

**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
NECONVENȚIONALI $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se(S)}_x$ ȘI $\text{RbFe}_2\text{Se(S)}_2$**

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Autor:



Croitori Dorina

Conducător științific:



Țurcan Vladimir,
dr. hab., cercet. conf.,

CHIȘINĂU, 2019

© Croitori, Dorina, 2019

CUPRINS

ADNOTARE	5
АННОТАЦИЯ	6
SUMMARY	7
LISTA TABELELOR	8
LISTA FIGURILOR	9
LISTA ABREVIERILOR	13
INTRODUCERE	14
1. PARTICULARITĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR UNIDIMENSIONALI $AFeX_2$ ȘI BIDIMENSIONALI AFe_2S_2 ($A = Cs, K, Rb$)	22
1.1. Structura de tip „chain” și caracteristicile fizice ale compușilor din sistemul $AFeX_2$ ($A = K, Rb, Cs; X = S, Se$)	22
1.2. Proprietățile fizice ale compușilor de tip $FeTe_{1-x}Se_x$. Parametrii de reglare a supraconductibilității	27
1.3. Investigarea proprietăților structurale și a ordonării magnetice caracteristice compușilor din sistemul $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$)	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 $FeTe_{1-x}Se(S)_x$, $RbFe_2Se_{2-x}S_x$ ȘI $AFeX_2$ ($A = Cs, Rb, K; X = S, Se$) ȘI CERCETARE A PROPRIETĂȚILOR FIZICE	
1. Metode de sintetizare ale policristalelor și de obținere ale monocristalelor	50
2.2. Generalități privind metodele de caracterizare a structurii și a compoziției	56
2.3. Metode de cercetare ale proprietăților magnetice	60
2.4. Metode de cercetare ale proprietăților electronice	62
2.5. Metoda de cercetare a capacității termice	63
2.6. Studiul calorimetriei de scanare diferențială	65
2.7. Concluzii la Capitolul 2	67
3. OBȚINEREA MONOCRISTALELOR $AFeX_2$ ($A = Rb, K, Cs; X = S, Se$) ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE ACESTORA	69
3.1. Obținerea 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 $AFeSe_2$	74
3.3. Concluzii la capitolul 3	77

4. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MONOCRISTALELOR DIN SISTEMUL	Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x (0 ≤ x ≤ 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 ≤ x ≤ 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 SISTEMUL	Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-z}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
5.7. Concluzii la capitolul 5		133
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI		134
MULȚUMIRI		136
BIBLIOGRAFIE		137

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.

АННОТАЦИЯ

Идентификационные данные: Диссертация „*Структурные, магнитные и электронные корреляции 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.

Структура 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 корреляций 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 К-700 К) и магнитных полей (до 9 Т). Исследование стехиометрии, структурный и магнитный анализ, определение сверхпроводящих параметров, анализ механизмов проводимости и термодинамических свойств с целью выявления структурных, магнитных и электронных корреляций 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 диаграмма системы $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$, которая описывает основные физические состояния, структурные, магнитные и электронные корреляции 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 сверхпроводящих 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 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, bibliografy 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. Analisis 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 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 stoichiometry, structural and magnetic analysis, determination of superconductor parameters, analysis of mechanisms 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 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 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 științific 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 $AFeX_2$.

Tabelul 1.2. Parametrii magnetici ai materialelor $AFeX_2$.

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 $KFeS_2$.

Tabelul 3.2. Unghiurile și distanțele interatomice pentru compusul $RbFeSe_2$.

Tabelul 4.1. Pozițiile atomice (x , y , z) și factorul de ocupare pentru ionii de Fe și Te din compusul $Fe_{1,057(4)}Te$.

Tabelul 4.2. Datele structurale obținute din analiza Rietveld pentru $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$.

Tabelul 4.3. Rezultatele analizei chimice prin metoda EDX pentru probele $FeSe_{0,5}Te_{0,5}$.

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

Tabelul 4.5. Parametrii determinați din măsurătorile căldurii specifice ai probelor $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$.

Tabelul 5.1. Amestecul inițial și compoziția finală a probelor din sistemul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.

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 $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-z}S_z$ 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 ($^\circ$) pentru $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-z}S_z$ în celula $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$.

Tabelul 5.6. Parametrii calculați din datele căldurii specifice pentru probele $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.

LISTA FIGURILOR

- Fig. 1.1. Structura compușilor din sistemul $AFeX_2$.
- Fig. 1.2. Subgrupurile grupului Bärnighausen pentru $CsFeS_2$ și $CsFeSe_2$.
- 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. Dependentele 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 $FeSe_4$ 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 $Fe_{1,01}Se$.
- 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 $A_xFe_{2-y}Se_2$.
- Fig. 1.11. Structurile compușilor $K_xFe_{2-y}Se_2$: structura $I4/mmm$ (a); $I4/m$ (b) și $Pmna$ (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/T_N după substituție pentru sistemul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$.
- Fig. 1.15. Datele DSC ale probei $Rb_xFe_{2-y}Se_2$.
- Fig. 1.16. Dependența de temperatură a rezistivității $\rho_{ab}(T)$ pentru sistemul $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ (a). Diagrama de fază pentru sistemul $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ (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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.
- Fig. 1.18. Dependența T_c în funcție de P pentru supraconductorii de tip 245.
- Fig. 1.19. Diagrama structurii benzilor electronice pentru compusul $K_{0,8}Fe_{1,7}Se_2$.
- 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). Spectrometru 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 KFeS₂ obținute.

Fig. 3.3. Spectrul energetic obținut prin metoda EDX pentru proba monocristalină KFeS₂.

Fig. 3.4. Profilul difracției pe pulbere a compusului RbFeSe₂.

Fig. 3.5. Structura cristalină a compușilor RbFeSe₂.

Fig. 3.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru monocristalele RbFeS₂ (a) și KFeS₂ (b).

Fig. 3.7. Dependența susceptibilității de temperatură (a); dependența de câmp magnetic a magnetizării (b), caracteristică compusului CsFeS₂.

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 FeTe_{1-x}Se_x cu substituția $0,1 \leq x \leq 0,5$.

Fig. 4.4. Reflecția (101) în funcție de unghiul 2θ (pentru $26,4^{\circ} \leq 2\theta \leq 29^{\circ}$).

Fig. 4.5. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor FeTe_{0,5}Se_{0,5}.

Fig. 4.6. Variația constantelor rețelei cristaline în funcție de substituție în sistemul FeTe_{1-x}Se_x.

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_{1+y}Te.

Fig. 4.9. Dependența de câmp magnetic a magnetizării compusului monocristalin FeTe_{1-x}Se_x.

Fig. 4.10. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice $\chi(T)$ a probelor FeTe_{1-x}Se_x.

Fig. 4.11. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru compusul FeTe_{0,7}Se_{0,3}.

Fig. 4.12. Dependența de temperatură a susceptibilităților FC și ZFC pentru probele FeTe_{0,6}Se_{0,4}.

Fig. 4.13. Dependența de temperatură a susceptibilității pentru probele FeSe_{0,5}Te_{0,5}.

Fig. 4.14. Dependențele susceptibilității FC și ZFC de temperatură pentru probele FeSe_{0,5}Te_{0,5}.

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_{1+y}Te .
- Fig. 4.18. Dependența de temperatură a rezistivității specifice pe scară semi-algoritmă pentru diferite probe de tip $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$.
- Fig. 4.19. Dependența rezistivității ρ de temperatură pentru proba $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$.
- 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 $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$.
- Fig. 4.22. Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru diferite probe $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$.
- 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_{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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ în cadrul celulei $5 \times 5 \times 1$.
- Fig. 5.4. Variația parametrilor rețelei a și c cu substituția în sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.
- Fig. 5.5. Structura cristalină a sistemului $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.
- 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: α_1 și α_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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.
- Fig. 5.11. Dependențele temperaturilor tranzițiilor structurale la T_s , T_p și a tranziției magnetice la T_N de substituție z pentru sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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 semnalului DSC (a); a susceptibilității χ (b); a inversului susceptibilității (c).

Fig. 5.13. Dependența susceptibilității $\chi_{||}$ și χ_{\perp} pentru probele din sistemul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.

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

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

Fig. 5.22. Dependențele de temperatură a căldurii specifice electronice C_{el} pentru probele $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$ 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 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 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 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.

LISTA ABREVIERILOR

- AFM - ordonarea antiferomagnetică
- C – capacitatea termică
- C_{el} – capacitatea electronică
- C_m – 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_B - constanta lui Boltzmann
- T_c - temperatura critică de trecere în starea supraconductoare
- T_N – temperatura Néel de ordonare antiferomagnetică
- T_p - temperatura de separare a fazelor
- T_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
- μ_B – magnetonul lui Bohr
- θ_D – temperatura Debye
- θ_E – temperatura Einstein
- θ_{CW} - temperatura Curie-Weiss
- ρ_{eff} – momentul magnetic efectiv
- χ - susceptibilitatea magnetică

INTRODUCERE

Actualitatea și importanța problemei abordate

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 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$, cu temperatura critică de 26 K [1] a inițiat cercetări intense în domeniul materialelor complexe. În scurt timp, au fost descoperite mai multe 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$ se deosebesc prin structura cristalină simplă constituită din planuri ale ionilor de fier aranjate de-a lungul axei c în structura tetragonală. Astfel compușii $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$ se consideră ca materiale model pentru analiza mecanismelor supraconductibilității neconvenționale întrucât în ele nu există atomi interplanari prezenți în arsenizii BaFe_2As_2 , 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 $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ [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 compuși 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 și obiectivele tezei

Lucrarea dată are ca scop investigarea proprietăților structurale, magnetice și electronice ale materialelor din sistemele $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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, a corelațiilor electronice, și aprofundarea cunoștințelor în acest domeniu actual al fizicii solidului și al științei materialelor.

Obiectivele propuse în cadrul cercetărilor presupun:

- elaborarea procedurilor de sintetizare ale policristalelor și creștere ale monocristalelor supraconductoare de tip $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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 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 și determinarea pragului de percolație de stabilire a stării supraconductoare și a diagramei de fază care descrie comportamentul stărilor SC și 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_{1+x}Te , $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, AFeX_2 ($A = \text{Rb, K, Cs}$; $X = \text{S, Se}$), și $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

- A fost efectuat studiul complex al proprietăților structurale, magnetice, termodinamice și electronice ale compușilor Fe_{1+x}Te , $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, AFeX_2 ($A = \text{Rb, K, Cs}$; $X = \text{S, Se}$), și $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ într-un interval larg de temperaturi ($1,8 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$), 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 ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $X = \text{S, Se}$) 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ cu diferite substituții x ($0 \leq x \leq 1$) 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 , $\text{FeTe}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$, 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 $\text{FeTe}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$, 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_c pentru probele supraconductoare $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 „*pinning*” formate de

impurități. Valoarea de $2,3 \times 10^5$ A/cm² pentru curentul critic caracteristică compusului FeTe_{0,5}Se_{0,5} este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul FeSe_{1-x}Te_x 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_{0,5}Se_{0,5} 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 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 $z \leq 1,2$ manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metal-semiconductor. 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ se atinge la concentrația substituției $z = 1,2$.
- Starea supraconductoare în sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ coexistă cu starea antiferomagnetică, care persistă în toate probele independent de concentrația substituției.
- Proprietățile antiferomagnetice în sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ au un caracter anizotrop. 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$. Temperatura de tranziție structurală în stare cu vacanțele ordonate se schimbă nemonoton cu substituția.
- Conductibilitatea probelor $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu substituții $z \leq 1,2$ 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 8th 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).
- Multidisciplinary in Modern Science for the Benefit of Society. Humboldt Kolleg, open workshop. Moldova, Chisinau (2017).
- The 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Moldova, Chisinau (2018).
- International conference: Deutsche Physikalische Gesellschaft, Berlin, Germany (2018).
- 6th. 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 compuşii 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

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 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 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 $RbFeSe_2$, $KFeSe_2$ și $RbFeS_2$.

În capitolul patru sunt expuse detaliile cu referire la obținerea 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 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 $FeTe$, $FeTe_{0,1}Se_{0,9}$, și $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$. S-a depistat că pentru probele $FeTe_{0,2}Se_{0,8}$ este caracteristică starea de tip „*spin-glass-like*”. În ceea ce privește compusul $FeTe_{0,3}Se_{0,7}$, 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_c pentru probele

supraconductoare $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 $2,3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pentru curentul critic caracteristică compusului $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 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 $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ au un caracter anizotrop. 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$. 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 $z \leq 1,2$ în regiunea $T_c < T < 140 \text{ K}$, 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 AFeX₂ (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_{1-x}F_x a fost obținută temperatura critică de 26 K prin înlocuirea fosforului cu arsen în compusul izostructural LaFePO_{1-x}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* 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 AFeX₂ (A = K, Rb, Cs; X = S, Se)

Intercalarea compușilor Fe-Se, respectiv Fe-S, cu ioni de K, Rb sau Cs presupune formarea unor noi compuși cu dimensionalitatea schimbată. Structura acestor materiale este constituită din tetraedre $\frac{1}{4}[\text{FeX}_4^-]$, cu muchii comune (asemănător structurii compușilor lamelari FeTe_{1-x}Se_x) și rezistență mecanică slabă [6-8]. Compușii ternari AFeX₂ (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 AFeS₂) sau aranjate de-a lungul direcției monoclinice *b* (pentru CsFeSe₂) (Figura 1.1).

Compușii RbFeSe₂, CsFeSe₂, KFeS₂ și KFeSe₂ se cristalizează în structură monoclinică RbFeSe₂ și respectiv TlFeSe₂ (pentru CsFeSe₂) [9]. Grupa spațială caracteristică compușilor RbFeSe₂, KFeS₂; RbFeS₂ este C2/c. Parametrii cristalini sunt indicați în Tabelul 1.1. Compusul CsFeSe₂ [10] se cristalizează în subgrupul cu translație similară (*t*₂) al structurii *Immm* caracteristice pentru CsFeS₂ [6] și RbFeS₂ (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 CsFeS₂ [11] sunt transformați în subgrupul C2/m. Compararea acestor

parametri cu valorile celor pentru CsFeSe_2 (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.

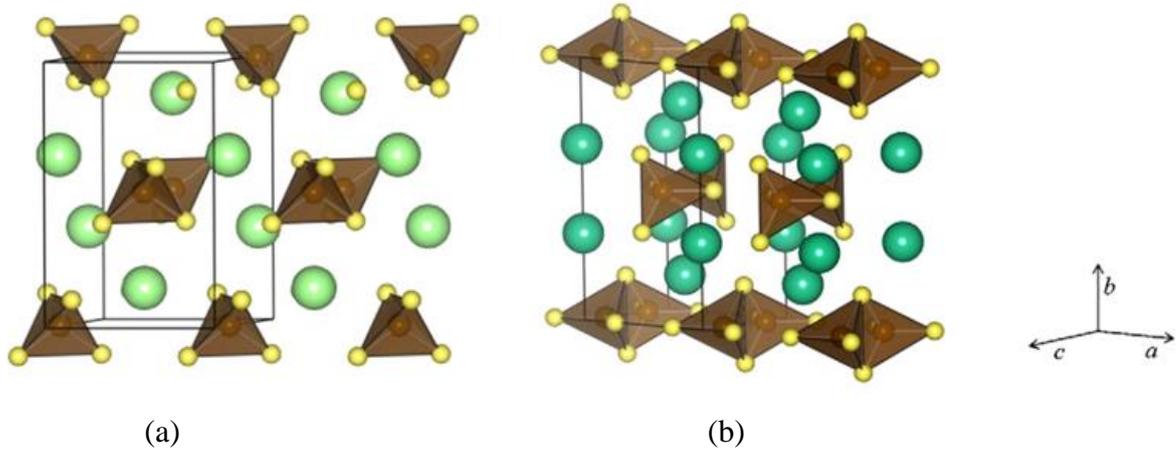


Fig. 1.1. Structura compușilor din sistemul AFeX_2 : structura KFeS_2 ; KFeSe_2 ; RbFeSe_2 (a) și structura CsFeS_2 ; RbFeS_2 (b). Tetraedrul maro reprezintă tetraedrul FeS_4 cu atomii de S în vârfuri. Sferele verzi reprezintă cationii A cu notațiile corespunzătoare. Atomii de fier din compusul CsFeS_2 sunt dimerizați de-a lungul axei c în contrast cu atomii de fier din compusul KFeS_2 , unde aceștia sunt situați la distanțe egale de-a lungul axei c [6].

