, antiferomagneți anizotropi, structura magnetică unidimensională, structura lamelară, simetria tetragonală, ordonarea vacanțelor, separarea fazelor, temperatura de tranziție structurală, temperatura de tranziție magnetică, moment magnetic local, susceptibilitatea magnetică, capacitatea termică, temperatura Debye, coeficientul Sommerfeld, starea de bază, diagrama de fază.**

## **SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII**

### **Actualitatea temei**

Materialele supraconductoare în baza pnictizilor și calcogenizilor de fier joacă un rol deosebit pentru fizica și știința materialelor electronice moderne. 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 coexistența stărilor supraconductoare și antiferomagnetice, cât și de perspectiva aplicării în diferite domenii ale electronicii și electrotehnicii contemporane.

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  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ , cu temperatura critică de 26 K [1] a inițiat cercetări intense în domeniul materialelor complexe. În scurt timp, au fost descoperite mai multe grupe de materiale supraconductoare în baza de fier cu compoziția și structura cristalină diferită. Optimizările proprietăților materialelor supraconductoare prin diferite dopări și substituții a dus la creșterea semnificativă a temperaturii critice, care atinge valorile record de 55 K pentru probe bulk [2] și 65-100 K [3,4] pentru monostraturi. Complexitatea compozițională și structurală a SC în baza pnictizilor și calcogenizilor de fier creează un teren fertil pentru interacțiunea stărilor magnetice și supraconductoare.

Printre materialele supraconductoare bazate pe fier, compușii  $\text{FeSe}$  și  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(S)_x$  se deosebesc prin structură cristalină simplă constituită din planuri ale ionilor de fier aranjate de-a lungul axei  $c$  în structura tetragonală. Ele se consideră ca materiale model pentru analiza mecanismelor supraconductibilității neconvenționale întrucât nu există atomi interplanari prezenți în arsenizii SC, ceea ce permite de a cerceta corelațiile magnetice și supraconductoare în afara efectelor ionilor mediatorii. Recent a fost stabilit că intercalarea compusului  $\text{FeSe}$  cu ionii de Rb permite de a majora temperatura critică de la  $T_c = 9$  K (pentru  $\text{FeSe}$ ) până la  $T_c = 33$  K pentru  $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  [5]. O proprietate neobișnuită a acestor materiale este coexistența stării supraconductoare cu starea antiferomagnetică (AFM) cu temperatura Néel  $T_N$ , care depășește 550 K, cu momentele magnetice locale puternice ale ionilor de fier de circa  $3 \mu_B$ . Datorită faptului că starea supraconductoare (SC) a compușilor intercalați din sistemul Rb-Fe-Se există într-un

diapazon foarte îngust de concentrații, cercetarea corelațiilor dintre proprietățile structurale, magnetice și electronice este foarte dificilă. Recent s-a stabilit că substituția anionică permite de a varia în mod continuu temperatura critică și a evidenția corelațiile electronice, structurale și magnetice, precum și a identifica mecanismele care duc la apariția stării SC neconvenționale.

Interesul cercetărilor fundamentale, cât și celor aplicative, se datorează potențialului de aplicare a materialelor supraconductoare în baza de fier pentru designul dispozitivelor electronice și electrotehnice noi. Prin urmare, cercetarea compușilor calcogenici  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , care sunt materiale model pentru studierea fenomenelor magnetice și supraconductoare, justifică actualitatea și importanța acestor cercetări.

**Scopul cercetării:** Investigarea proprietăților structurale, magnetice și electronice ale materialelor  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb, K, Cs}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , pentru analiza mecanismelor de supraconductibilitate, de schimb magnetic și a corelațiilor electronice, și aprofundarea cunoștințelor în acest domeniu actual al fizicii solidului și al științei materialelor.

**Obiectivele specifice cercetării** presupun:

- elaborarea procedeelelor de sintetizare a policristalelor și creștere a monocristalelor SC  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb, K, Cs}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  cu concentrația substituției anionice variabilă;
- investigarea proprietăților fizice ale sistemelor  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb, K, Cs}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  în funcție de compoziție și substituția anionică, care includ studiul stoichiometriei probelor, analiza structurală, magnetică, determinarea parametrilor SC, analiza mecanismelor conductibilității și capacității termice;
- determinarea pragului de percolație a stării SC, determinarea efectelor de corelare și stabilirea diagramelor de fază ale acestor sisteme.

### **METODOLOGIA CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE**

Pentru abordarea obiectivelor cercetării au fost utilizate următoarele metodologii și metode:

- pentru obținerea probelor policristaline - sintetizarea în stare solidă;
- pentru creșterea monocristalelor - metodologia și metodele Bridgman și flux;
- pentru analiza compoziției probelor - spectroscopia dispersiei după lungimea de undă (WDS) și după energie (EDX);
- pentru analiza structurală-difracția cu raze X pe poli și monocristale;
- pentru analiza proprietăților magnetice - magnetometria SQUID;
- pentru analiza proprietăților termodinamice - calorimetria de scanare diferențială;
- pentru analiza proprietăților electronice - rezistivitatea și capacitatea termică.

Metodele utilizate au un caracter complementar și permit obținerea informației fiabile despre starea electronică fundamentală, transformările structurale, magnetice și supraconductoare în materialele studiate.

### **Noutatea și originalitatea științifică a rezultatelor:**

- Au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice de creștere și obținute probe poli- și monocristaline perfecte ale compușilor  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ), și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ .

- A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, termodinamice și electronice ale materialelor sus numite într-un interval larg de temperaturi  $1,8 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ , și câmpuri magnetice până la 9 T.

- Au fost determinați parametrii principali structurali (parametrii rețelei cristaline, pozițiile ionilor, distanțele și unghiurile dintre ioni), parametrii magnetici (temperatura de tranziție magnetică), și parametrii supraconductori (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 ale monocristalelor compușilor unidimensionali de tip  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) au demonstrat structura unifazică și absența impurităților. Spectroscopia cu raze X cu dispersia după lungimea de undă și după energie au evidențiat compoziția stoichiometrică a probelor. S-a stabilit că susceptibilitatea magnetică manifestă ordonarea antiferomagnetică. Comportamentul linear al susceptibilității magnetice mai sus de temperatura  $T_N$  fără saturație sugerează caracterul metalic al compușilor  $\text{AFeX}_2$  și presupune o interacțiune puternică de schimb „intrachain” Fe-Fe.

- Cercetările magnetice ale monocristalelor de tip  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  cu diferite substituții  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) au evidențiat ordonarea antiferomagnetică în compușii cu stoichiometria  $\text{FeTe}$ ,  $\text{FeTe}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ , și  $\text{FeTe}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ . Pentru probele  $\text{FeTe}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$  a fost depistată starea „spin-glass-like”. Pentru compusul  $\text{FeTe}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ , s-a demonstrat posibila coexistență a stării AFM cu starea SC filamentară. Măsurătorile căldurii specifice pentru probele  $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$  au evidențiat o valoare extrem de mică a coeficientului Sommerfeld rezidual ceea ce indică un volum mare a fazei SC (până la 97 %) și demonstrează calitatea înaltă a probelor preparate.

- Măsurătorile histerezisului magnetic au arătat valori înalte ale densității curentului critic pentru probele supraconductoare  $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$  care sunt atribuite neomogenităților intrinsece datorate dezordinei în pozițiile cationice și anionice. Valoarea curentului critic de  $2,3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$

obținută pentru  $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$  este valoarea record și este importantă pentru aplicații în energetică.