Datele privind analiza structurii cristaline a compușilor AFeX_2 , indică o deformare a tetraedrului FeSe_4 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_2 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 (prezentat în Tabelul 1.2) cu valoarea mult mai mică decât valoarea „*single-ion*” pentru Fe ($\text{Fe}^{3+} (3d^5)$) de $5 \mu_B$ [8], poate indica o delocalizare considerabilă a electronilor $3d$ [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 ($2,48 \text{ \AA}$) din compușii metalici până la 8 % pentru compușii din sistemul AFeS_2 și respectiv până la 11% în compușii analogi cu Se. Aceasta indică efecte covalente puternice și prezența electronilor $3d$ parțial itineranți ale ionilor de Fe [12]. De exemplu, compusul KFeS_2 poate fi descris ca conținând ioni Fe^{3+} cu un electron itinerant ($3d^4$) [13]. Aceasta explică gradul itinerant de-a lungul „*chain*”-urilor și concomitent pentru sistemul AFeX_2 s-a propus o comportare metalică unidimensională. Cu toate acestea, nici

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

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

Proba $AFeX_2$	$KFeS_2$	$KFeSe_2$	$RbFeS_2$	$RbFeSe_2$	$CsFeS_2$	$CsFeSe_2$	
Tipul de structură	$KFeS_2$	$KFeS_2$	$KFeS_2$	$KFeS_2$	$CsFeS_2$	$TlFeS_2$	
Sistemul cristalin	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	ortorombic	monoclinic	
Grupa spațială	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$Immm$	$C2/m$	
Constanțele 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
	β (°)	113,2	113,52	112,0	112,4	90,0	119,1
	Refer.	[14]	[15]	[16]	[8]	[17]	[9]
Distanțele interatomice	Fe-X (Å)	2,232/2,238	2,363/2,369	2,20/2,22	2,383/2,386	2,22/2,23	2,355/2,366
	Fe-Fe (Å)	2,700 uniform	2,815 uniform	2,716 uniform	2,831 uniform	2,69/2,72 dimerizat	2,806/2,838
	Refer.	[14]	[17]	[10]	[15]	[11,18]	[7,19,17]

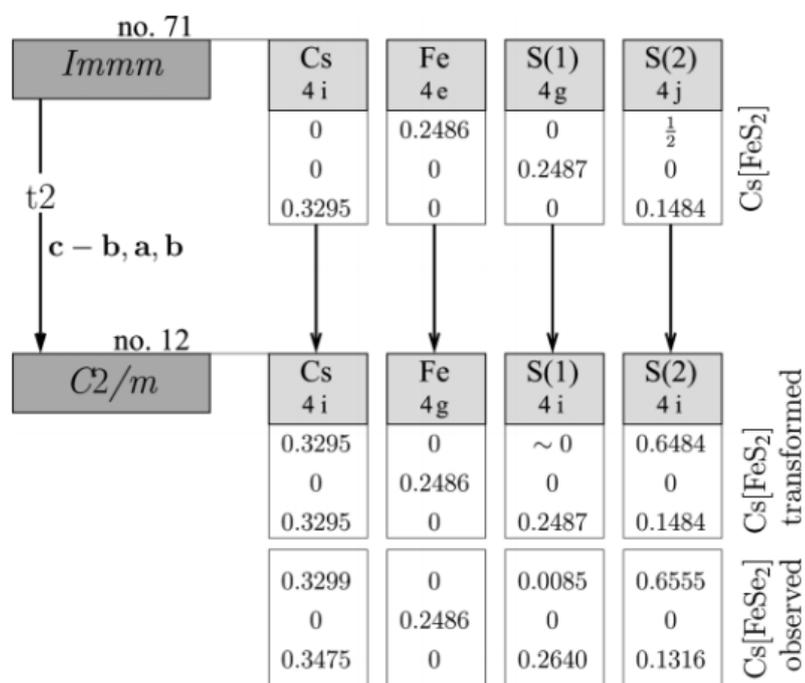


Fig. 1.2. Trei subgrupuri ale grupului Bärnighausen pentru relația dintre structura ortorombică $CsFeS_2$ și monoclinică $CsFeSe_2$ [10].

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 $KFeS_2$ unghiul de înclinare s-a găsit egal cu $13,6^\circ$) caracteristic compușilor $KFeS_2$, și $RbFeS_2$. Acești compuși arată proprietățile unui sistem antiferomagnetic linear-„chain” cu ordonarea antiferomagnetică a momentelor magnetice, care are loc mai jos de 250 K pentru $KFeS_2$, și respectiv mai jos de 188 K pentru $RbFeS_2$. Structura magnetică este în concordanță cu modelul de structură magnetică colineară, unde spinii sunt cuplați antiferomagnetic de-a lungul axei c și determină interacțiuni feromagnetice în planul (ab), ceea ce înseamnă că interacțiunile de schimb „inter-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 $CsFeS_2$ pentru care temperatura de tranziție structurală este $T = 70$ K.
3. Sistemul monoclinic cu orientarea momentelor magnetice perpendicular la „chain” caracteristic compușilor $KFeSe_2$, $CsFeSe_2$ și $RbFeSe_2$.

Tabelul 1.2. Parametrii magnetici pentru compușii $AFeX_2$.

Compus	T_N (K)	Orientarea momentului magnetic	μ_{ord} (μ_B)	Referință
$KFeS_2$	250	13° de la „chain”	2,43	[7,15,20,23]
$RbFeS_2$	188	\parallel la „chain” puțin înclinat	1,83	[7,15]
$CsFeS_2$	-	mai jos de T_{struc} aproape în direcția „chain”-ului	1,88	[20,22,24]
$TiFeS_2$	196	\perp la „chain”	1,85	[12,25,26]
$KFeSe_2$	310	\perp la „chain”	3,0	[7,15]
$RbFeSe_2$	250	\perp la „chain”	2,66	[7,15]
$TiFeSe_2$	290	\perp la „chain”	2,1	[12,21]

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” Heisenberg. 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_2 , și $1,88 \mu_B$ pentru CsFeS_2) 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 $1 \mu_B$. 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_3 [28] care se află la limita cuantică pentru „*chain*”-uri cu $S = 1/2$ și „*chain*”-uri clasice cu spinul mare $S \geq 5/2$. Folosind metoda grupului de renormalizare Hallberg ș.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 compuși $(\text{TMTTF})_2X$ și $(\text{TMTSF})_2X$ cu $X = \text{PF}_6$, AsF_6 și Br [30]. Gradul de delocalizare a purtătorilor de sarcină poate fi reglat fie prin presiunea hidrostatică fie prin compoziția chimică. Compusul $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ 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 TlFeS_2 , RbFeS_2 așa cum este în cazul compusului $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 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_2 (nedimerizat) și CsFeS_2 (dimerizat)).

Comportarea magnetică mai sus de temperatura T_N pentru compusul RbFeSe_2 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 $T_{\max} = 565 \text{ K}$ pentru KFeS_2 și $T_{\max} = 800 \text{ K}$ pentru CsFeS_2 [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_2 , susceptibilitatea crește linear mai sus de T_N fără careva tendință spre saturație [31] asemănător compușilor TlFeS_2 și TlFeSe_2 . 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_2 au găsit un câmp hiperfin de 202 kOe la 80 K [31]. Împreună cu momentul magnetic de $2,66 \mu_B$ 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 $S = 1/2$ $(\text{TMTTF})_2X$ și $(\text{TMTSF})_2X$ cu $X = \text{PF}_6, \text{ASF}_6$ și Br [30] unde gradul de delocalizare a purtătorilor de sarcină este foarte sensibil la compoziția chimică. De exemplu, compusul TlFeS_2 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$. 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_2X_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) formate din tetraedre FeX_4 cu muchii comune orientate de-a lungul axei c (Figura 1.3) [33].

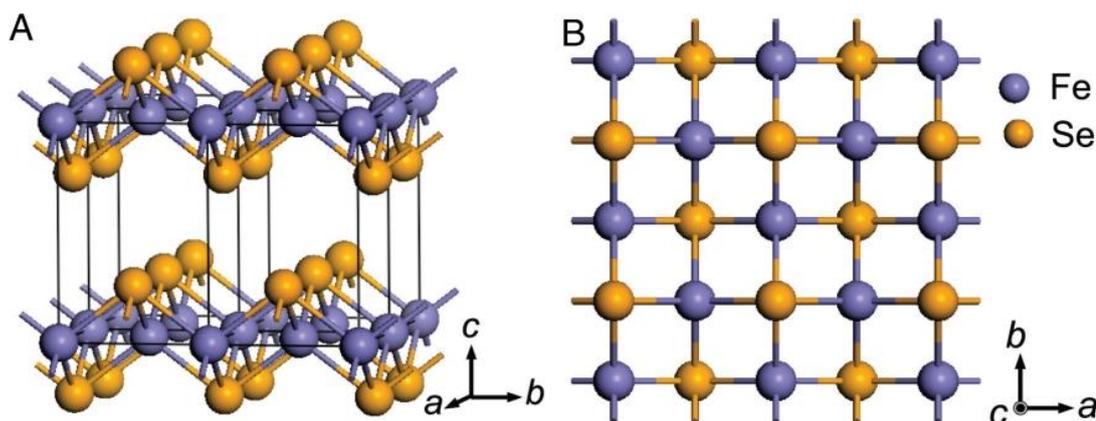


Fig. 1.3. Structura cristalină a compușilor de tip 11 [33]. Atomii notați convențional prin Se reprezintă calcogenul Se, S sau Te.

Cercetările anterioare au arătat că compoziția Fe_{1+y}Te se obține doar cu exces de Fe (cu $y \leq 0,2$) [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 ≈ 60 până la 70 K, Fe_{1+y}Te manifestă o tranziție structurală 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 $Pmmm$ (pentru $y > 0,12$) [43-45]. O proprietate neobișnuită a sistemului Fe_{1+y}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 incommensurabilă colineară cu vectorul de undă $(\delta\pi, 0)$ [44]. Momentul local al ionilor de Fe în compusul Fe_{1+y}Te are valoarea de $2,25 \mu_B$ [43] și este cu mult mai mare decât în compușii Fe-As. Studiile arată că compusul $\text{Fe}_{1,03}\text{Te}$ 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 coexistență a fazelor monoclinice și ortorombice [38-40,42,47], antiferomagnetice comensurabile și incommensurabile (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 incommensurabilă 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_{1+y}Te încă nu sunt înțelese pe deplin. Pe de o parte, a fost argumentat [43] că contribuția majoritară în schimbarea entropiei la tranzițiile T_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 - β tetragonală de tip PbO cu un interval îngust de concentrații (de la $\text{Fe}_{1,01}\text{Se}$ până la $\text{Fe}_{1,04}\text{Se}$), care apare mai jos de 450 °C; faza - δ hexagonală de tip NiAl , care este stabilă la temperaturi înalte; faza hexagonală de tip NiAs , (Fe_7Se_8) care se transformă în structură tetragonală la 150 °C; faza FeSe_2 cu structura

ortorombică (cunoscută ca marcasită) [50]. Printre aceste faze, faza tetragonală β -Fe_{1+x}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 β -Fe_{1+x}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 ($0 \leq y \leq 0,1$) poate favoriza ordonarea antiferomagnetică și suprima supraconductibilitatea.

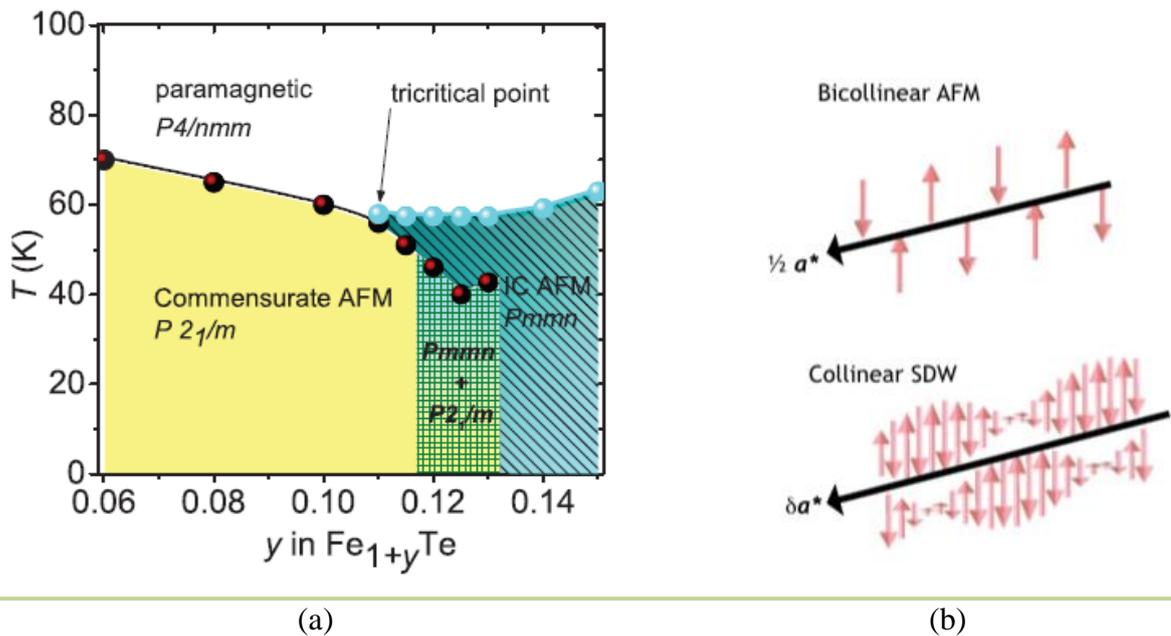


Fig. 1.4. Diagrama de fază a sistemului Fe_{1+y}Te (a) [40];
ordonarea spinilor în Fe_{1+y}Te (b) [37].

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 nematicitatea 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 $\sim 2,3$ % 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 $104,53^\circ$ (la 0,25 GPa) la $103,2^\circ$ (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 $FeAs_4$ 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 $\sim 109,47^\circ$, această valoare constituind valoarea unghiului pentru tetraedrul ideal [64]. Deși pentru FeSe, distorsiunea tetraedrului $FeSe_4$ 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].

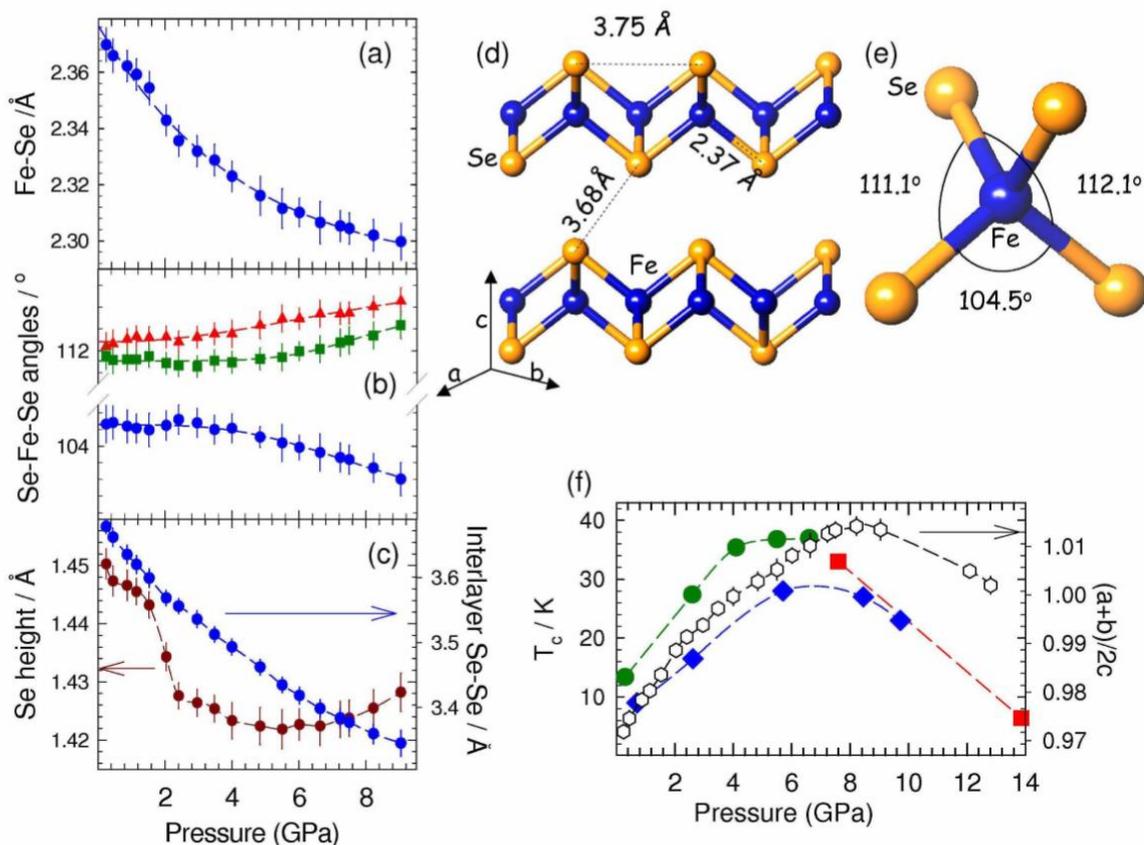


Fig. 1.5. Dependențele distanței Fe-Se de presiune (a); trei unghiuri diferite Se-Fe-Se (b); dependențele distanței „*inter-layer*” Se-Se și distanței anionice (de Se) de la planul Fe pentru FeSe în structura cristalină ortorombică la 16 K (c). Prezentarea structurii cristaline pentru FeSe cu distanțele selectate la 16 K și 0,25 GPa (d). Geometria tetraedrului FeSe₄ 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].