- În premieră, pentru compușii  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  s-a demonstrat că pragul de percolație a stării supraconductoare se atinge la substituția  $z = 1,2$ . S-a stabilit că starea SC coexistă cu starea AFM, care persistă în toate probele independent de substituție. S-a stabilit caracterul anizotrop al stării AFM. S-a stabilit că temperatura Néel scade 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  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  s-a stabilit structura cristalină cu vacanțe de fier. S-a stabilit că 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  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  cu  $z \leq 1,2$  manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metal-semiconductor. S-a determinat că starea de bază a compușilor cu  $z > 1,2$ , inclusiv a probei cu  $z = 2$ , este de asemenea metalică.

- S-a stabilit o reducere considerabilă a intensității anomaliilor capacității termice la tranziția în stare supraconductoare, care are loc odată cu creșterea substituției în  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , ceea ce indică reducerea densității de stări la nivelul Fermi. Acest fapt explică suprimarea supraconductibilității 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. Rezultatele experimentale obținute în cadrul cercetărilor efectuate constituie un fundament 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 lor în diverse aplicații electronice și electrotehnice moderne.

### **SINTEZA CAPITOLELOR**

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

**Primul capitol** prezintă analiza literaturii referitoare la compușii ternari calcogenici cu

formula generală  $AFeX_2$  (unde  $A = K, Rb, Cs$ ;  $X = S, Se$ ) și structura unidimensională și la compușii supraconductori pe bază de Fe cu temperaturi critice înalte care reprezintă un grup de materiale cu proprietăți magnetice remarcabile și structură bidimensională. Se constată creșterea considerabilă a interesului asupra calcogenizilor ternari de fier începând cu anul 2008 când au fost descoperit primul supraconductor din familia pnictizilor și calcogenizilor de fier cu temperatura critică de 26 K [1]. La momentul actual familia supraconductoarelor pe bază de Fe a fost extinsă până la peste 100 membri, clasificați în patru clase principale. Fiecare din aceste clase posedă un șir de particularități fizice comune, dar și caracteristici specifice. Se constată că evidențierea acestor similarități și diferențe va contribui la înțelegerea mecanismelor supraconductibilității neconvenționale. Sunt descrise proprietățile generale caracteristice materialelor ternare calcogenice cu formula generală  $AFeX_2$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ , și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ , care erau cunoscute la momentul începerii cercetării date. Sunt indicate lacune în domeniul actual de cercetare și demonstrată necesitatea elaborării studiului mai aprofundat în scopul de a evidenția mecanismele supraconductibilității neconvenționale în calcogenizii supraconductori pe bază de Fe.

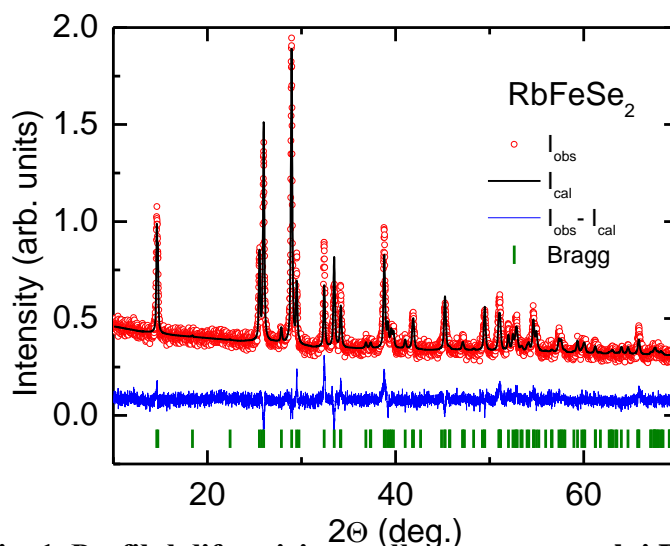
**În capitolul doi** sunt descrise metodologia și metodele de cercetare utilizate. Este descrisă tehnologia de obținere a compușilor din sistemele  $AFeX_2$ ,  $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ , și  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ . Sunt descrise metodele de analiză a compoziției, efectuate cu ajutorul microsondei electronice Cameca SX50. Sunt descrise metodele de cercetare a proprietăților structurale prin difracția cu raze X. Este de asemenea descris principiul de lucru al magnetometrului SQUID (MPMS-5, Quantum Design) utilizat pentru determinarea proprietăților magnetice. Este descrisă metoda de cercetare a conductibilității și a capacității termice cu ajutorul instalației PPMS (Quantum Design) precum și detaliile privind calorimetria de scanare diferențială efectuate cu sistemul PerkinElmer DSC-8500.

**În capitolul trei** sunt descrise obținerea, cercetările structurale, magnetice și a căldurii specifice ale monocristalelor compușilor unidimensionali de tip  $AFeX_2$  ( $A = Rb, Cs, K$ ;  $X = S, Se$ ). Este demonstrată compoziția stoichiometrică a probelor obținute prin cercetările WDS și EDX. Este prezentat studiul susceptibilității magnetice în regiunea paramagnetică și în starea cu ordonarea antiferomagnetică tridimensională mai jos de temperatura  $T_N$  pentru compușii  $RbFeSe_2$ ,  $KFeSe_2$  și  $RbFeS_2$ . Absența fazelor de impurități în aceste materiale a fost confirmată prin studiile structurale și compoziționale. Datele experimentale ale analizei cu microsonda electronică indică abateri minime ale compoziției probelor de la stoichiometria inițială. Măsurătorile WDS pentru proba  $KFeS_2$  au stabilit compoziția  $K_{1,065(16)}Fe_{0,986(27)}S_{2,000(25)}$ . În ceea ce privește compusul  $RbFeSe_2$ , pentru acesta s-a obținut compoziția  $Rb_{0,98}Fe_{0,98}Se_{2,00}$ .

În urma măsurătorilor XRD efectuate pe probele  $AFeX_2$  au fost determinați parametrii structurali principali, care descriu rețeaua cristalină, și anume, constantele rețelei cristaline și



distanțele interatomice. Studiile difracției cu raze X au confirmat apartenența monocristalelor de tip  $AFeX_2$  ( $A = K, Rb, X = S, Se$ ) la sistemul monoclinic, grupa spațială  $C2/c$  (Figura 1). În ceea ce privește analogii cu Cs, s-a stabilit că compușii  $CsFeS_2$  se cristalizează în sistemul ortorombic cu grupa spațială  $Immm$ , pe când compușii  $CsFeSe_2$  posedă structura monoclinică  $C2/m$ .