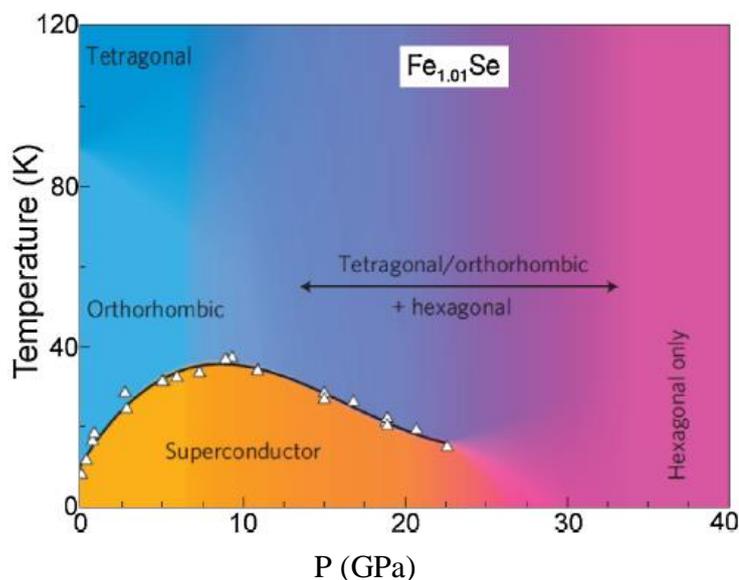


Fig. 1.6. Diagrama de fază presiune-temperatură pentru compusul Fe_{1,01}Se [59].

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.

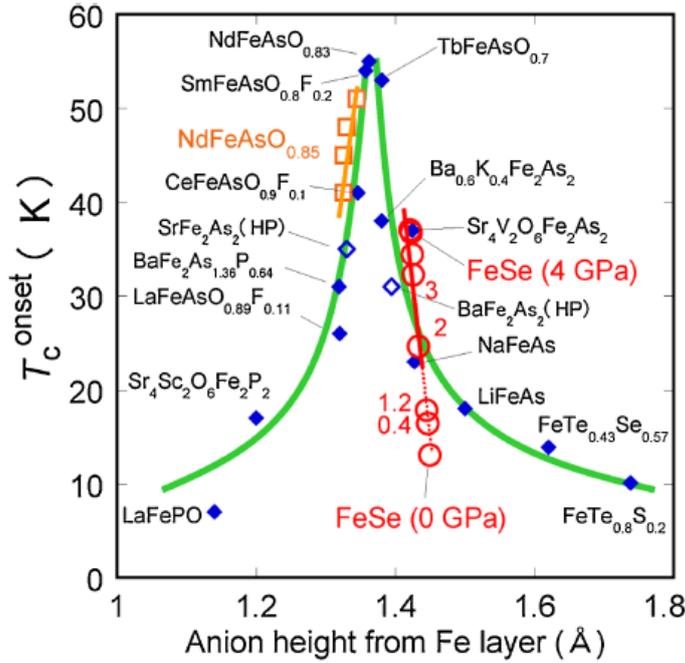


Fig. 1.7 (a). Dependenta temperaturii critice T_c de distanța anionică pentru supraconductorii pe bază de Fe. Simbolurile colorate reprezintă datele obținute la presiunea ambiantă iar simbolurile prezentate prin contur indică datele obținute la presiuni înalte [66].

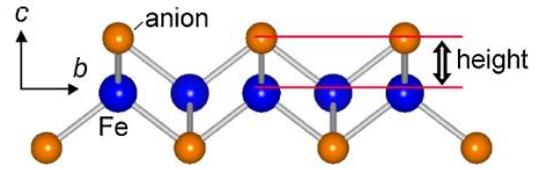


Fig. 1.7 (b). Reprezentarea distanței anionice de la planul constituit din ioni de Fe.

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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 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, supraconductibilitatea - „bulk” fiind suprimată în această regiune.

Proprietățile magnetice în sistemul $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ este destul de complicat [71]. Astfel, descrierea magnetismului în sistemul $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ presupune combinarea modelelor itinerant și localizat.

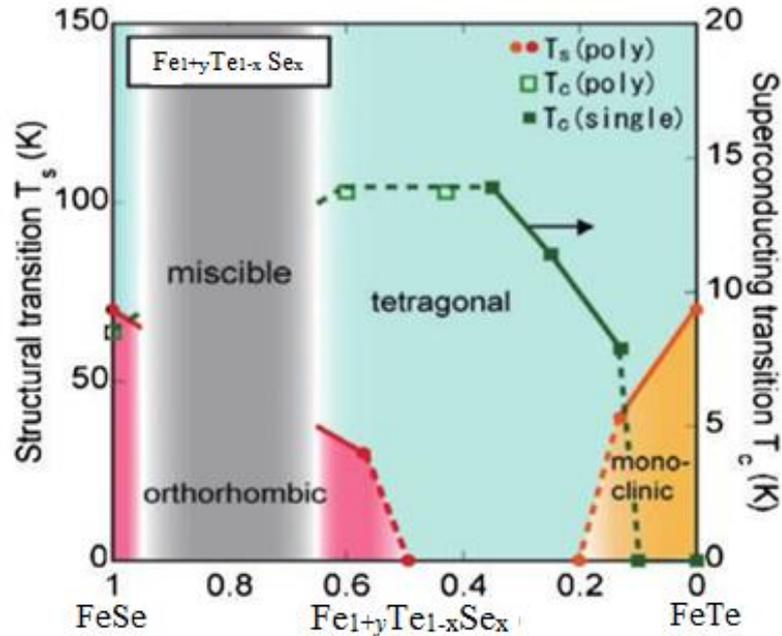


Fig. 1.8. Diagramă de fază pentru sistemul $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ cu exces mic de Fe [65].

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 Γ [$k = (0,0)$] 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 $\text{FeTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ este un cerc bidimensional. Mărimea suprafeței Fermi în $\text{FeSe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 creșterii 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 supraconductibilitate, cât și interacțiunile dintre aceștia necesită un studiu mai aprofundat.

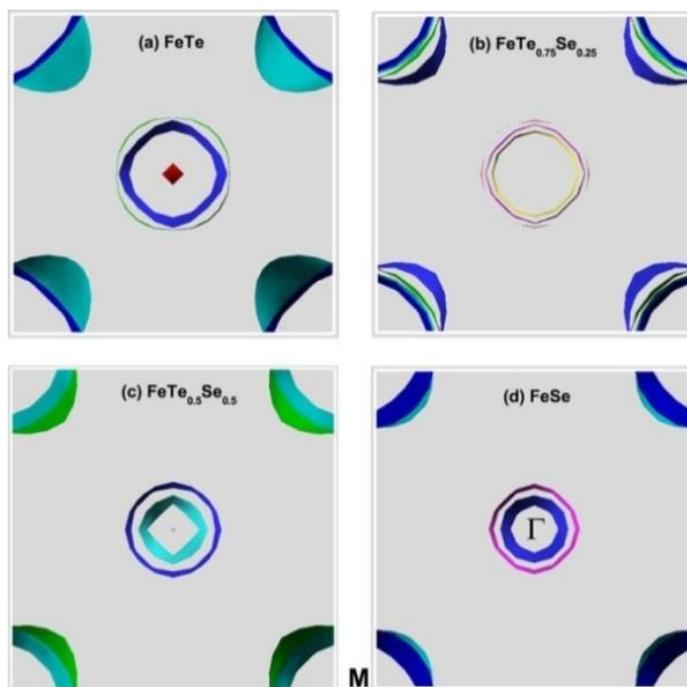


Fig. 1.9. Suprafețele Fermi pentru $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ în funcție de conținutul x : FeTe (a), $\text{FeTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ (b); $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ (c); FeSe (d). Centrul și colțurile celulei unitare corespund punctelor Γ și respectiv M după cum este stabilit în [72].

1.3. Investigarea proprietăților structurale și a ordonării magnetice caracteristice compușilor din sistemul $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$)

Proprietățile sistemelor $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl-K}$, 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_2Si_2 . Mai mult ca atât formula chimică $A_{0,8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ implică valența Fe ($1,6+$). Devierea de la stoichiometria ideală $A\text{Fe}_2\text{Se}_2$ presupune existența deficienței de Fe și a metalului alcalin. În lucrările [79-81] a fost stabilit că toți supraconductorii din sistemul $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ sunt aproape de compozițiile fie $A_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ sau $A_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ (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 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ la temperaturi înalte,

($T > T_s$) acesta arată structură de tip ThCr_2Si_2 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 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$.

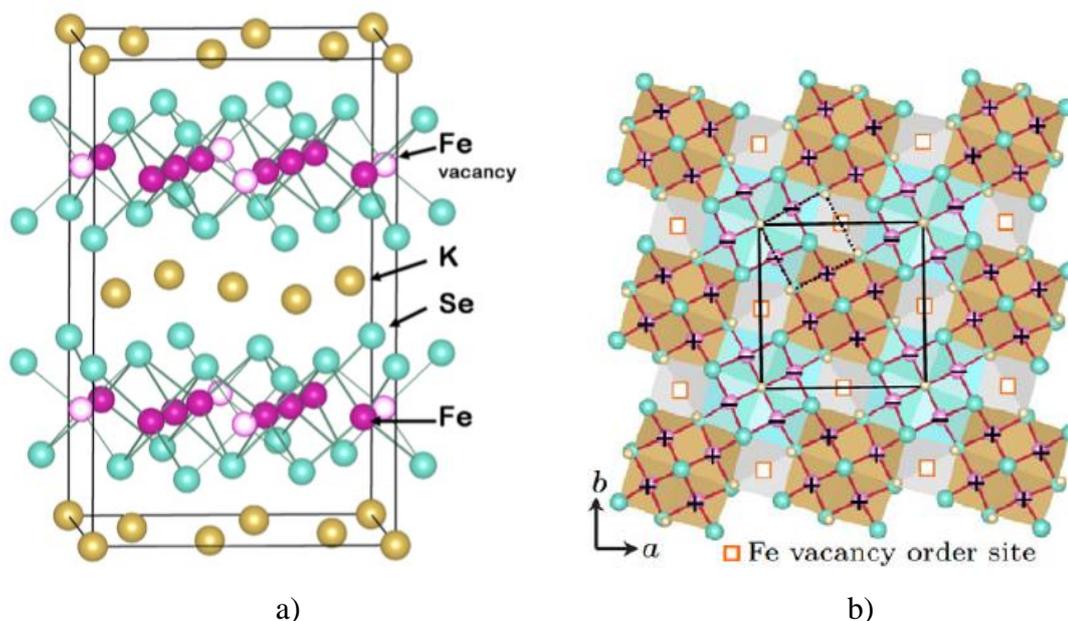


Fig.1.10. Structura cristalină a sistemului $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (a). Elementul A reprezintă metalul alcalin.

Pentru $y < 0,5$ sunt prezente vacanțele de Fe. Ordonarea vacanțelor de Fe în sistemul $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (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 $3,31(2) \mu_B/\text{Fe}$ 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 $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$.

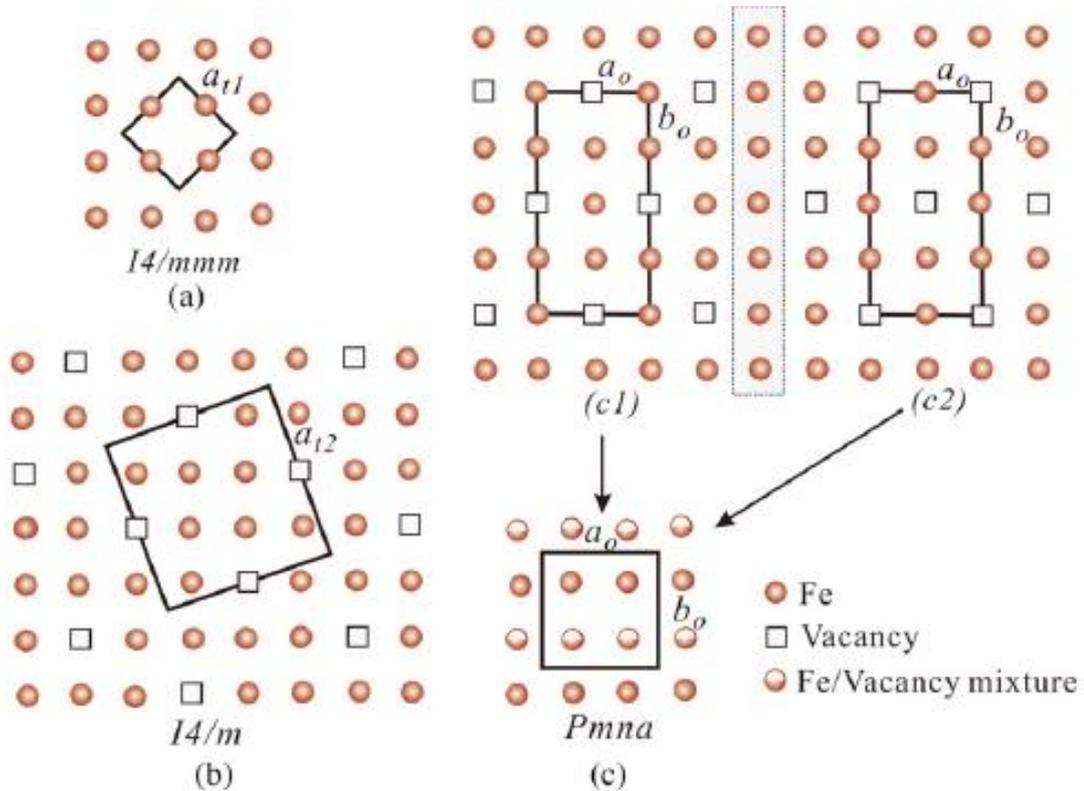


Fig. 1.11. Diferite structuri observate pentru compușii $K_xFe_{2-y}Se_2$: structura $I4/mmm$ (a); $I4/m$ (b) și $Pmna$ (c). Celula unitară este accentuată în figură. Ordonarea perfectă este prezentată în (a), (b) și (c1) care corespunde compozițiilor probelor KFe_2Se_2 , $K_2Fe_4Se_5$ respectiv $K_2Fe_3Se_4$. 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_N există și în supraconductorii de tip 245 [81]. În Figura 1.12(a) sunt prezentate simultan, în funcție de temperatură, picul magnetic Bragg (1,0,3) datorat ordonării antiferomagnetice a blocului tetramer, și picul 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 parametri de ordonare magnetică (M^2) pentru supraconductorii de tip 245. Domeniul de temperaturi pentru T_N , variază între 471 K și 559 K, cu toate acestea, momentul magnetic rămâne constant având valoarea de $3,3(1) \mu_B/Fe$.

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

intensitatea picului magnetic la apropierea de temperatura T_c pentru supraconductorii $(\text{Tl,Rb})_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$. 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_3 [86] și în supraconductorii pe bază de Fe, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,953}\text{Co}_{0,047})_2\text{As}_2$ [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 ordinul 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ arată valori mari ale rezistivității la temperaturi mici și maxime pronunțate mai sus de temperatura critică T_c (Figura 1.13(a)). Acestea de asemenea, reflectă un răspuns diamagnetic slab pentru probele $\text{K}_{0,77}\text{Fe}_{1,58}\text{Se}_2$ și $\text{K}_{0,77}\text{Fe}_{1,60}\text{Se}_2$, iar pentru probele cu $x \geq 0,86$ manifestă un răspuns diamagnetic mult mai mare (vezi insetul Figurii 1.13(c)). În același timp, maximul din curbele pentru rezistivității caracteristice probelor cu $x \geq 0,86$, indică trecerea de la starea metalică la cea izolatoare. Proba cu compoziția $\text{K}_{0,83}\text{Fe}_{1,64}\text{Se}_2$, 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 vacanțelor de Fe în materialele supraconductoare, determinat prin raportul $n(\text{Fe}2)/n(\text{Fe}1)$ în structura $I4/m$, reprezintă un factor de dirijare a stării metalice și supraconductoare. În pofida ordonării aproape perfecte a vacanțelor de Fe în compuşii 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 anizotrop în spectrele excitațiilor de spin.