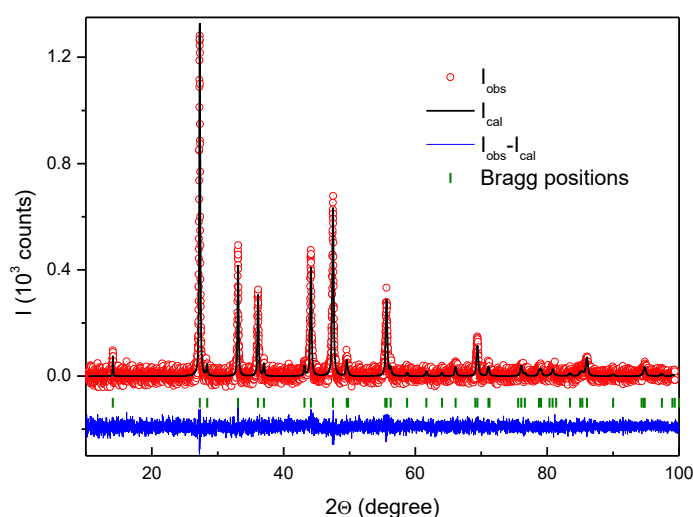
**Fig. 1. Profilul difracției pe pulbere a compusului  $RbFeSe_2$ .**

S-a stabilit că susceptibilitatea monocristalelor  $RbFeSe_2$  manifestă caracteristici tipice pentru sistemele magnetice unidimensionale, cu trecerea în stare antiferomagnetică la  $T < T_N = 248$  K. Mai jos de  $T_N$  susceptibilitatea se despică în două componente: paralelă și perpendiculară cu aranjarea direcției momentelor magnetice ale spinilor de-a lungul axei cristalografice  $b$  ( $H \perp c$ ). Susceptibilitatea magnetică pentru compusul  $KFeS_2$ , la  $T < T_N = 252$  K are un comportament similar compusului  $RbFeSe_2$ . La temperaturi mai mari decât  $T_N$ , compușii  $RbFeSe_2$  și  $KFeS_2$  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 susceptibilității la temperatura comparabilă cu schimbul „intra-chain”. Aceste date sunt în concordanță cu difracția cu neutroni și măsurătorile efectului Mössbauer [6].

În **capitolul patru** sunt descrise obținerea și investigarea monocristalelor de tip  $FeTe_{1-x}Se_x$  cu diferite substituții  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,5; x = 1$ ). 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 al compușilor în medii diferite sunt factorii principali în obținerea probelor de puritate și calitate înaltă. Creșterea monocristalelor  $FeTe_{1-x}Se_x$  a fost efectuată prin metodele flux și Bridgman. În metodele de creștere, temperatura de topire a fost variată între 700 °C

și 1100 °C, iar la final a fost menținută la temperatura de 1100 °C. Viteza de răcire a fost variată între 1 și 60 °C/oră.

Analiza spectrelor experimentale a difracției cu raze X pentru cristalele  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  și a celor calculate în cadrul programului Rietveld a confirmat structura tetragonală cu simetria  $P4/nmm$  și lipsa impurităților. Figura 2 prezintă profilul difracției cu raze X pentru proba  $\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$ . S-a confirmat faptul că, în compușii binari  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  ionii de Fe ocupă două poziții diferite: poziția tetraedrică a ionului Fe1 și interstițială - Fe2. Printre setul de probe obținute de tip  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ , s-au studiat următoarele compoziții:  $\text{Fe}_{1,094}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1,124}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1,15}\text{Te}$ . Constantele rețelei cristaline, pentru compușii  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  au arătat următoarele valori:  $a = b = 3,8259(2)$  Å și  $c = 6,2832(6)$  Å.



**Fig. 2. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a cristalului  $\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$ .**

Similar sistemului binar FeTe, structurile cristaline ale compușilor  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ), au fost indexate prin simetria  $P4/nmm$  a structurii tetragonale. Influența substituției asupra rețelei cristaline pentru diferite concentrații de substituție a fost stabilită din spectrele difracției cu raze X care au evidențiat descreșterea parametrilor  $a$  și  $c$  odată cu creșterea concentrației seleniului în sistem.

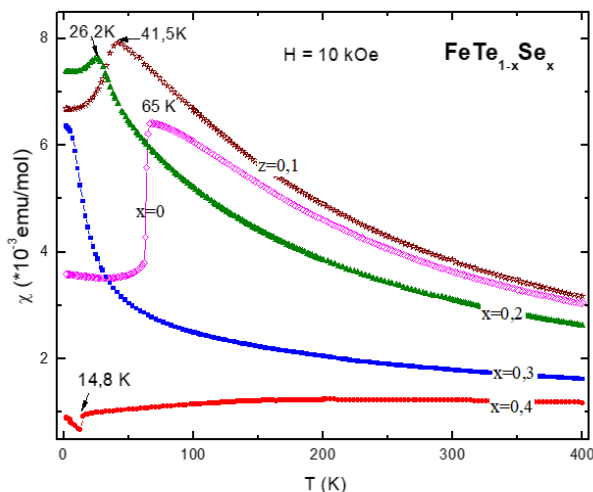
Din datele susceptibilității magnetice măsurate în câmp de 10 kOe în regiunea paramagnetică au fost determinați parametrii magnetici principali ale materialelor  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  (temperatura Curie-Weiss  $\theta_{CW}$  și momentul magnetic efectiv  $\rho_{eff}$ ). S-a stabilit că mai jos de 400 K, susceptibilitatea crește continuu odată cu scăderea temperaturii până la temperatura  $T_N$  unde se manifestă o anomalie bine pronunțată, după care valoarea susceptibilității scade brusc. La temperatura  $T_N$  are loc tranziția de fază în starea cu ordonarea antiferomagnetică de tip spin-density wave (SDW) stabilită prin studiile neutronografice [7]. Pentru probele 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  $y = 0,1$ . Valorile negative obținute pentru  $\Theta_{CW}$  demonstrează dominarea interacțiunilor antiferomagnetice în compușii  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ . Momentele magnetice  $p_{\text{eff}}$  ale compozițiilor studiate sunt relativ înalte, cu toate acestea, ele sunt mai mici decât valoarea teoretică de  $4,9 \mu_B$  pentru ionii localizați  $\text{Fe}^{2+}$  în starea cu spin maxim. S-a presupus că această diferență dintre valorile teoretice și cele experimentale denotă faptul că în acești compuși se găsesc ionii magnetici delocalizați.

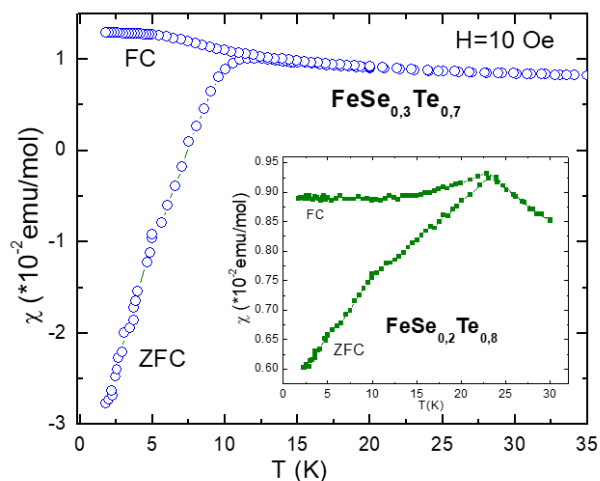
S-a stabilit că curba de magnetizare pentru compușii  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  cu  $0 \leq x \leq 0,3$  are un caracter linear. Din analiza comportamentului susceptibilității magnetice s-a stabilit că ordonarea antiferomagnetică (AFM) reprezintă o particularitate atât pentru compușii binari  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ , cât și pentru compușii ternari  $\text{FeTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$ ,  $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ , și  $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  (Figura 3). Dependentele obținute pentru compușii  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) arată că odată cu scăderea temperaturii are loc creșterea susceptibilității până la temperatura  $T_N$ . S-a stabilit că, odată cu creșterea substituției tranziția în stare antiferomagnetică  $T_N$  se deplasează spre temperaturi mai mici. La temperatura  $T_N$  pentru compușii cu stoichiometriile  $\text{FeTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$ ;  $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$  are loc tranziția de fază în starea cu ordonarea antiferomagnetică. Pentru aceste compoziții în intervalul de temperaturi paramagnetice, susceptibilitatea se descrie 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.