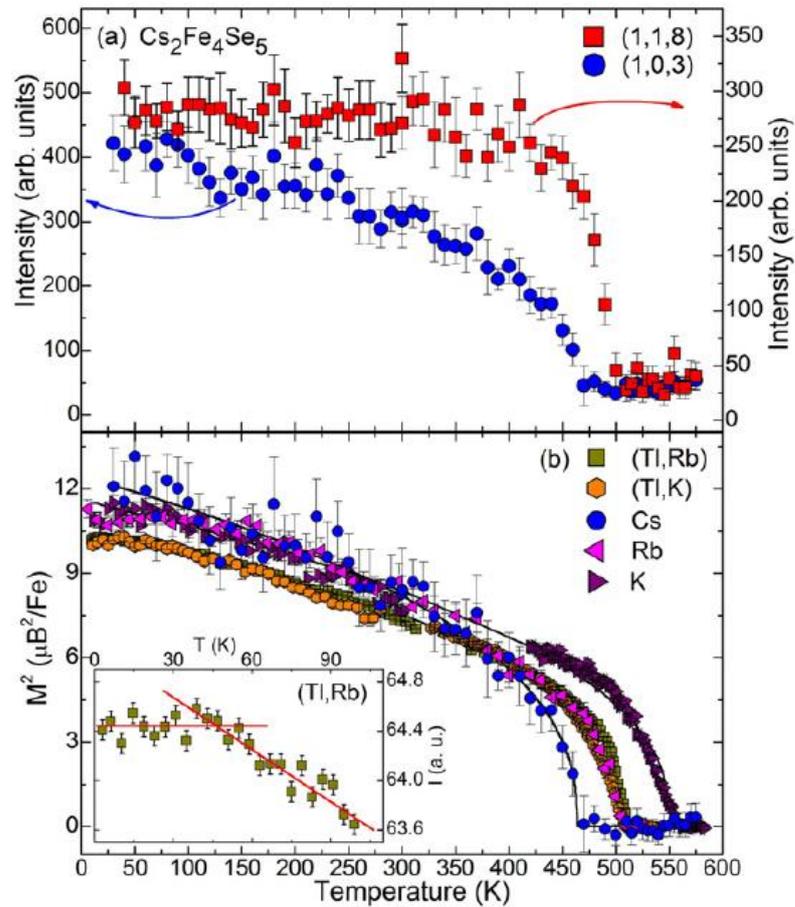


Fig.1.12. Piscurile Bragg structurale (1,1,8) și magnetice (1,0,3) în funcție de temperatură – parametri de ordonare pentru tranziția antiferomagnetică și respectiv ordonare - dezordonare a vacanțelor de Fe(a). Intensitatea magnetică Bragg ajustată prin pătratul momentului magnetic în funcție de temperatură pentru supraconductorii de tip „245”. Inset: Piscul magnetic (101) pentru compusul (Tl,Rb)₂Fe₄Se₅. 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 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ este foarte asemănătoare cu cea demonstrată pentru supraconductorii din sistemul $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-z}\text{Se}_z$ [93], care poate fi considerat ca membru al familiei $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ cu $x = y = 0$ [82].

În timp ce, distorsiunea rețelei în Fe_{1+x}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.

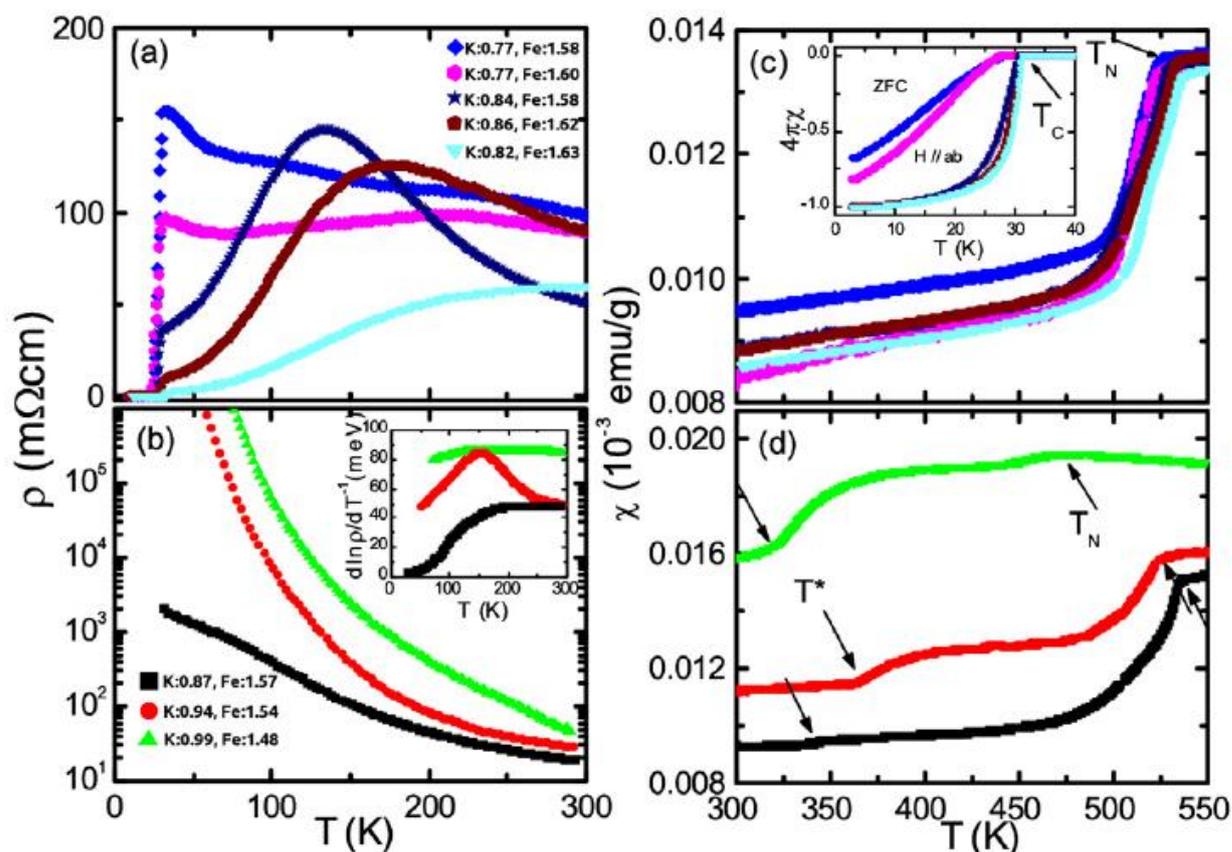


Fig.1.13. Rezistivitatea pentru probele $K_xFe_{2-y}Se_2$ cu proprietăți supraconductoare (a) și izolatoare (b). Insetul din (b) reprezintă mărimea „gap”-ului de transport, care se apropie de temperaturi joase când x este redus la 0,86. Susceptibilitatea magnetică în cazul probelor supraconductoare (c) 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 anizotrop pe întreg intervalul de concentrații cu axa c fiind direcție de aliniere a spinilor. Un comportament asemănător a fost raportat pentru faza izolatoare $TiFe_{1,6}Se_2$ [97] cu temperatura Néel de 430 K. Astfel, antiferomagnetismul anizotrop 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.

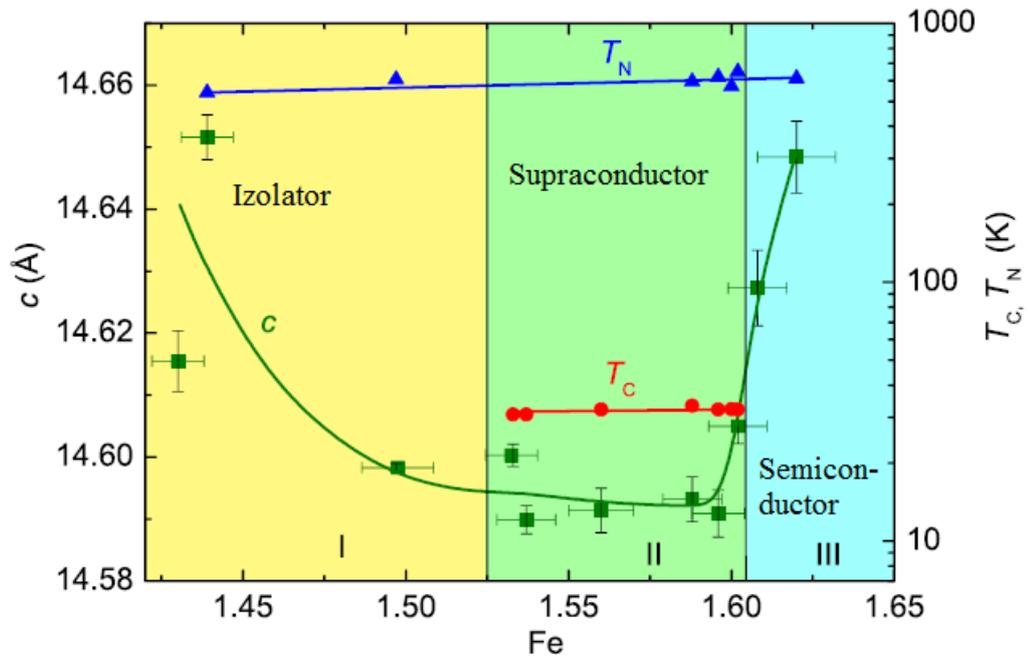


Fig. 1.14. Dependența concentrației de substituție a constantei rețelei c și a temperaturilor T_c și T_N pentru sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Sunt prezentate trei regiuni (I, II, III) cu diferite proprietăți structurale, magnetice și de transport [98].

După cum s-a afirmat mai sus, una din principalele caracteristici ale sistemului $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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

$A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$, caracterizată de suprastructura AFM cu vacanțele de Fe ordonate și fazei supraconductoare $A_{1-x}Fe_2Se_2$ [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 $A_xFe_{2-x}Se_2$, tratarea termică la temperatura de separare a fazelor T_p are ca efect mărirea distanțelor medii dintre regiunile fazei minoritare cu ~ 7 μm . 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 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ [105].

Domeniul compozițional restrâns de existență a stărilor supraconductoare în sistemul $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$) 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 $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ au reușit să regleze în mod continuu temperatura de tranziție în stare supraconductoare până 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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ ($0 \leq z \leq 2$).

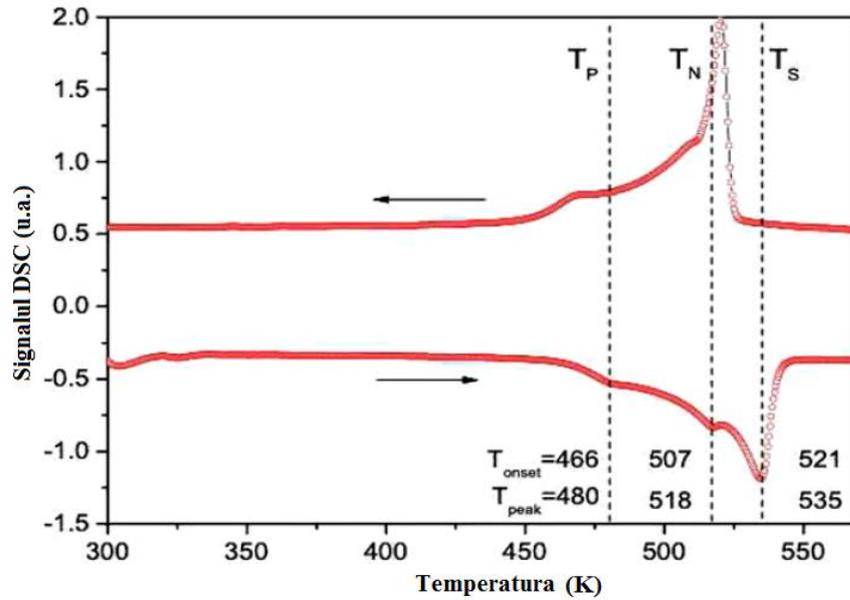


Fig.1.15. Datele DSC ale probelor $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$; Temperatura T_s corespunde tranziției de ordonare - dezordonare $I4/m-I/4mmm$, T_N corespunde ordonării AFM și respectiv T_p —separarea fazelor. Se observă un histerezis pronunțat pentru tranzițiile T_s și T_N [105].

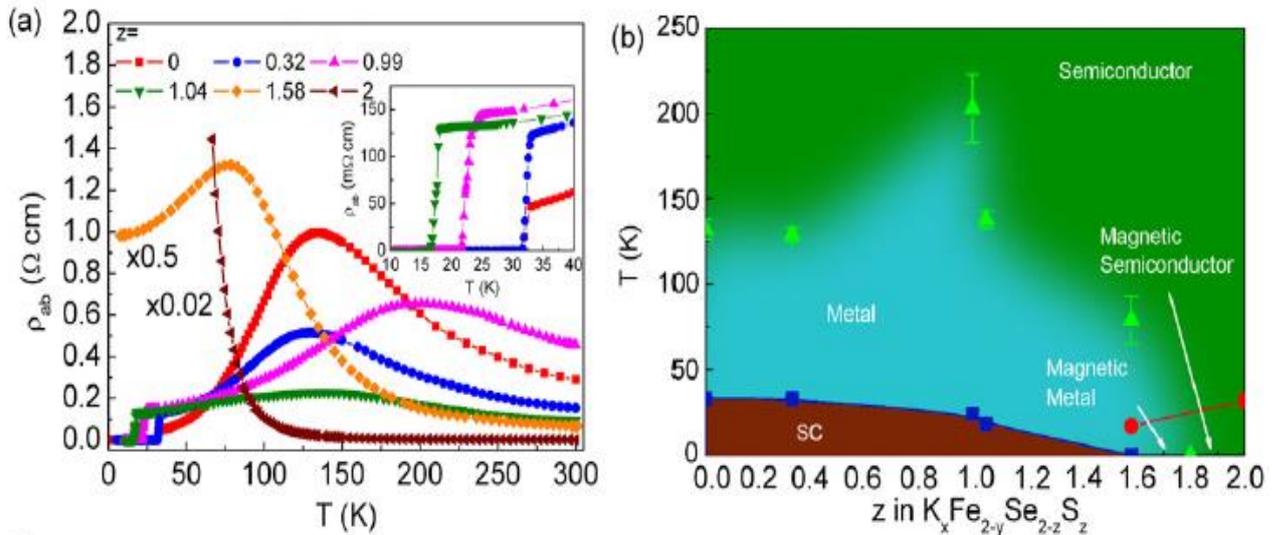


Fig. 1.16. Dependența de temperatură a rezistivității $\rho_{ab}(T)$ pentru sistemul $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ (a).

Inset: dependența de temperatură pentru $\rho_{ab}(T)$ măsurată mai jos de 40 K ($0 \leq z \leq 1,2$).

Diagrama de fază pentru sistemul $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ (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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$, toate compozițiile arată o comportare metalică mai jos de maximul rezistivității ρ_{max} , mai sus de tranziția supraconductoare (Figura

1.16(a)). Temperatura care corespunde valorii ρ_{\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 ρ_{\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 $z \geq 1,58$. Pentru probele cu $z \leq 1,58$ s-a confirmat prezența proprietăților supraconductoare [107], iar pentru domeniul de substituție $1,58 \leq z \leq 2$ 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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$. S-a observat că odată cu mărirea concentrației de substituție $z > 0,85$ în cristalele $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$, 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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$, 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_c 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 .

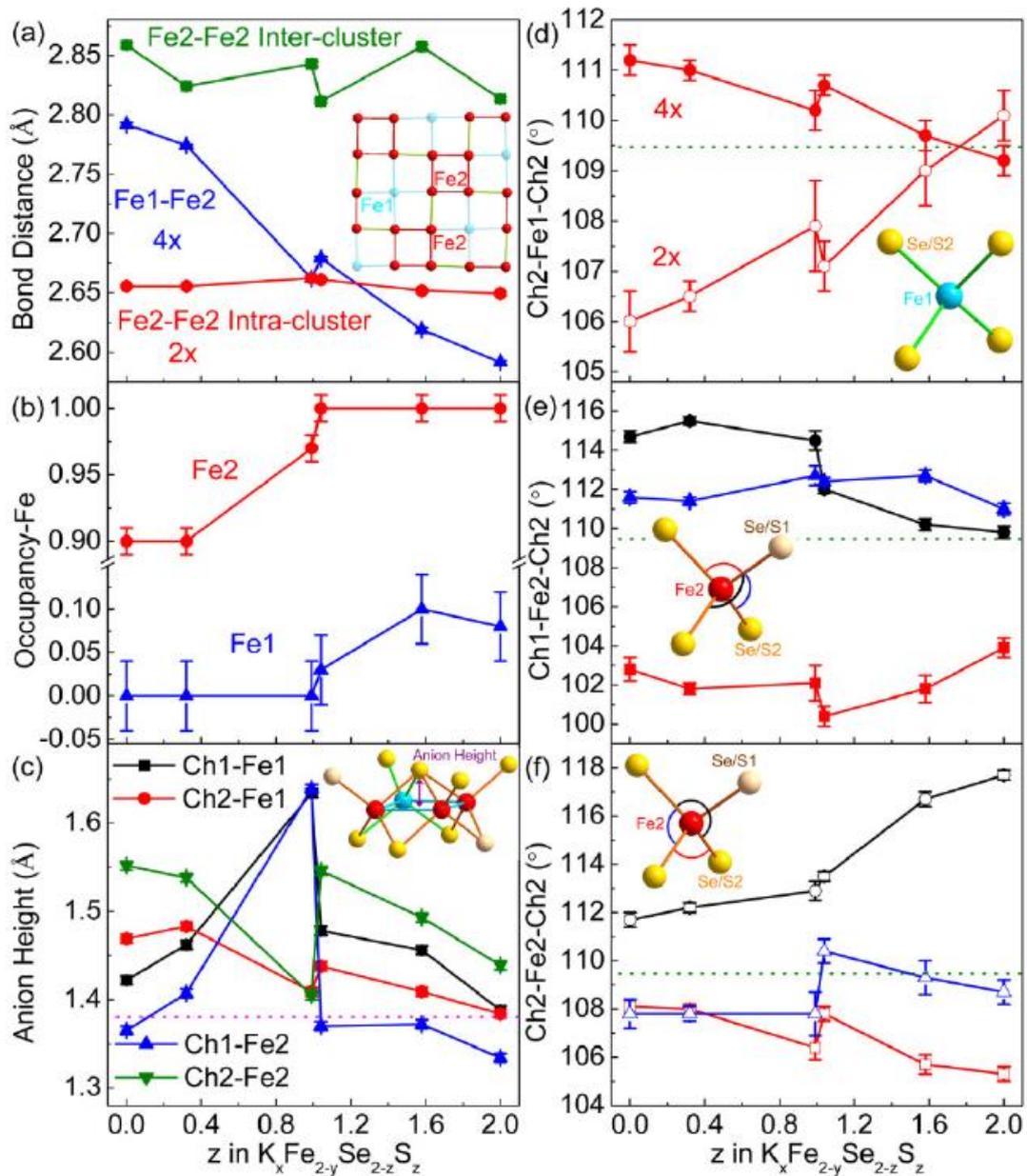


Fig. 1.17. Dependența de substituție z , a distanțelor Fe1-Fe2; și Fe2-Fe2. Insetul prezintă planul de Fe (a), dependența ocupării pozițiilor Fe1 și Fe2 de concentrația de substituție (b), dependența distanței anionice de substituție (c). Linia punctată arată valoarea optimă la temperatura T_c . Insetul 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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$. Insetul din figurile (d)-(f) arată tetraedrul Fe1-Ch1 și Fe2-Ch2(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 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$.

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 $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$ 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 $K_{0,8}Fe_{1,7}Se_2$ și 48,0 K pentru $Tl_{0,6}Rb_{0,4}Fe_{1,67}Se_2$. 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.

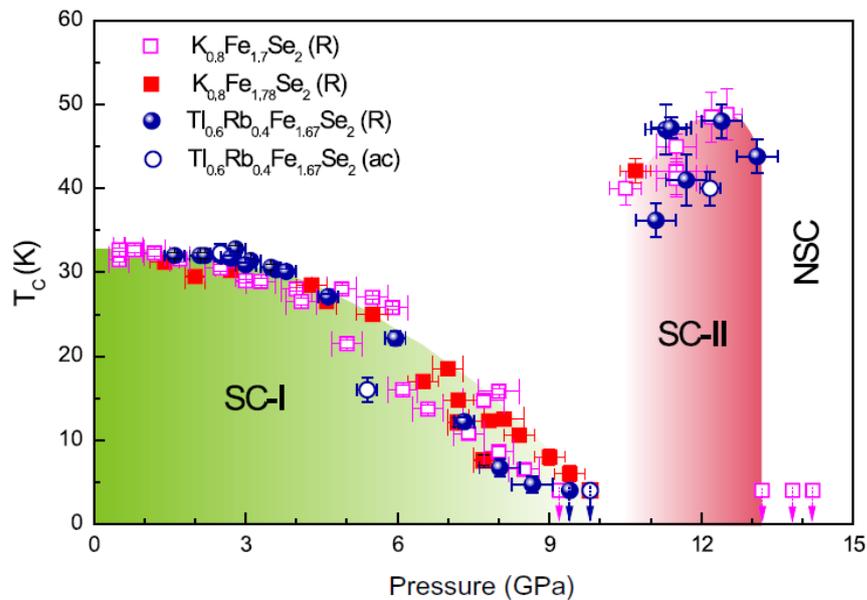


Fig. 1.18. Dependenta T_c vs P pentru supraconductorii de tip 245. Simbolurile reprezintă condițiile presiune - temperatură pentru care valorile T_c au fost observate în măsurătorile susceptibilității cu curent alternativ (ac) și continuu (R); săgeți verticale reprezintă absența supraconductibilității 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 $A_xFe_2Se_2$ ($A = K, Cs$) 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 $K_{0,8}Fe_{1,7}Se_2$. Rezultatele comune ale acestor studii demonstrează absența la nivelul Fermi a suprafeței golurilor în centrul zonei Brillouin (punctul Γ). 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

aparitiei 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*”.

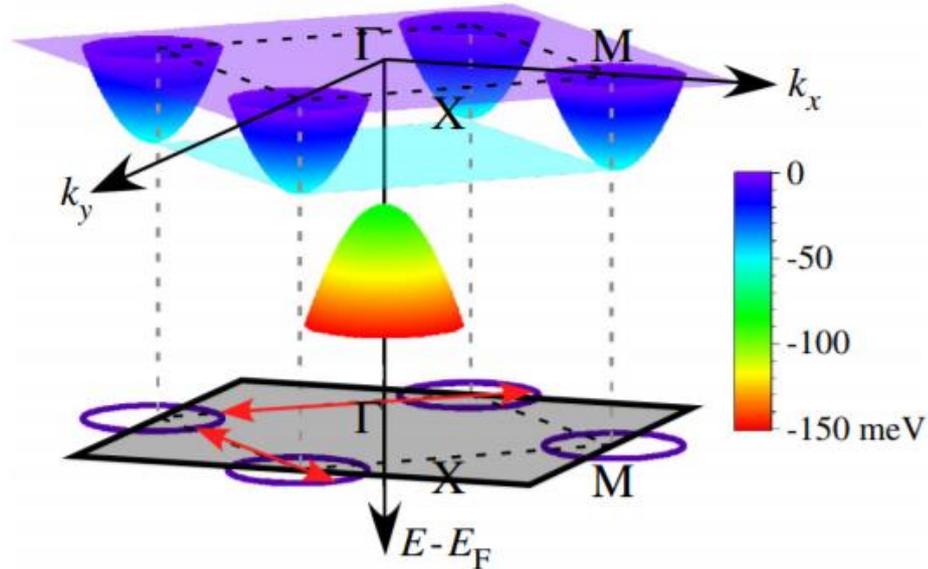


Fig. 1.19. Diagrama structurii benzilor electronice pentru compusul $K_{0,8}Fe_{1,7}Se_2$ obținută din experimentele ARPES cu partea superioară a benzii - goluri în punctul Γ poziționat mai jos de suprafața Fermi (FS) [117].

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 $3d$ care sunt situați la nivelul Fermi. În mulți calcogenizi de Fe acești electroni $3d$ 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 compuși 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 OBTINERE ALE MONOCRISTALELOR $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$, $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ ȘI AFeX_2 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$ 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 ($\sim 10^{-2}$ 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.

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

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

Un aspect important în obținerea propriu zisă a cristalelor reprezintă acordarea metodei de creștere corespunzătoare. În lucrarea dată pentru obținerea monocristalelor de tip $Fe_{1-x}Se(S)_x$, $AFeX_2$ 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 interfeței de cristalizare.

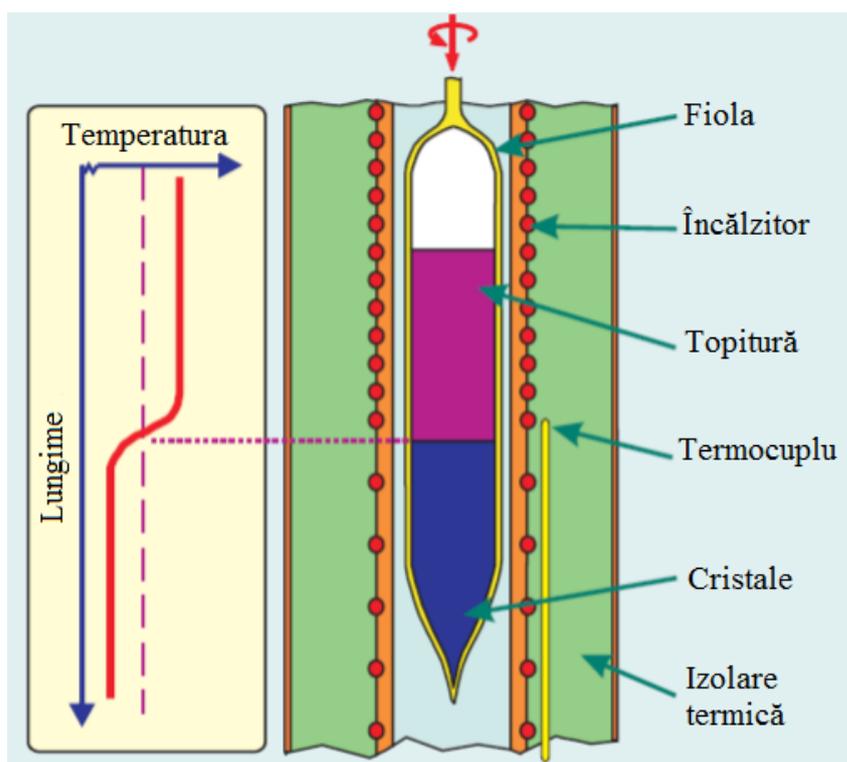


Fig. 2.1. Schema instalației de creștere a monocristalelor prin metoda Bridgman.

Dirijarea temperaturilor se efectuează cu ajutorul dispozitivului de control proporțional-integral-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 perioadă 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.

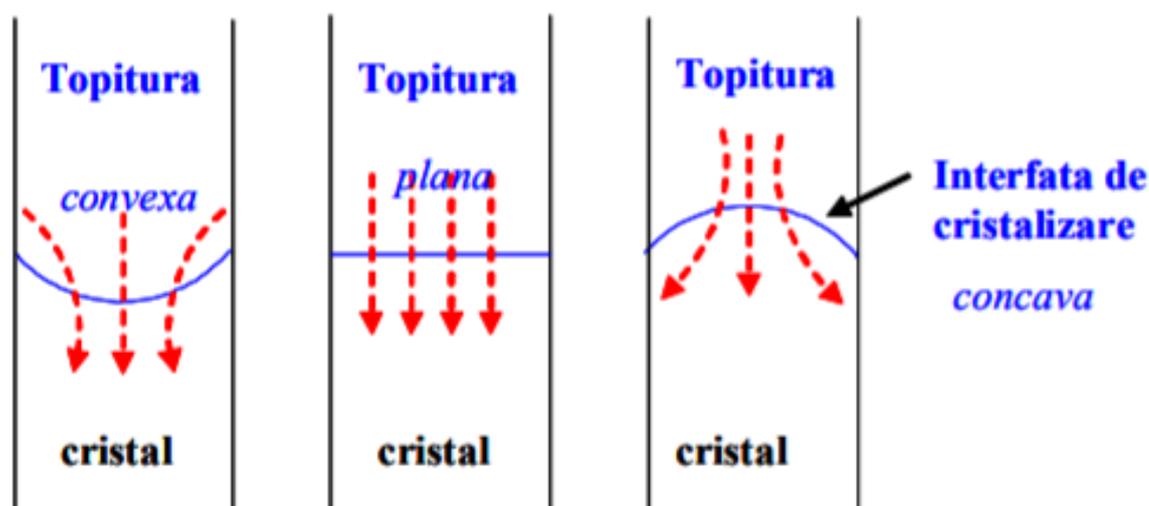


Fig. 2.2. Diferite forme ale interfeței de cristalizare.

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 reiese 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 $RbFe_2Se_{2-z}S_z$.

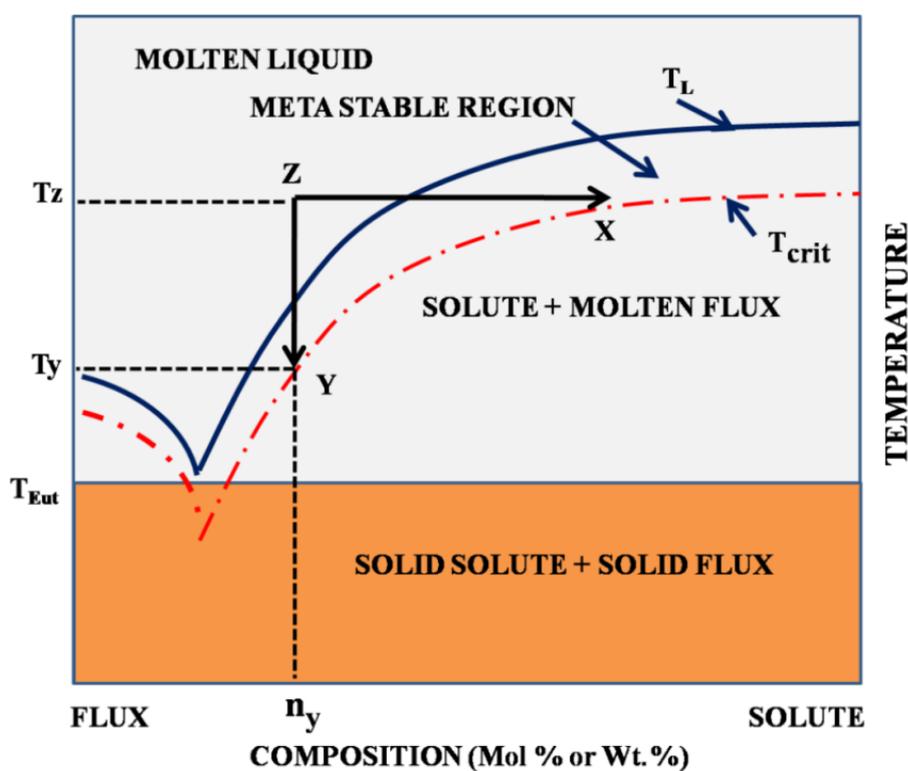


Fig. 2.3. Diagrama de fază a metodei de creștere a cristalelor din flux [120].

Cristalele de tip $Fe_{1-x}Se(S)_x$, $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ și $AFeX_2$ ($A = Cs, K, Rb; X = S, Se$) 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 $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$. Materialele inițiale, temperatura maximă de încălzire, rata de răcire cât și detaliile privind tratamentul termic final sunt prezentate în Tabelul 2.3.