Măsurătorile susceptibilității magnetice pentru compusul  $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  efectuate în câmpuri slabe de 10 Oe (FC) aplicate paralel la axa  $c$ , după răcire în lipsa câmpului magnetic (ZFC) arată tranziția în stare supraconductoare (Figura 4). Temperatura de tranziție pentru această compoziție are valoarea de  $\sim 11$  K. La răcire în câmp (FC) pentru proba cu  $x = 0,3$  starea supraconductoare este suprimată, ceea ce este tipic pentru supraconductibilitatea neomogenă. Astfel, pentru compusul  $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  este caracteristică supraconductibilitatea filamentară, iar starea SDW probabil coexistă cu starea SC. Pentru proba  $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ , măsurătorile  $\chi(T)$  în câmpuri slabe, arată caracteristici similare compușilor cu starea de tip „spin-glass”, maximul susceptibilității fiind atestat la temperatura  $T = 26,2$  K (insetul din Figura 4). Neomogenitățile observate pentru această compoziție în măsurătorile ZFC la temperatura 10 K sugerează coexistența stării SDW cu starea supraconductoare.

În **capitolul cinci** este prezentată caracterizarea macroscopică a monocristalelor din sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  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 descrise creșterea, analiza compozițională, datele structurale, proprietățile magnetice (susceptibilitatea, histerezisul, susceptibilitățile ZFC și FC), conductibilitatea, calorimetria de scanare diferențială, și capacitatea termică.



**Fig. 3. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice  $\chi(T)$  pentru probele monocristaline  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ .**



**Fig. 4. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru probele  $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$  și  $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ , măsurate după răcire în câmp (FC) și în lipsa câmpului (ZFC).**

Pentru creșterea monocristalelor a fost utilizată metoda Bridgman. 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  $10^{-3}$  mbar. Fiolele au fost încălzite până la temperatura de 1070 °C și menținute timp de 5 ore la această 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. Concentrația elementelor în probele studiate a fost determinată pe probe despicate, utilizând analizatorul Cameca SX50. Analiza WDS nu a detectat devieri esențiale în raportul S /Se de la stoichiometria inițială pentru toate probele studiate. Concentrația de Fe din probele din diferite serii constituie aproximativ 1,6 ceea ce indică formarea compozițiilor cu vacanțe de Fe care corespund stoichiometriei 245.

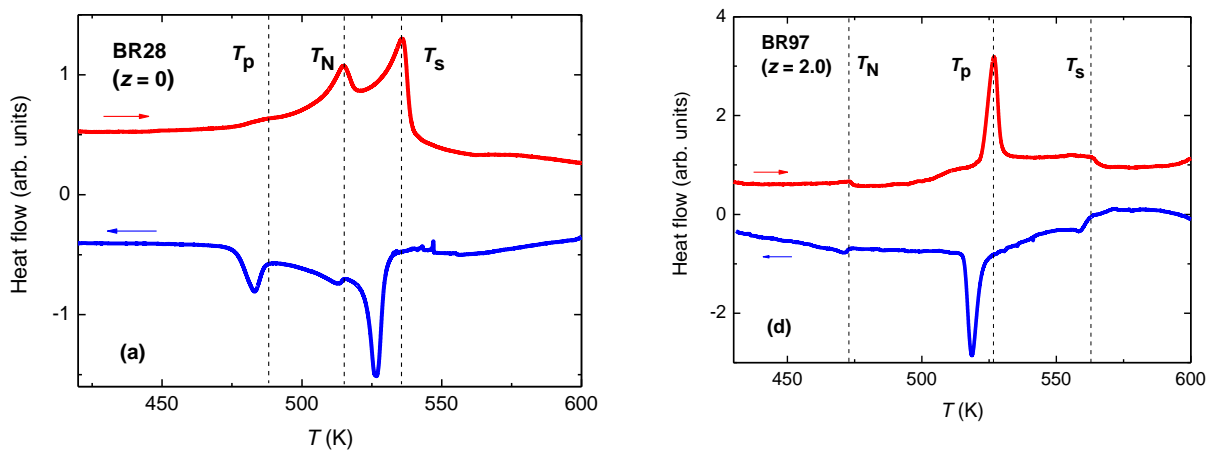
Pentru probele fără substituții ( $z = 0$ ), s-au observat două faze diferite cu „stripe”-uri metalice de mărimi micrometrice încorporate în faza 245. În condiții de rezoluție înaltă s-a determinat compoziția acestor „stripe”-uri, care corespunde  $\text{Rb}_{0,705(25)}\text{Fe}_{2,017(10)}\text{Se}_2$ . Astfel, a fost determinat că conținutul de Fe din „stripe”-uri corespunde fazei 122 cu deficiență de Rb. S-a stabilit că pentru probele cu cea mai mică substituție  $z = 0,1$ , nu a fost posibil de a detecta structura de tip „stripe” în domeniul micrometric. În același timp, prezența fazelor AFM și ne-magnetice metalice a fost detectată în toate probele prin experimentele Mössbauer, ceea ce indică că separarea fazelor în cristalele cu substituții anionice este realizată la nivel de submicrometri.

Analiza structurală cu raze X pe probe monocristaline din sistemul  $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$  a evidențiat pentru toate substituțiile, prezența celulei tetragonale cu parametrii rețelei  $a(b) \sim 19 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 14 \text{ \AA}$ . Structura cristalină inițială a fost rezolvată în cadrul grupe spațiale  $I4/m$  cu supracelula  $5 \times 5 \times 1$ . S-a stabilit caracterul linear al variației parametrilor rețelei cristaline  $a$  și  $c$  cu substituția  $z$ . Ambii parametri arată o descreștere odată cu creșterea conținutului de sulf în conformitate cu legea Vegard, indicând formarea soluției solide continue în sistem. Acest fapt, împreună cu absența unei schimbări suplimentare în simetria rețelei sugerează substituția statistică a ionilor de Se cu ionii de S în pozițiile anionice.

Pe lângă modelul structural inițial, fitarea structurală pentru toate probele a fost efectuată în cadrul celulei  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ , în grupa spațială  $I4/m$ . Pentru evidențierea distorsiunilor structurale și evoluției acestora în funcție de substituție, s-au analizat distanțele dintre ionii de Fe, distanțele dintre ionii de Fe și calcogeni Ch (Se sau S), precum și unghiurile în tetraedrele Fe2 și Fe1. S-a stabilit o scădere monotonă a distanțelor Fe-Ch pentru ambele tetraedre. S-a stabilit că rata de scădere pentru toate distanțele Fe-Ch este mult mai mare pentru substituții care depășesc nivelul de 1,2. Pentru substituțiile din intervalul  $z \leq 1,2$  distanțele în tetraedrul Fe2-Ch1 sunt mai mari decât în tetraedrul Fe1-Ch2, dar pentru  $z > 1,2$  acestea devin mai mici. În același timp, pentru  $z \leq 1,2$  raportul celor trei cele mai apropiate distanțe echivalente Fe2-Ch2 la distanța Fe1-Ch2 se schimbă doar puțin, în timp ce pentru substituția  $z = 1,2$  acesta începe să scadă esențial. Distanța Fe1-Fe2 și distanța „inter-cluster” Fe2-Fe2 arată o scădere mult mai puternică cu substituția decât distanța „intra-cluster” Fe2-Fe2. 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. Notăm la momentul dat că, supraconductibilitatea în probe dispare la substituții mai mari de  $z = 1,2$ . Este necesar de menționat și faptul că odată cu creșterea substituției, raportul distanțelor „intracluster” și „inter-cluster” crește și se apropie de unitate, ceea ce sugerează un aranjament structural în plan mult mai regulat.