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

Stoichiometria	Compoziția	Pasul 1 T_{so} [°C] / t_s [h], Rata de extracție [mm/h]	Mediul de pregătire a materialului policristali n	Pasul 2 T_s [°C] / t_s [h]/ CR[°C/h]
FeTe	Fe (4N8-praf)+Te(5N-praf)	1100°C, 5 h, Rata de extracție: 3 mm/h $\Delta T = 350$ °C	aer	răcire: la 30 °C 60 °C/h
FeSe_xTe_{1-x}	0,1FeSe+0,9FeTe 0,2FeSe+0,8FeTe 0,3FeSe+0,7FeTe 0,4FeSe+0,6FeTe 0,5FeSe+0,5FeTe	1100°C, 24 h, Rata de extracție: 1 mm/h $\Delta T = 350$ °C	aer	răcire: la 850 °C 2 °C/h, la 40 °C 30 °C/h
AFeX₂ (A = Cs,K,Rb; X = S,Se)	A+FeX+X	950 °C, 10 h, Rata de extracție:3 mm/h $\Delta T = 300$ °C	cameră cu argon	răcire: la 30 °C 60 °C/h
Rb_{0,8}Fe₂Se₂	0,8Rb+2FeSe	1070 °C, 3 h, Rata de extracție 3 mm/h $\Delta T = 350$ °C	cameră cu argon	răcire: la 30 °C 40 °C/h
Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z	0,8Rb+1,9FeSe+0,1FeS 0,8Rb+1,75FeSe+0,25FeS 0,8Rb+1,5FeSe+0,5FeS 0,8Rb+FeSe+FeS 0,8Rb+0,9FeSe+1,1FeS 0,8Rb+0,6FeSe+1,4FeS 0,8Rb+0,3FeSe+1,7FeS 0,8Rb+2FeS	1070 °C, 3 h, Rata de extracție 3 mm/h $\Delta T = 350$ °C	cameră cu argon	răcire: la 30 °C 40 °C/h

În scopul stabilirii conținutului fazelor în compuşii 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 stoichiometria $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$	Materialele inițiale	Pasul 1 T_{so} [°C] / t_s [h], CR [°C/h]	Mediul proceselor de pregătire	Pasul 2 T_{so} [°C] / t_s [h] / CR [°C/h]	Pasul 3 T_{so} [°C] / t_s [h] / CR [°C/h]	Răcirea finală T_a [°C] / t_{an} [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 pulbere	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 °C, 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 ambiante	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 λ . Condiția de interferență constructivă a fascicului reflectat de un plan de atomi cu fascicului reflectat de un alt plan de atomi, separat de primul prin distanța interplanară d sunt formulate prin ecuația lui Bragg (2.1):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1) \quad \text{unde}$$

λ reprezintă lungimea de undă a radiației X, n - reprezintă ordinul difracției iar θ este unghiul Bragg.

Distanța interplanară d poate fi determinată prin expresia:

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

unde a_0 este parametrul rețelei cristaline și hkl sunt indicii Miller pentru diferite reflecții.

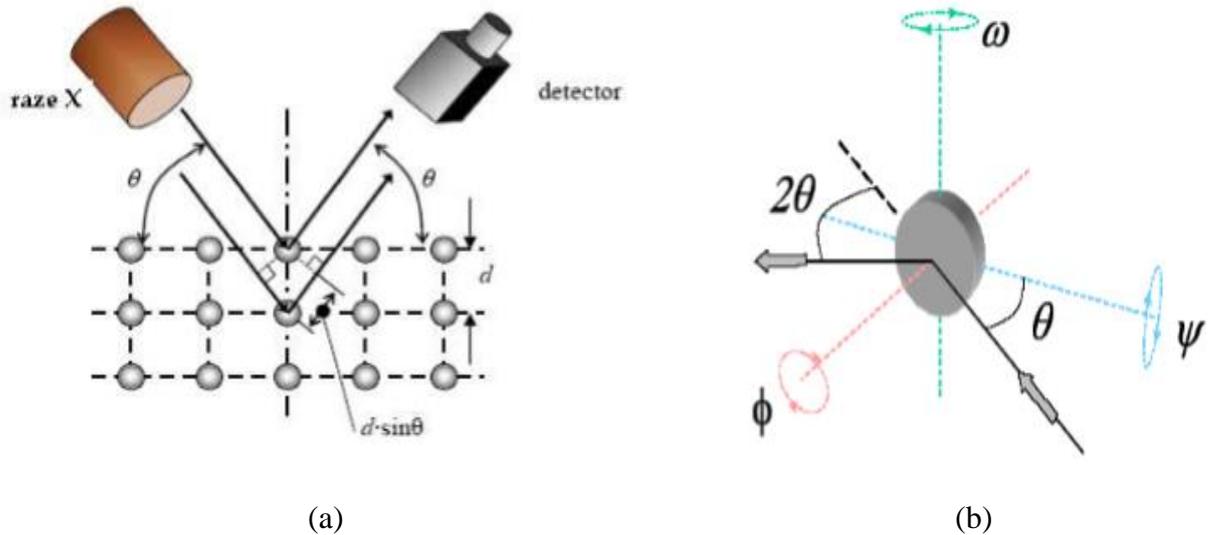


Fig. 2.4. Principiul de difracție cu raze X (a); unghiurile de difracție pentru un monocristal (b)

Pentru studiul cu raze X se folosește doar un număr redus de lungimi de undă, și anume linia K_α , iar linia K_β 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_α și K_β .

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:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.3)$$

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

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.4)$$

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_{Bragg} și factorul R_F determinați din expresiile:

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_K |I_{k0} - I_{kc}|}{\sum_k I_{k0}} \quad (2.5)$$

$$R_F = \frac{\sum_K |I_{k0}^{1/2} - I_{kc}^{1/2}|}{\sum_k I_{k0}^{1/2}} \quad (2.6)$$

unde I_{k0} și I_{kc} sunt intensitățile integrale ale reflecțiilor observate și calculate pentru fiecare maxim Bragg cu indicii hkl .

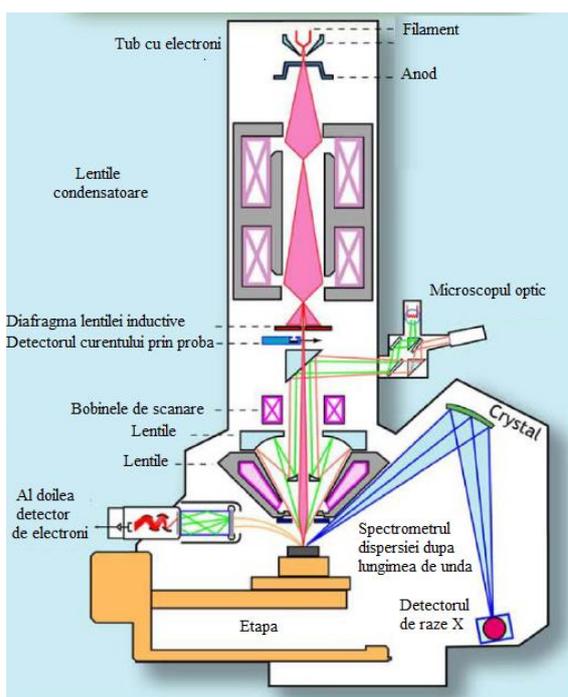
Studiile XRD pentru probele policristaline Fe-Se; Fe-Te; Fe-Te-Se și probele monocristaline de tip $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$, $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ și AFeX_2 au fost efectuate pe probe în forme de pulberi. Pulberile monocristalelor au fost obținute în urma procesului de măcinare ale acestora. În cadrul acestei metode a fost utilizată sursa de radiație monocromatică cu lungimea de undă $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ a liniei $\text{Cu } K\alpha$. 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,

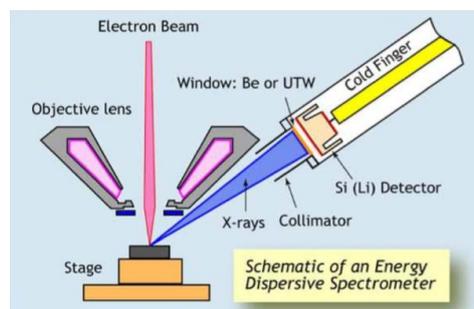
utilizând difracția Bragg. Spectrometrul constă din cristalul studiat și detector. Sistemul de măsurare este prezentat în Figura 2.5(a).

Spectrometrele de tip EDX înregistrează razele X ale tuturor energiilor efective simultane, datele experimentale fiind prezentate sub forma unei dependențe a intensității de energia fonică 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 fiecărei 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.



(a)

Fig. 2.5(a). Sistemul unui spectrometru cu dispersia razelor X după lungimea de undă [124].



(b)

Fig. 2.5(b). Spectrometru cu dispersia razelor X după energie.

Sistemele EDS și WDX diferă, în principal prin rezoluția energetică a acestora. De exemplu, liniile spectrale K_{α} a elementului Mn într-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 picurile 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 $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}(\text{S})_x$, $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ și AFeX_2 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 $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ 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 $80 \times 60 \mu\text{m}^2$.

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; variațiile curentului din inel modifică frecvența 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} T) până la 9 Tesla, (echivalent aproximativ 10^{-11} G ÷ 10^5 G) un domeniu de mai mult de 15 ordine de

mărimе. 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 într-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 spirală 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.

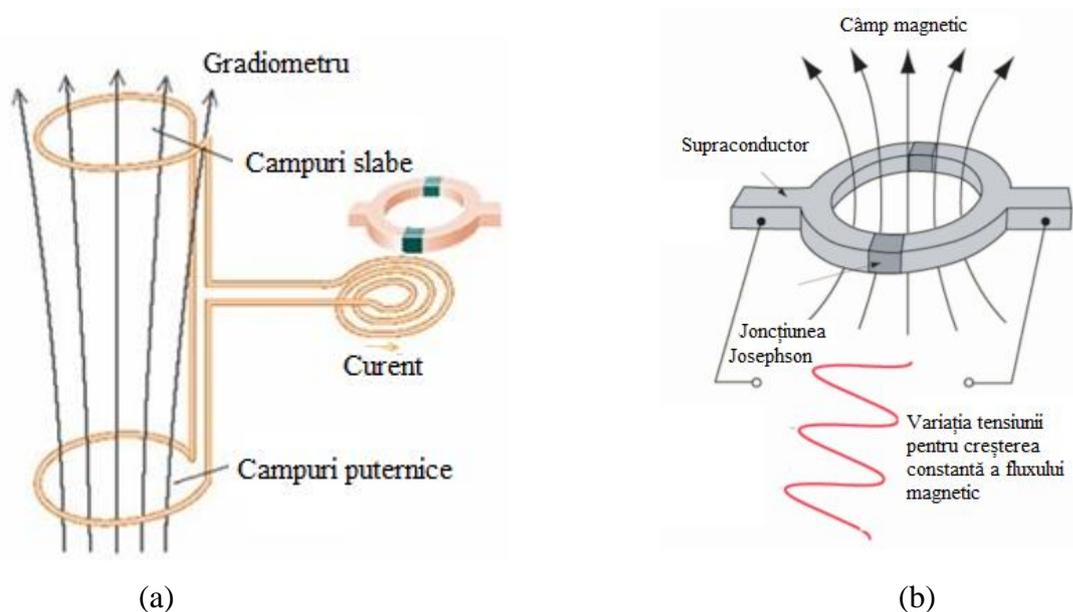


Fig. 2.6. Reprezentarea bobinei de detecție (după sursa [126]) (a). Principiul de funcționare al magnetometrului *dc* SQUID [127](b).

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). Instalația 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 $A = b \cdot c$.

$$R = \rho * \frac{L}{A} \quad (2.7)$$

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 Design) în câmpuri magnetice până la 90 kOe. Contactele au fost depuse cu clei din argint conductibil.

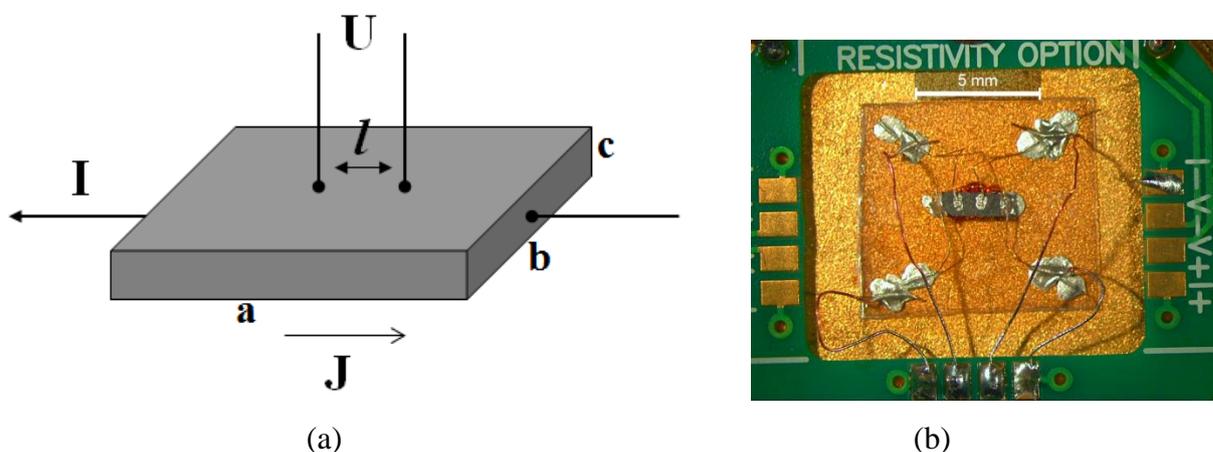


Fig. 2.7. Reprezentarea grafică a metodei de măsurare a proprietăților electrice (a). Imaginea aranjării sondelor pe o probă rectangulară (b).

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 ΔQ este aplicată la probă, capacitatea de căldură este determinată din ridicarea temperaturii rezultante ΔT ,

$$C = \Delta Q / \Delta T \quad (2.8)$$

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:

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

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.

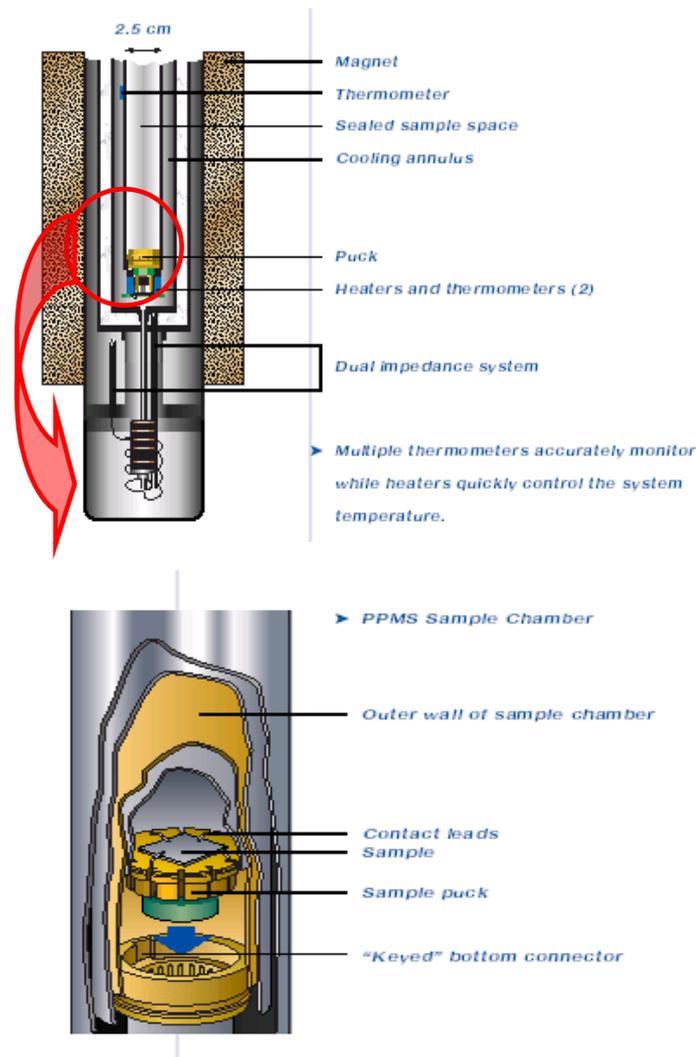


Fig. 2.8. Blocul de bază al sistemului PPMS.

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

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

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

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

unde timpul de relaxare τ_1 este egal cu C_V/K . Așadar, măsurând timpul de relaxare τ_1 putem calcula capacitatea termică a probei și addendei, iar măsurând separat τ_1 la addenda fără probă putem calcula capacitatea termică a probei.