Cercetarea variației unghiurilor pentru tetraedrele Fe1 și Fe2 cu creșterea substituției a stabilit că în tetraedrul Fe1 cele patru unghiuri mari  $\alpha_1$  și două unghiuri mici  $\alpha_2$  manifestă o tendință de apropiere de unghiul ideal  $109^\circ 47'$  odată cu creșterea substituției până la  $z = 2,0$ . 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 regulat indicând scăderea distorsiunilor rețelei.

Cercetările prin calorimetria de scanare diferențială (DSC) pentru proba fără substituție ( $z = 0$ ), au înregistrat trei anomalii pronunțate care se dezvoltă odată cu creșterea temperaturii de la 300 K până la 600 K (Figura 5(a)). Studiile difracției cu neutroni care au fost efectuate în lucrarea [9] au permis atribuirea anomaliei la cea mai mare temperatură  $T_s$  la tranziția structurală a fazei 245 dominante de la starea cu vacanțele ionilor de fier dezordonate într-o stare cu ordonarea vacanțelor. A doua anomalie la temperatura  $T_N$  a fost atribuită tranziției fazei dominante 245 în starea AFM. Anomalia la  $T_p$ , la cele mai mici temperaturi, a fost atribuită temperaturii de separare a fazelor, unde faza 122 cu deficit de Rb se separă de la faza 245. Analiza anomaliilor în semnalul DSC pentru cristalele din sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  a arătat că anomaliile înregistrate la  $T_s$  și  $T_p$  manifestă un histerezis pronunțat (până la 10 K) la ciclurile de răcire și de încălzire indicând faptul că acestea sunt legate de transformarea structurală de ordinul unu. Anomalia la  $T_N$  arată cel mai mic histerezis (2 - 3 K) după cum se așteaptă pentru transformarea magnetică de ordinul doi. Intensitățile anomaliilor structurale arată variații semnificative care au loc odată cu creșterea substituției. S-a stabilit că tranzițiile structurale arată schimbări nemonotone cu substituția, cu 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  $z = 2$ ). Studiul susceptibilității probelor efectuat în domeniul temperaturilor ridicate (între 300 și 600 K) a confirmat originea anomaliilor la  $T_N$  și  $T_p$ . A fost obținută o corelare foarte bună a pozițiilor temperaturii 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.



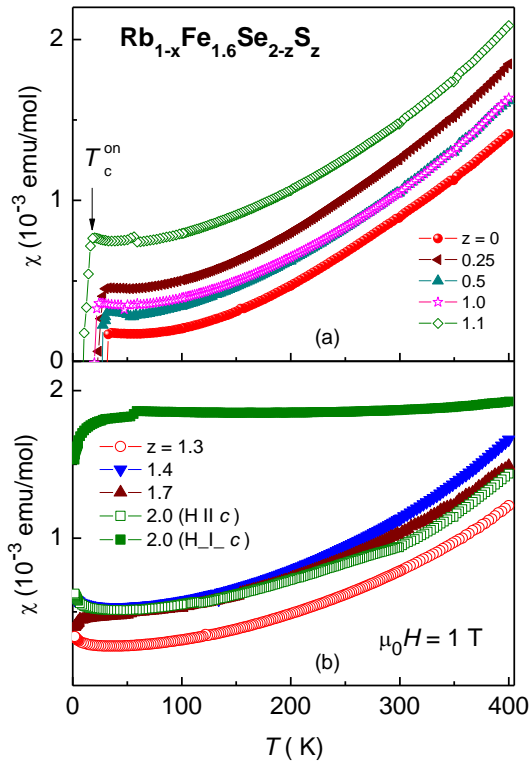
**Fig. 5. Dependența de temperatură a semnalului DSC pentru cristalele cu substituții  $z = 0$  și  $z = 2$ .**

Măsurătorile magnetice efectuate în câmp magnetic de  $H = 10$  kOe aplicat paralel la axa  $c$  au stabilit că pentru probele cu substituții, susceptibilitatea,  $\chi_{\parallel}$ , arată o creștere nelineară cu temperatura (Figurile 6 (a,b)). S-a stabilit că pentru temperaturi mai mici de 50 K, susceptibilitatea  $\chi_{\perp}$  măsurată în câmpul magnetic aplicat perpendicular axei  $c$  are o valoare mult mai mare și arată doar o schimbare nesemnificativă cu temperatura. Astfel de comportament al susceptibilității  $\chi_{\perp}$  și  $\chi_{\parallel}$  a fost stabilit pentru toate probele cu substituții și este caracteristic pentru un antiferomagnet anizotrop cu axa  $c$  fiind direcția alinierii spinilor. Prin urmare, s-a constatat că antiferomagnetismul anizotrop reprezintă o caracteristică specifică pentru întregul sistem  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ .

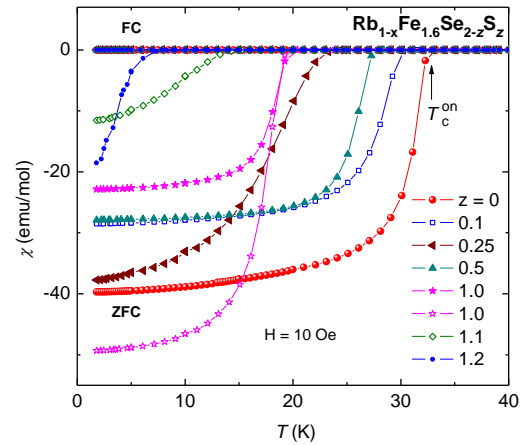
Cercetările dependențelor de temperatură ale susceptibilităților  $\chi_{ZFC}$  și  $\chi_{FC}$  pentru probele supraconductoare cu diferite substituții măsurate în câmp de  $H = 10$  Oe aplicat paralel cu axa  $c$  au stabilit valoarea foarte mică a susceptibilității FC datorită efectului de „pinning” puternic (Figura 7). În același timp, valoarea susceptibilității ZFC este semnificativă și indică efectul de ecranare de 100 % pentru probele cu  $z$  până la 1,2. Odată cu creșterea substituției de la 0 până la 1,2 s-a observat o reducere continuă a temperaturii de tranziție în stare supraconductoare (SC) de la 32,4 K până la 10 K, cu schimbare nemonotonă pentru nivelul substituției de 1/4. Tranziția în stare SC pentru probe cu substituția până la 50% ( $z = 1,0$ ) este foarte îngustă.

Cercetările dependențelor de temperatură ale rezistivității pentru probele supraconductoare și nesupraconductoare au stabilit caracterul nemonoton cu comportament semiconductor la temperaturi înalte, un maxim la temperatura caracteristică  $T_m$  cu scăderea temperaturii urmat de comportamentul metalic mai jos de temperatura  $T_m$  (Figurile 8 (a,b)). S-a stabilit că temperatura  $T_m$  arată o tendință spre valori mici cu creșterea substituției, cu excepția probelor cu  $z = 0,25$  și 1,4. S-a înregistrat că rezistivitatea reziduală pentru probele supraconductoare cu substituția  $z \leq 1,2$  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 a împrăstierii datorită dezordonării.