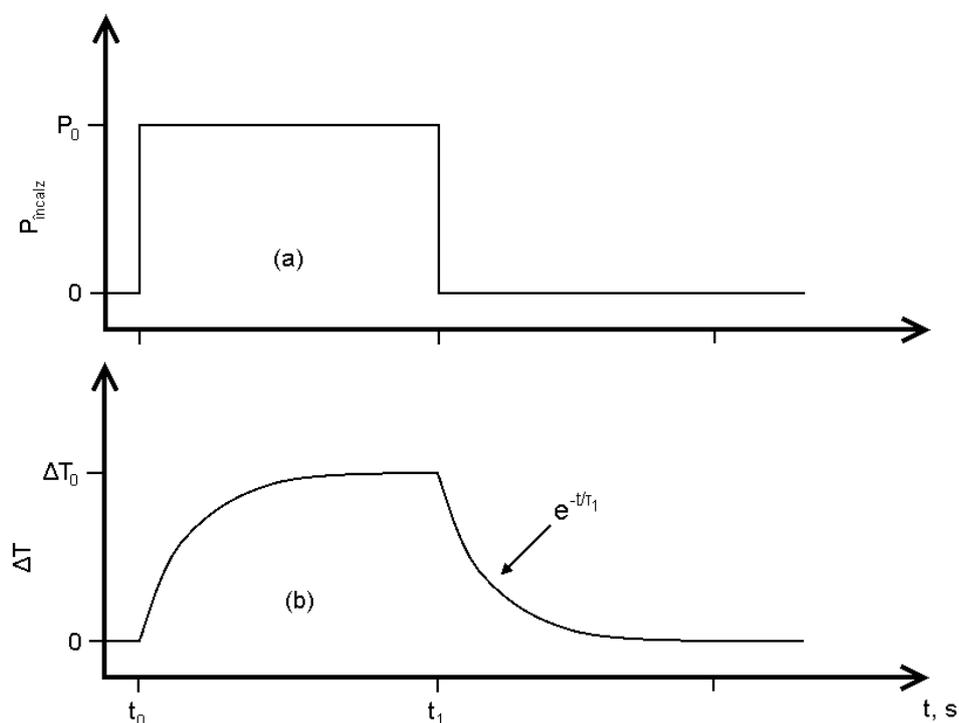


Fig. 2.9. Principiul de măsurare a capacității termice: pulsul de curent aplicat pentru încălzirea addendei și probei (a); schimbările temperaturii addendei și probei în funcție de timp (b).

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 pîscului care corespunde tranziției. Se poate demonstra că entalpia tranziției poate fi exprimată prin următoarea relație:

$$\Delta H = K A \quad (2.12)$$

unde ΔH 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:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (2.13)$$

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:

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

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.

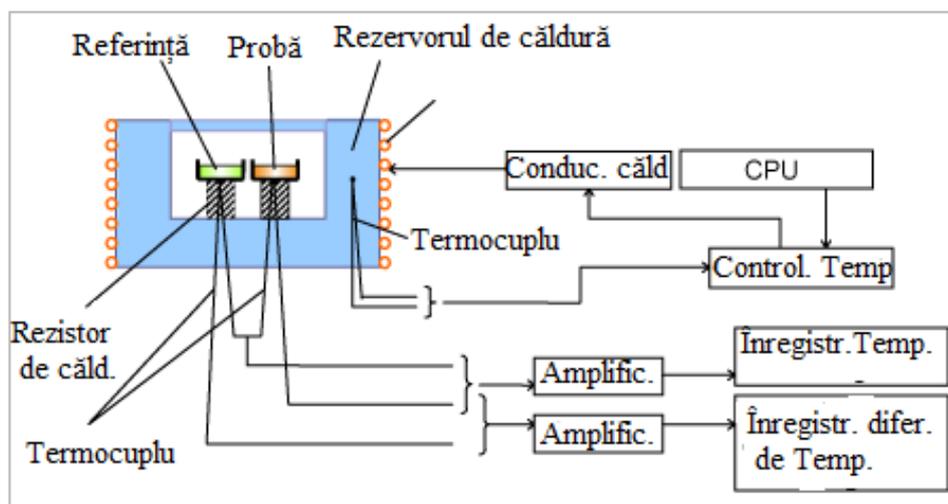


Fig. 2.10. Instalația de măsurare a fluxului de căldură prin calorimetria de scanare diferențială .

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, parametri 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 $AFeX_2$ ($A = K, Rb, Cs$; $X = S, Se$)

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^{-2} mbar pentru a preveni oxidarea. În Figura 3.1 este prezentată forma tipică a unei tablete obținute în urma procesului de sintetizare.

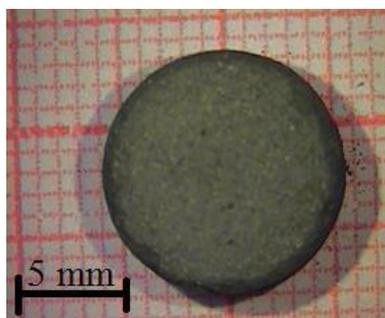


Fig. 3.1. Tableta presată a compusului $FeSe$ obținută prin metoda de sintetizare în stare solidă.

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 impuritate, care a fost redusă prin repetarea procesului de sintetizare cu optimizări ale regimurilor de temperatură. S-a stabilit că în seriile de compuși Fe_{1+x}Se (respectiv FeS) predomină faza tetragonală cu simetria $P4/nmm$ și faza minoră cu simetria hexagonală $P63/mmc$ (caracteristică pentru compusul Fe_7Se_8). Întrucât, intervalul compozițiilor nominale este restrâns ($0,995 \leq x \leq 1,05$), constantele rețelei determinate pentru seria de compuși Fe_{1+x}Se nu arată deviații semnificative. Astfel, din „fit”-area Reitveld s-au obținut următoarele valori ale constantelor rețelei: $a = b = 3,77394 \text{ \AA}$ și $c = 5,52348 \text{ \AA}$.

3.1.2. Creșterea monocristalelor de tip $A\text{FeX}_2$

Structura cristalelor $A\text{FeX}_2$, 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_2 obținute și firele unidimensionale ale acestora.

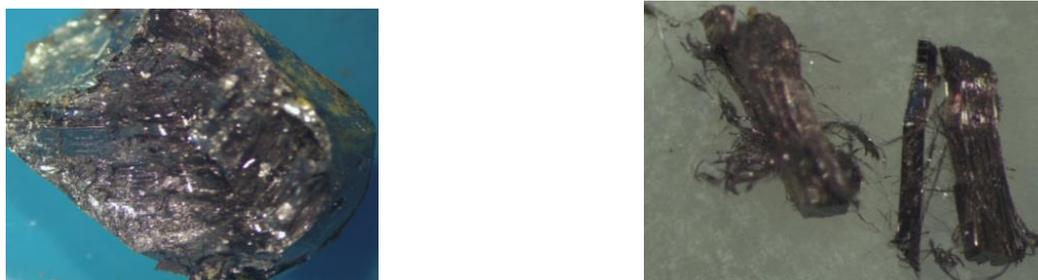


Fig. 3.2. Imaginile lingoului KFeS_2 obținut prin metoda Bridgman și firele subțiri separate din acest lingou.

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 deviații minore ale compoziției probelor de la stoichiometria inițială. Măsurătorile WDS pentru una din probele obținute și anume KFeS_2 , sunt indicate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Datele experimentale ale analizei WDS ale probei monocristaline KFeS₂.

Puncte măsurate	S (W%)	K (W%)	Fe (W%)	S (A%)	K (A%)	Fe (A%)
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

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 RbFeSe₂, 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 $Rb_{0,98}Fe_{0,98}Se_{2,00}$, 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 KFeS₂. Ca și prin metoda WDS, spectrul nu arată prezența elementelor impuritate. 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 CsFeS₂ se cristalizează în sistemul ortorombic cu grupa spațială $Immm$ pe când compușii CsFeSe₂ posedă structura monoclinică $C2/m$.

Structura cristalină a compusului RbFeSe₂ este arătată în Figura 3.5. Tetraedrele FeX_4 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 KFeS₂; 2,815 Å pentru KFeSe₂; 2,716 Å pentru RbFeS₂; 2,831 Å pentru RbFeSe₂; 2,69 Å pentru CsFeS₂ și 2,806 Å pentru CsFeSe₂) depășesc cu aproximativ 14% valoarea distanței interatomice dintre ionii de fier (2,5 Å).

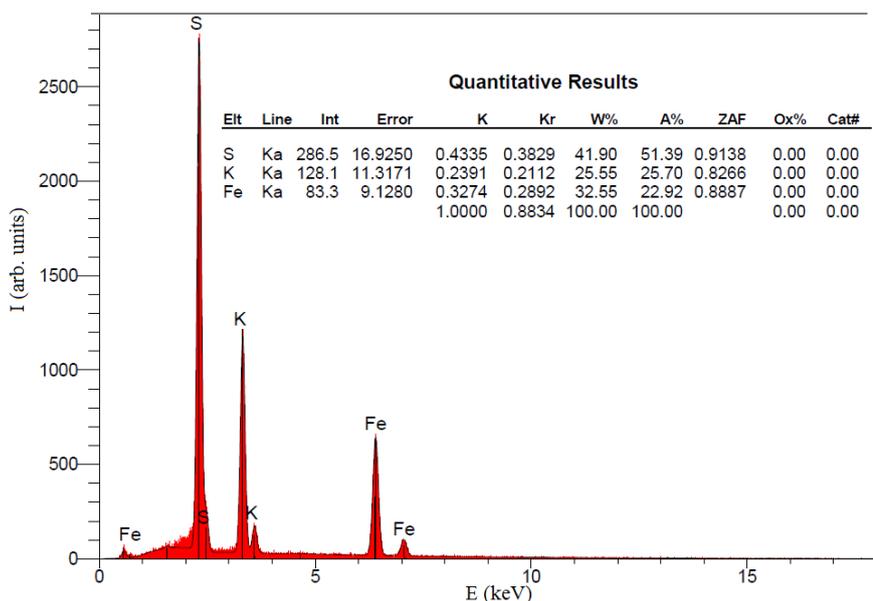


Fig. 3.3. Spectrul energetic obținut prin metoda EDX pentru proba monocristalină KFeS₂.

În urma măsurătorilor XRD efectuate pe un set de monocristale din sistemul AFeX₂ au fost determinați parametrii structurali principali ale acestora care descriu rețeaua cristalină, așa cum sunt constantele rețele cristaline și distanțele interatomice. Profilul tipic de difracție cu raze X pentru monocristalele RbFeSe₂ este prezentat în Figura 3.4.

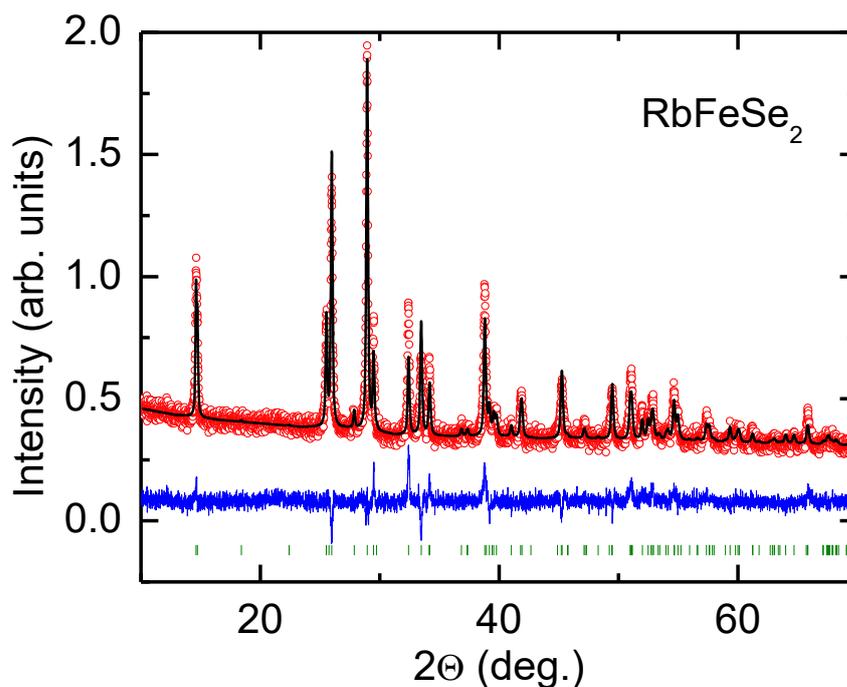


Figura 3.4. Profilul difracției pe pulbere a compusului RbFeSe₂. Cercurile deschise reprezintă intensitățile măsurate I_{obs} . Linia neagră arată intensitatea „fit”-ată I_{cal} . Pozițiile Bragg sunt indicate prin liniile verzi verticale. Diferența dintre I_{obs} – I_{cal} este indicată prin linia albastră.

În Tabelul 3.2 sunt prezentate distanțele interatomice și unghiurile obținute din analiza structurii cristaline pentru compusul RbFeSe_2 . 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_4 din care sunt constituite monocristalele AFeX_2 .

Tabelul 3.2. Unghiurile și distanțele interatomice pentru compusul RbFeSe_2 . Din cauza distorsiunii tetraedrului FeSe_4 , distanțele dintre ioni diferă (precum și unghiurile Se-Fe-Se din tetraedru). Unghiurile duble sunt prezentate prin ($\times 2$).

Legătura	Distanța (Å)	Unghiul	(°)
Fe-Se ($\times 2$)	2,434(7)	Se-Fe-Se ($\times 2$)	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)		

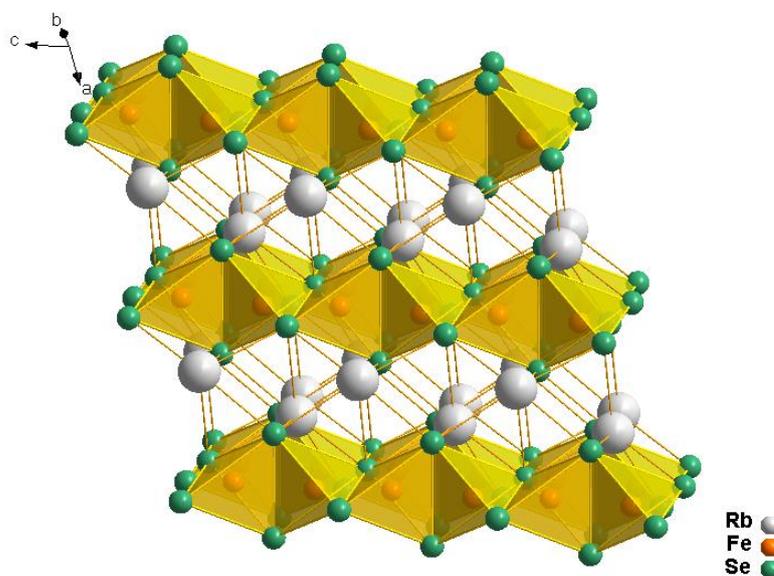


Fig. 3.5. Structura cristalină a compusului RbFeSe_2 .

3.2. Proprietățile magnetice ale compușilor „chain” antiferomagnetici AFeSe₂

Caracteristicile magnetice ale sistemului AFeX₂ 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 RbFeSe₂ manifestă caracteristici tipice pentru sistemele magnetice unidimensionale [133], cu trecerea în stare antiferomagnetică la $T < T_N$. Dependența susceptibilității de temperatură pentru compușii RbFeSe₂ 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 RbFeSe₂ are valoarea de $4,2 \times 10^{-4}$ emu/mol pentru măsurătorile în câmpul aplicat perpendicular la momentul ordonat ($H \parallel c$) și $1,2 \times 10^{-4}$ emu/mol în câmpuri aplicate paralel la momentul ordonat ($H \parallel b$).

Dependența susceptibilității magnetice de temperatură caracteristică compușilor unidimensionali KFeS₂, 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 RbFeSe₂. Susceptibilitatea la temperaturi joase atinge valoarea de 2×10^{-4} emu/mol în câmp aplicat paralel axei cristalografice c ($H \parallel c$) și $0,6 \times 10^{-4}$ emu/mol în câmp aplicat paralel axei cristalografice b ($H \parallel b$). Este necesar de evidențiat faptul că pentru compușii RbFeSe₂ și KFeS₂ este caracteristică ordonarea antiferomagnetică colineară tridimensională.

La temperaturi mai mari decât T_N , compușii RbFeSe₂ și KFeS₂ 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”. Mai mult ca atât, datele

experimentale obținute pentru $\chi(T)$ contrazic rezultatelor din lucrarea [136], în care pentru dependența $\chi(T)$ caracteristică compusului KFeS_2 se atestă un maxim la temperatura $T_{\text{max}}=565$ K.