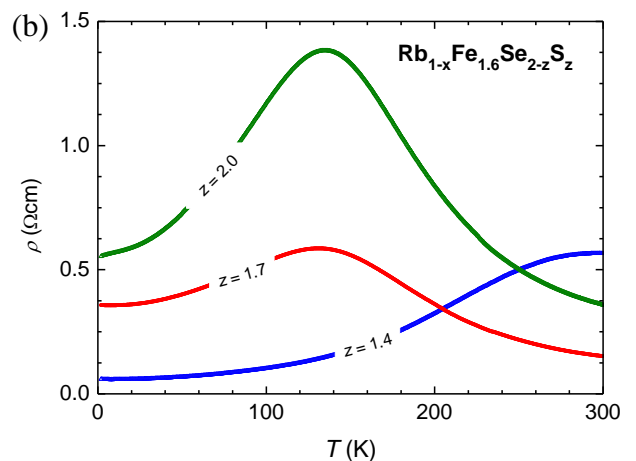
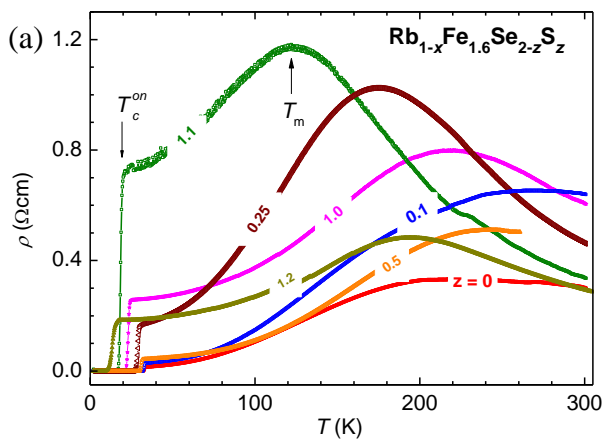
Măsurătorile rezistivității în câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției SC pentru probele cu diferite substituții au stabilit că odată cu creșterea câmpului magnetic, curbele rezistivității se deplasează spre temperaturi mai mici (Figura 9). Din aceste date au fost calculate câmpurile critice superioare  $H_{c2}(T)$  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 [9] folosind relația  $H_{c2}(0) = -0,69T_c (dH_{c2}(T)/dT)|_{T_c}$ . S-a stabilit că câmpul critic superior  $H_{c2}(0)$  crește de la 22 T pentru proba cu  $z = 0$  până la 35 T pentru proba cu  $z = 0,25$ , însă apoi scade cu creșterea ulterioară a conținutului de sulf, coborând până la valoarea de 9 T pentru proba cu  $z = 1,1$ .



**Fig. 6.** Dependența susceptibilității  $\chi_{||}$  de temperatură pentru probe supraconductoare (a);  $\chi_{||}$  și  $\chi_{\perp}$  pentru cele nesupraconductoare (b).



**Fig. 7.** Dependențele susceptibilității ZFC și FC de temperatură pentru diferite probe supraconductoare măsurate în câmp de 10 Oe aplicat de-a lungul axei  $c$ .

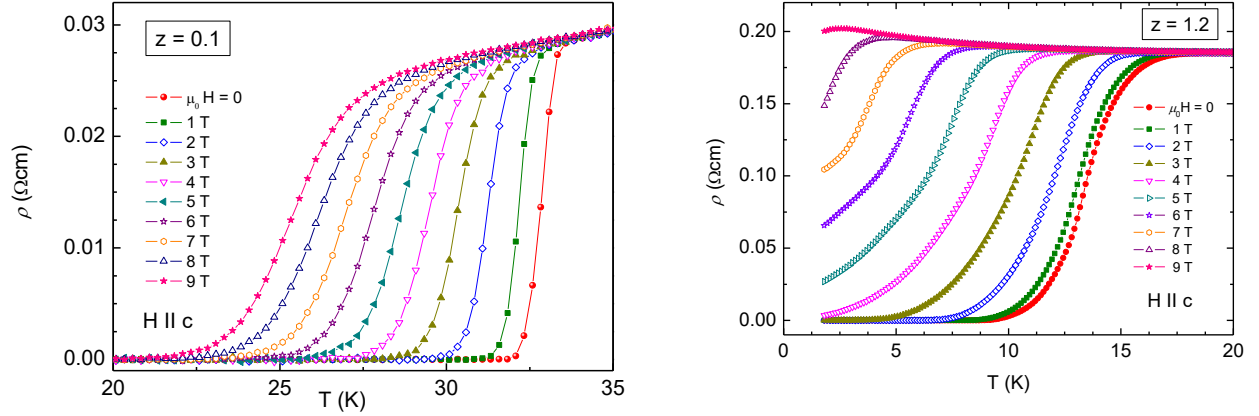


**Fig. 8.** Dependențele de temperatură ale rezistivității pentru probe supraconductoare (a) și nesupraconductoare (b) din sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ .

Cercetările căldurii specifice  $C$  pentru probe supraconductoare și nesupraconductoare efectuate în intervalul de temperaturi 1,8 - 300 K, au stabilit un comportament asemănător fiind dominat de contribuția rețelei (Figura 10). Pentru probele SC, anomalia de la temperatura critică



devine vizibilă doar după scăderea contribuțiilor rețelei și magnetice din căldura specifică totală (Figura 11). Pentru modelarea contribuției fononilor și magnetice, au fost utilizate datele pentru căldura specifică pentru probele nesupraconductoare  $\text{Rb}_{0,75}\text{Fe}_{1,5}\text{Se}_2$  care manifestă proprietăți magnetice asemănătoare proprietăților compusului supraconductor  $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$  cu  $C_{\text{lat}}(0)$  pentru  $z = 0$  [5], și  $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{S}_2$  cu  $C_{\text{lat}}(2)$  pentru  $z = 2$ .

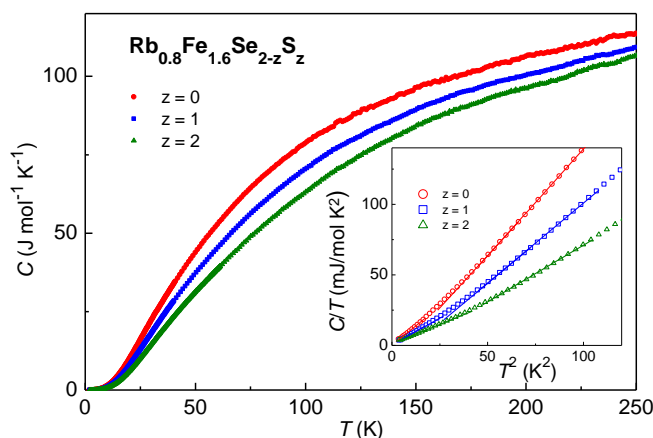


**Fig. 9. Dependențele de temperatură ale rezistivității în diferite câmpuri magnetice în vecinătatea tranziției SC pentru  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  cu  $z = 0,1$ , și  $1,2$ .**

S-a stabilit caracterul linear al dependenței de temperatură a căldurii specifice în reprezentarea  $C/T$  în funcție de  $T^2$  la temperaturi mai mici de 10 K pentru probe cu  $z = 0; 1$ ; și  $2$  (insetul Figurii 10). Datele experimentale la temperaturi mai mici de 4 K au fost fitate prin expresia  $C/T = \gamma + \beta T^2$ , unde  $\gamma$  reprezintă coeficientul pentru termenul linear și factorul  $\beta$  caracterizează contribuțiile rețelei și magnonilor la căldura specifică, ambii fiind proporționali la  $T^3$  și nu pot fi estimați independent. Temperatura  $\theta_D$  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. S-a stabilit că valorile pentru parametrul  $\gamma$  variază în intervalul  $0,08 - 0,3 \text{ mJ}/(\text{mol} \times \text{K}^2)$  pentru probele cu substituția  $z \leq 1,1$ , ceea ce sugerează o cantitate nesemnificativă de impurități. Pentru probele cu  $z \geq 1,2$ , 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. Valoarea coeficientului Sommerfeld în stare normală  $\gamma_n$  pentru probele SC a fost calculată din dependența de temperatură a căldurii specifice electronice utilizând conservarea entropiei la temperatura  $T_c$ , folosind expresia:

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

În datele capacității termice  $C$  în câmp nul s-au depistat o arie la temperaturi mai sus de  $T_c$  care indică fluctuațiile supraconductibile și o arie la temperaturi cuprinse între 20 și 27 K, care sugerează prezența densității suplimentare a stărilor SC și care poate fi asociată cu starea SC fără percolare datorită neomogenităților intrinsece ale probelor. S-a stabilit că pentru proba cu  $z = 0$  cu cea mai mică valoare  $\gamma_n = 6,2 \text{ mJ}/(\text{mol} \times \text{K}^2)$  saltul specific redus la  $T_c$ ,  $\Delta C/\gamma_n T_c$ , a fost de 1,31, ceea ce este mai mic decât 1,43 pentru teoria BCS pentru cuplajul slab. S-a stabilit că magnitudinea anomaliei  $\lambda$  la  $T_c$  arată o scădere continuă cu substituția ceea ce sugerează o reducere a volumului fazei supraconductoare (Figura 11). S-a stabilit că odată cu creșterea substituției, are loc o reducere a valorii  $C_{el}$  și a coeficientului Sommerfeld  $\gamma_n$ . S-a constatat că suprimarea supraconductibilității observată odată cu creșterea substituției este însoțită de reducerea densității stărilor la nivelul Fermi, fapt confirmat de datele diferenței în căldura specifică  $C$  măsurată în câmp nul și în câmp 9 T.

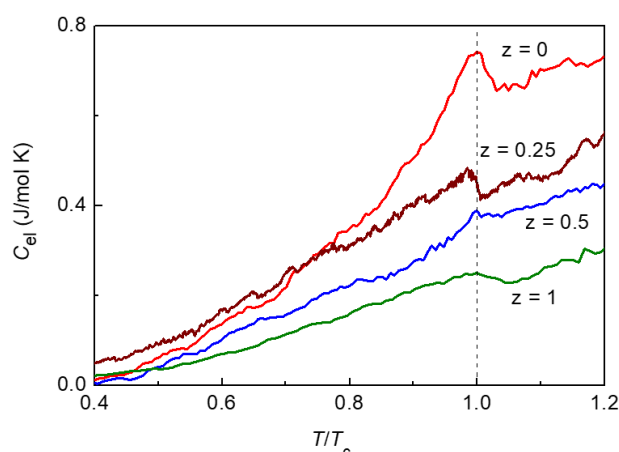


**Fig. 10. Dependentele căldurii specifice  $C$  de temperatură pentru probele cu diferite substituții din sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ .**

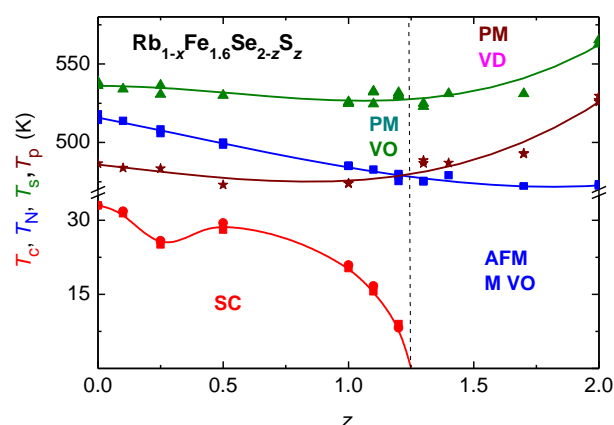
S-a stabilit că odată cu creșterea substituției  $z$  de la 0 la 1, are loc o reducere semnificativă, de aproape 6 ori, a magnitudinii anomaliei  $\lambda$  la  $T_c$ . O reducere de la 3 la 4 ori, a fost obținută din schimbarea parametrului  $\gamma_n$  pentru aceste probe. S-a concluzionat că reducerea densității stărilor de la nivelul Fermi cu substituția derivată din datele căldurii specifice este în bun acord cu rezultatele din lucrarea [10], 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 SC -  $T_c$  observată în sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  a fost atribuită anume acestui mecanism.

Sumarea rezultatelor studiilor efectuate pe probele  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , a permis de a construi în premieră diagrama de fază a acestui sistem (Figura 12). S-a stabilit că la cele mai mici

temperaturi, starea de bază a probelor cu substituția  $z \leq 1,2$  este supraconductoare. Cu creșterea substituției are loc reducerea temperaturii de tranziție în starea SC. Pragul de percolare a stării SC este situat între concentrațiile 1,2 și 1,3. Starea SC coexistă cu starea AFM care este depistată în toate probele independent de substituție. Tranziția de temperatură în stare AFM arată o scădere monotonă, ceea ce indică o reducere a interacțiunilor AFM cu creșterea substituției. În timp ce corelațiile AFM sunt importante pentru starea SC, reducerea interacțiunilor AFM poate contribui la suprimarea supraconductibilității observată în acest sistem. Acest fapt poate fi comparat cu influența presiunii asupra probelor  $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ , care arată că suprimarea fazei SC are loc concomitent cu suprimarea fazei AFM [11]. Faza AFM are o structură ordonată a vacanțelor de Fe mai jos de tranziția structurală la  $T_s$ . Temperatura tranziției structurale  $T_s$  arată o scădere nesemnificativă cu creșterea substituției până la  $z = 1,3$  și apoi crește din nou pentru substituții mai mari.



**Fig. 11. Dependentele de temperatură ale căldurii specifice electronice  $C_{el}$  pentru probele  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  cu diferite substituții  $z$ .**



**Fig. 12. Diagramă de faza  $T$ - $z$  pentru sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ .**

## CONCLUZII GENERALE

În urma cercetărilor efectuate în lucrare au fost formulate următoarele concluzii:

- 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,  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ), și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ ;
- A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, termodinamice și electronice ale compușilor  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{AFeX}_2$  ( $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ), și  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  într-un interval larg de temperaturi  $1,8 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ , și câmpuri magnetice până la 9 T;

- A fost demonstrată compoziția 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 stabilit 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 presupune caracterul metalic al compușilor  $AFeX_2$  și presupune o interacțiune puternică de schimb „intra-chain” Fe-Fe.
- Au fost determinați parametri structurali principali ale monocristalelor  $FeTe_{1-x}Se_x$  cu diferite substituții  $x$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) prin studiile difracției cu raze X și analiza Reitveld. Cercetările magnetice au evidențiat ordonarea antiferomagnetică în compușii  $Fe_{1+y}Te$ ,  $FeTe_{0,1}Se_{0,9}$ , și  $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$ . Pentru probele  $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$  a fost depistată starea „spin-glass-like”. Pentru compusul  $FeTe_{0,3}Se_{0,7}$ , măsurătorile magnetice au demonstrat posibila coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare filamentară.
- Măsurătorile histerezisului magnetic au evidențiat valori înalte ale densității curentului critic  $j_c$  pentru probele supraconductoare  $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$  care sunt atribuite neomogenităților intrinsece din cauza dezordinei în pozițiile cationice și anionice. Valoarea de  $2,3 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> pentru curentul critic este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul  $FeSe_{1-x}Te_x$  și indică capacitatea mare de transport al curentului în aceste materiale, ceea ce are o importanță semnificativă pentru aplicații în energetică.
- 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 demonstrat că starea supraconductoare coexistă cu starea antiferomagnetică care persistă în toate probele independent de concentrația substituției. S-a stabilit caracterul anizotrop al stării antiferomagnetice. S-a stabilit 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 tranziție structurală în stare cu vacanțele ordonate se schimbă nemonoton cu substituția.
- 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  $z \leq 1,2$  manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metal-semiconductor. S-a stabilit 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 substituției în sistemul  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , 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.

## Bibliografie

- [1] KAMIHARA Y., WATANABE T., HIRANO M., HOSONO H. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 3296.
- [2] JU J., HUYNH K., TANG J., et al. Superconducting properties of  $\text{SmFeAsO}_{1-x}$  prepared under high-pressure condition. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2010, vol. 7, p. 491.
- [3] HE S., HE J., ZHANG W., et al. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, p. 605.
- [4] GE J. F., LIU Z. L., LIU C., et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Nat. Mater.*, 2015, vol. 14, p. 285.
- [5] TSURKAN V., DEISENHOFER J., GÜNTHER A., et al. Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ . *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, p. 144520.
- [6] NISHI M., ITO Y., FANAHASHI S. Spin-Wave Dispersion in  $\text{KFeS}_2$  – a Linear Chain Antiferromagnet and a Spin Analogue of Two Iron Ferredoxins—by Neutron Inelastic Scattering. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1983, vol. 52, p. 2210.
- [7] RODRIGUEZ E.E., STOCK C., ZAJDEL P., et al. Magnetic-crystallographic phase diagram of the superconducting parent compound  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$ . *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, p.064403.
- [8] WEYENETH S., BENDELE M., VON ROHR F., et al. Superconductivity and magnetism in  $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ : Impact of thermal treatment on mesoscopic phase separation. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, p. 134530.
- [9] WERTHAMER N.R., HELFAND E., HOHENBERG P.C. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field,  $H_{c2}$  III. Electron spin and spin-orbit effects. *Phys. Rev.* 1966, vol. 147, p. 295.
- [10] WANG ZHE, TSURKAN V., SCHMIDT M., et al. Tuning orbital-selective correlations in superconducting  $\text{Rb}_{0.75}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ . *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, p. 104522.
- [11] KSENOFONTOV V., MEDVEDEV S.A., SCHOOP L.M., WORTMANN G., PALASYUK T., TSURKAN V., DEISENHOFER J., LOIDL A., FELSER C., Superconductivity and magnetism in  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  under pressure. *Phys. Rev B*, 2012, vol. 85, p. 214519.

## LISTA SELECTIVĂ A PUBLICAȚIILOR AUTORULUI

1. KIIAMOV A.G., LYSOGORSKIY Y.V., VAGIZOV F.G., TAGIROV L.R., TAYURSKII D.A., **CROITORI D.**, TSURKAN V., LOIDL A. Mössbauer spectroscopy evidence of intrinsic non-stoichiometry in iron telluride single crystals. *Annalen der Physik*, 2016, vol. 529, p. 1600241. Doi: 10.1002/andp.201600241.
2. **CROITORI D.** Growth of FeTe single crystals and investigation of their structure and magnetic properties. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, 2017, vol. 15, p.130. ISSN: 1810-648X.
3. 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>. *Physical Review B*, 2018, vol. 98, p. 214411. Doi: 10.1103/PhysRevB.98.214411.
4. 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, p. eaav 3478. Doi: 10.1126/sciadv.aav3478.
5. 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 Fe<sub>1+x</sub>Te Iron Telluride: Mössbauer Spectroscopy Study. *Physica Status solidi B*, 2019, vol. 256, p. 1800698 , Doi: 10.1002/pssb.201800698.
6. 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 FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> Single Crystal. *JETP Letters*, 2019, vol 109, p. 266. Doi: 10.1134/S0370274X19040118.
7. 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>. *JETP Letters*, 2019, vol 109, p 536. Doi: 10.1134/S0021364019080058
8. **CROITORI D.**, FILIPPOVA I., KRAVTSOV V., GÜNTHER A., WIDMANN S., REUTER D., KRUG VON NIDDA H.-A., DEISENHOFER J., LOIDL A., AND 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>. *ArXiv*: 1909.02444, Submitted to *Physical Review B*.
9. **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 Condensed Matter*

*Physics (MSCMP)*, 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova R., MSCMP Book of abstract 2016, p. 105. ISBN: 978-9975-71-819-6.

10. 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  $\text{KFeS}_2$  and  $\text{RbFeSe}_2$ . În: *Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)*, 11-16.03.2018, Berlin, Germany. DPG Book of abstracts 2018, MA 21.71.

11. 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  $\text{RbFeSe}_2$ . 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.

12. 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  $\text{TlFeS}_2$  and  $\text{RbFeSe}_2$ . În: *Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR)*, 24-28 September, Kazan, Russia. MDMR Book of abstracts 2018, p. 153.

13. 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  $\text{RbFeSe}_2$ . În: *Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)*, 31.04-05.05.2019, Regensburg, Germany, DPG Book of abstracts 2019, MA 15.65.

14. **CROITORI, D.**, REUTER, D., TSURKAN, V. Thermal treatment and substitution influence on physical properties of  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  system. În: *9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP)*, 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2018, p. 110. ISBN: 978-9975-142-35-9.

15. SEIDOV, Z., TSURKAN, V., KRUG VON NIDDA, H.-A., FILIPPOVA, I., **CROITORI, D.**, GUNTER, A., KIIAMOV, A., TAGIROV, L., VAGIZOV, F., GAVRILOVA, T., LOIDL, A. Magnetic properties of chain antiferromagnets  $\text{KFeS}_2$  and  $\text{RbFeSe}_2$ . În: *8<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP)*, 25-28 September 2018, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2018, p. 193. ISBN: 978-9975-142-35-9.

## ADNOTARE

**Date de identificare:** Teza „*Corelațiile structurale, magnetice și electronice în supraconductori neconvenționali  $FeTe_{1-x}Se(S)_x$  și  $RbFe_2Se(S)_2$* ” 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 drept 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 parametri 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 anizotrop al ordonării antiferomagnetice coexistente cu starea supraconductoare prin mecanismul de separare a fazelor. S-a stabilit ordonarea vacanțelor ionilor de fier și s-a evidențiat 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 suprafața nivelului 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 parametri magnetici și supraconductibili performante 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 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.

**Valoarea aplicativă:** Caracteristicile 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.



## 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 presented 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 recommendations, bibliography by 154 titles, 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 thermodynamic 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. Analysis of the mechanisms 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 concentration 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 stoichiometry, structural and magnetic analysis, determination of superconductor parameters, analysis of mechanisms of conductivity and of thermodynamic properties having the main scope to evidence 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 been grown. The principal structural, magnetic, and superconducting parameters and their variation with substitution have been determined. The percolation threshold 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 disordered 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 results 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 electrotechnics 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 constitute 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 scientific conferences and published in national and international journals with IF.

**CORELAȚIILE STRUCTURALE, MAGNETICE ȘI ELECTRONICE ÎN  
SUPRACONDUCTORI NECONVENȚIONALI  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$  ȘI  $\text{RbFe}_2\text{Se}(\text{S})_2$**

**134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Rezumatul tezei de doctor în științe fizice

---

Aprobat spre tipar:	Formatul hârtiei 60×84 1/16
Hârtie ofset.Tipar ofset.	Tiraj 20 ex
Coli de tipar:	Comanda nr. 98

---

© Croitori Dorina, 2019

Tipografia „, PRINT CARO ” SRL  
str. Astronom N. Donici 14, Chișinău, MD 2049