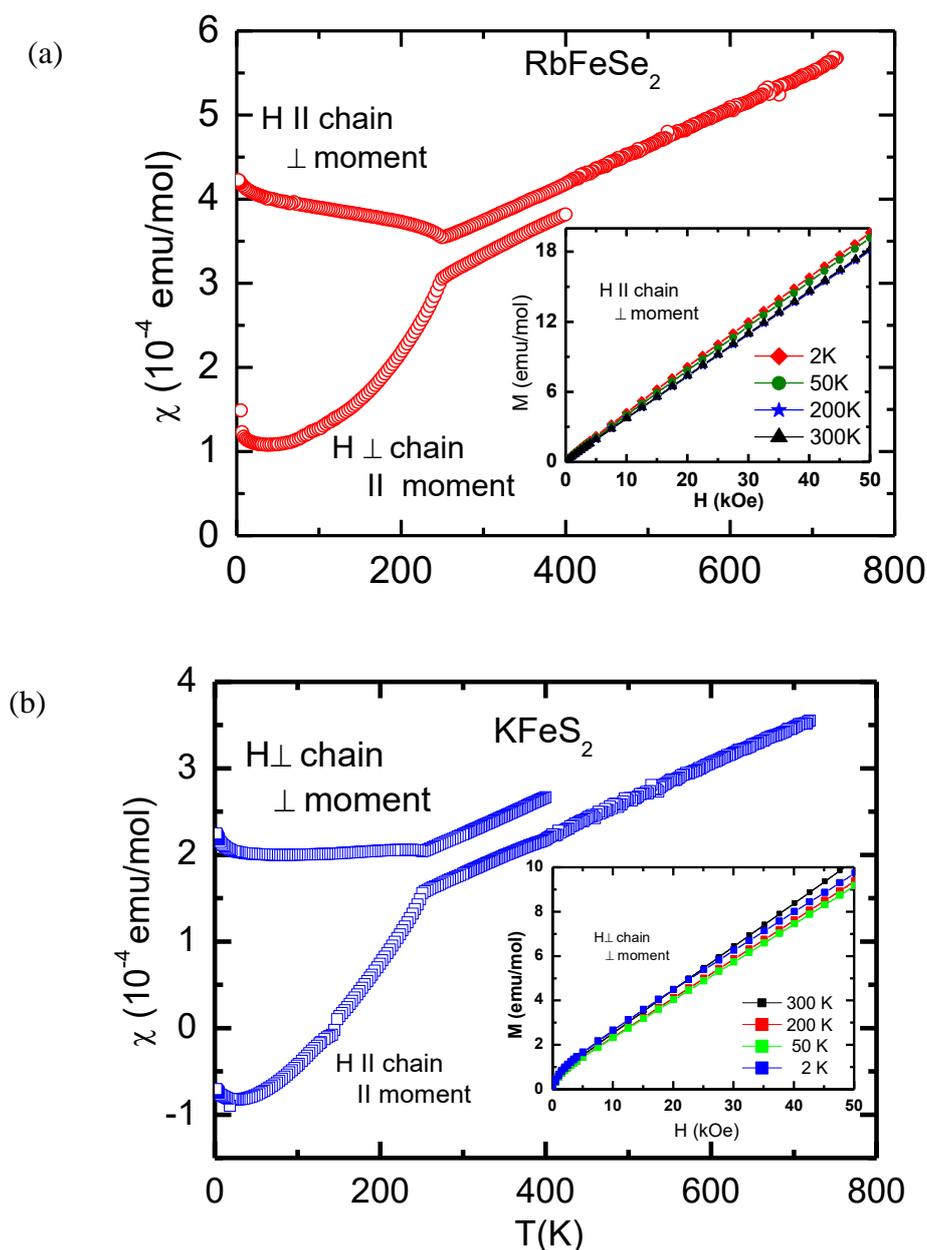


Fig. 3.6. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice pentru monocristalele RbFeSe_2 (a) și KFeS_2 (b). Inseturile prezintă dependența $M(H)$.

Dependențele magnetizării de câmp magnetic, caracteristice compușilor RbFeSe_2 și KFeS_2 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_2 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 $60 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ se atestă o creștere a susceptibilității cu creșterea temperaturii. Spre deosebire de compușii RbFeSe_2 și KFeS_2 , pentru temperaturi mai mari de temperatura $T_N = 60 \text{ K}$ 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_2 obținute în urma măsurătorilor efectuate la diferite temperaturi: $T = 4 \text{ K}$, $T = 100 \text{ K}$ și $T = 300 \text{ K}$. Aceste dependențe sunt lineare ceea ce este caracteristic materialelor antiferomagnetice.

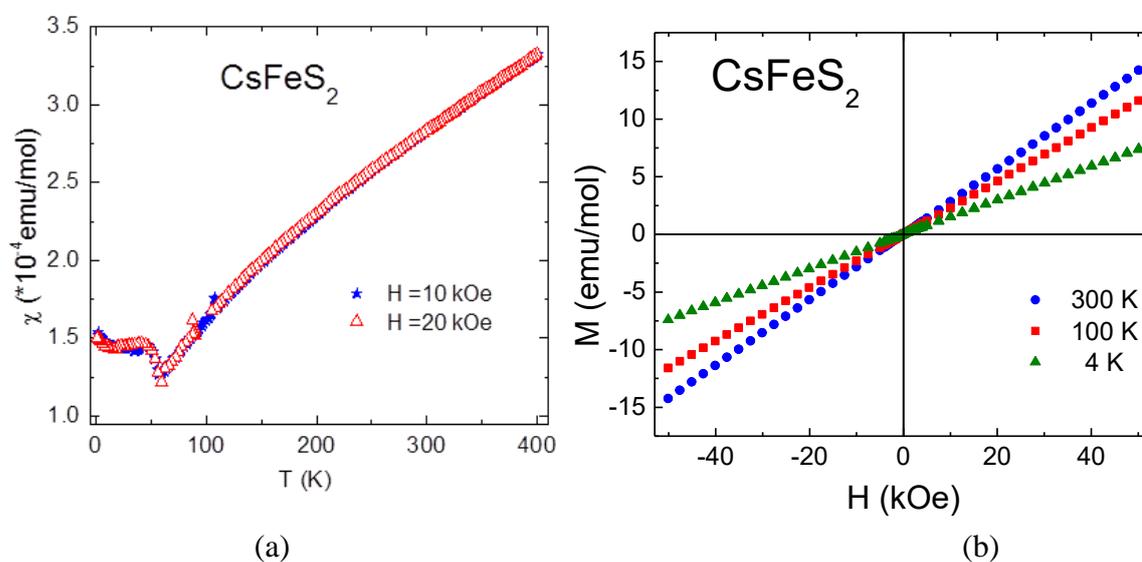


Fig.3.7. Dependența susceptibilității de temperatură (a); dependența de intensitatea câmpului magnetic a magnetizării (b), caracteristică compusului CsFeS_2 .

Pentru a confirma caracterul unidimensional al conductivității compușilor AFeX_2 , 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 creșterea rezistivității observată odată cu scăderea temperaturii. Această idee este în acord cu faptul că conductibilitatea compusului alcalin KFeS_2 are caracter metalic pe scară microscopică în

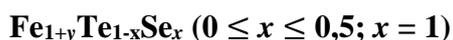
pofida caracterului semiconductor la scară macroscopică. Din acest motiv măsurătorile directe ale rezistenței nu sunt informative și este necesar de a cerceta comportarea metalică prin alte metode.

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 $AFeX_2$ ($A = K, Rb, Cs; X = S, Se$). Cercetările difracției cu raze X au demonstrat structura unifazică și absența impurităților.
- Cercetările spectroscopiei cu raze X cu dispersia după lungimea de undă (WDS) și 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_N pentru compușii $RbFeSe_2$ și $KFeSe_2$ și paralel la „*chain*”-uri pentru compusul $RbFeS_2$.
- Comportamentul linear al susceptibilității magnetice mai sus de temperatura T_N fără careva tendințe de saturație sugerează caracterul metalic al compușilor studiați. Comparând acest comportament cu cel al compușilor organici quasi-unidimensionali precum și cu pnictizii și selenizii de Fe bidimensionali, se presupune o interacțiune puternică de schimb „*intra-chain*” Fe-Fe, care ar manifesta conductivitatea metalică unidimensională, însă, aceasta este distrusă din cauza defectelor și structurii „*chain*”-urilor.

4. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE MONOCRISTALELOR DIN SISTEMUL



4.1. Creșterea, caracterizarea compozițională și structurală a compușilor monocristalini

Elaborarea corespunzătoare a procedurilor 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 necesară, 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ cu exces scăzut de Fe (y) și cu concentrația de substituție x cuprinsă în intervalul $0 \leq x \leq 0,5$ 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 $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ [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 despicate 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* $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ (b).

Analiza structurală a cristalelor din sistemul $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 $\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$ a liniei $\text{CuK}\alpha$. 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 $\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$, 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_{1+y}Te , în detalii s-au studiat următoarele stoichiometrii: $\text{Fe}_{1,094}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$,

$\text{Fe}_{1,124}\text{Te}$, $\text{Fe}_{1,15}\text{Te}$. Pozițiile atomice cât și factorul de ocupare în compusul cu stoichiometria $\text{Fe}_{1,057(4)}\text{Te}$ sunt indicate în Tabelul 4.1. Constantele rețelei cristaline, pentru compușii Fe_{1+y}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 $\text{Fe}_{1,057(4)}\text{Te}$

Ionii	x	y	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)

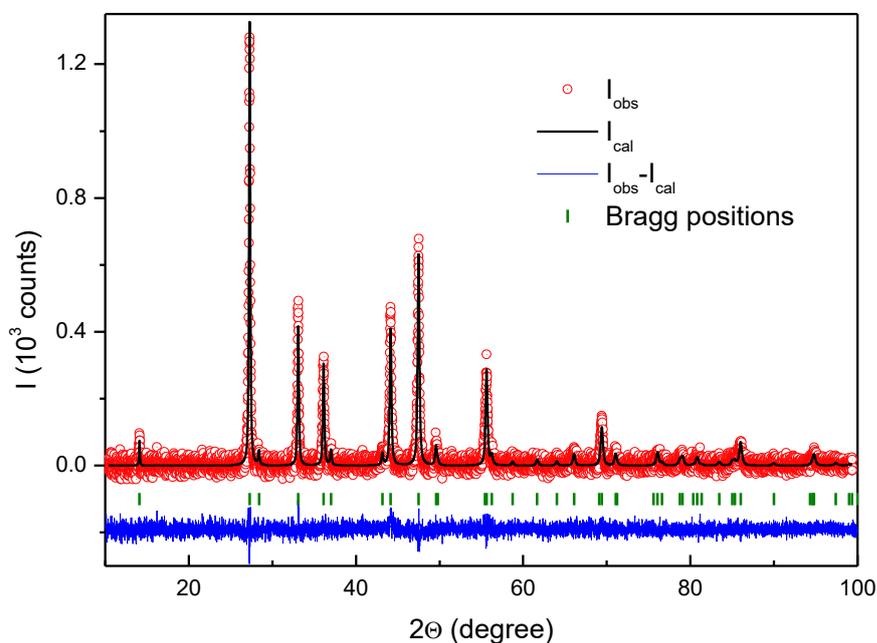


Fig. 4.2. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor de tip Fe_{1+y}Te .

Similar sistemului binar FeTe , structurile cristaline la temperatura camerei ale 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 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 picurilor 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 picului care corespunde reflecției (101) în intervalul unghiurilor $26,4^{\circ}$ - 29° .

Figura 4.5 prezintă rezultatele difracției cu raze X asupra unui set de monocristale cu compoziția $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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_7Se_8 . 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 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ comparativ cu cele tratate la temperaturi mai mari.

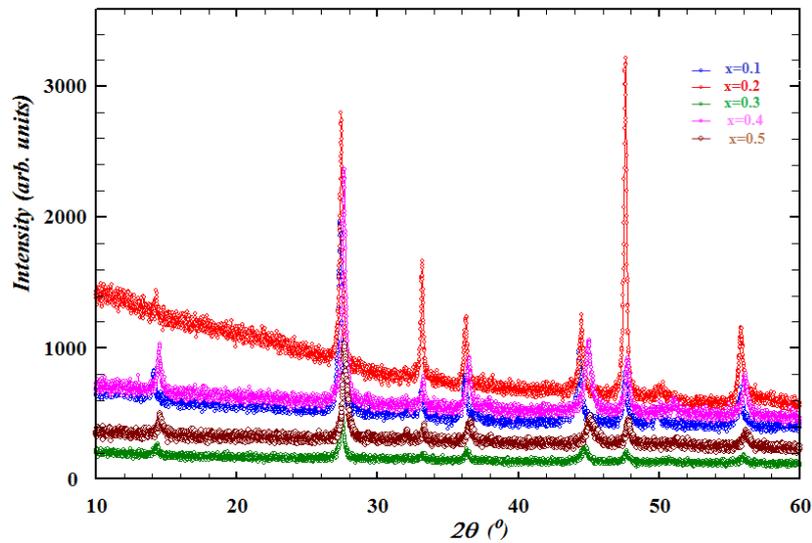


Fig. 4.3. Profilul difracției cu raze X pe pulbere pentru probele din sistemul $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ cu substituția $0,1 \leq x \leq 0,5$.

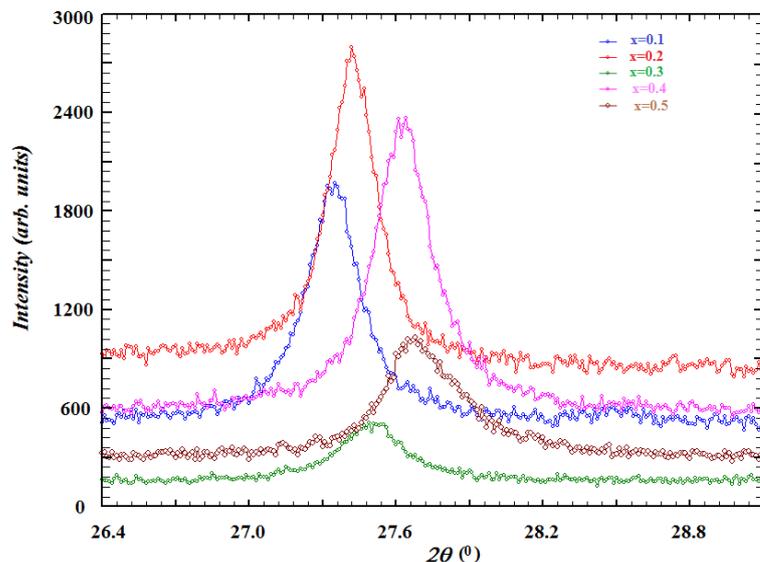


Fig. 4.4. Reflecția (101) în funcție de unghiul 2θ pentru regiunea $26,4^0 \leq 2\theta \leq 29^0$.

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.

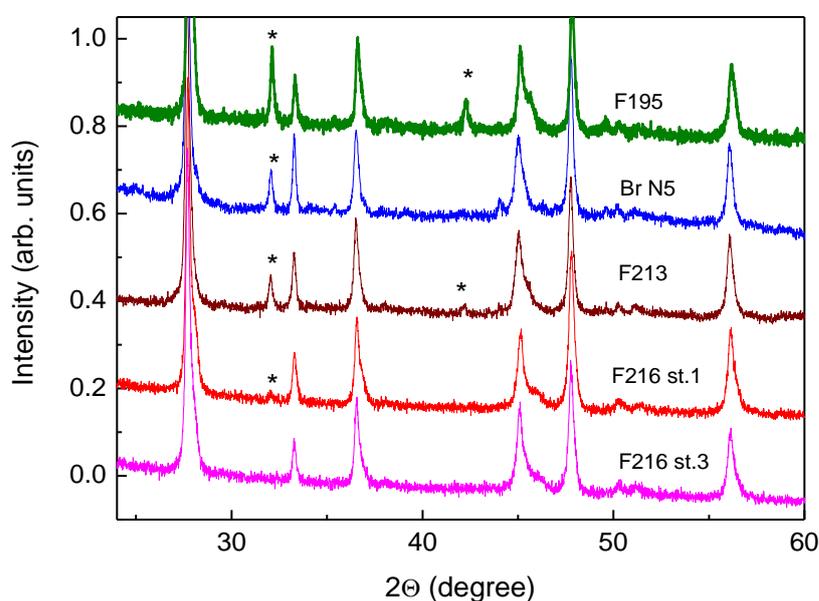


Fig. 4.5. Profilul difracției cu raze X pe pulbere a monocristalelor $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ obținute prin diferite metode și condiții de sintetizare. Semnul „*” indică faza de impurități care este exclusă total pentru proba F216st3.

În ceea ce privește compoziția $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, 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 $\text{FeSe}_{0,45}\text{Te}_{0,55}$. Raportul $\text{Fe}/(\text{Se}+\text{Te})$ 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.

Tabelul 4.2. Datele structurale obținute din analizele Rietveld pentru $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$.

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

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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0,5$) sunt cuprinse între: $\sim 3,80035(30)$ 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 Å³ și $91,5$ Å³. 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 ($\sim 4\%$ la $x = 0,5$). Reducerea valorii parametrului c , reducerea volumului celulei elementare cât și comportamentul piscului unghiului 2θ din Figura 4.4 rezultă datorită substituției ionilor de Te cu ioni de Se, raza ionică a Se fiind mai mică decât cea a ionilor 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_c , 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 μm². 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 $\text{Fe}_{1,052(4)}\text{Te}$. Această valoare deviază de la valoarea obținută prin metoda difracției cu raze X pentru această probă ($\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$). Rezultatele obținute din EDX, arată că compoziția acestor probe deviază cu $\sim 2\%$ 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 $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ obținute.

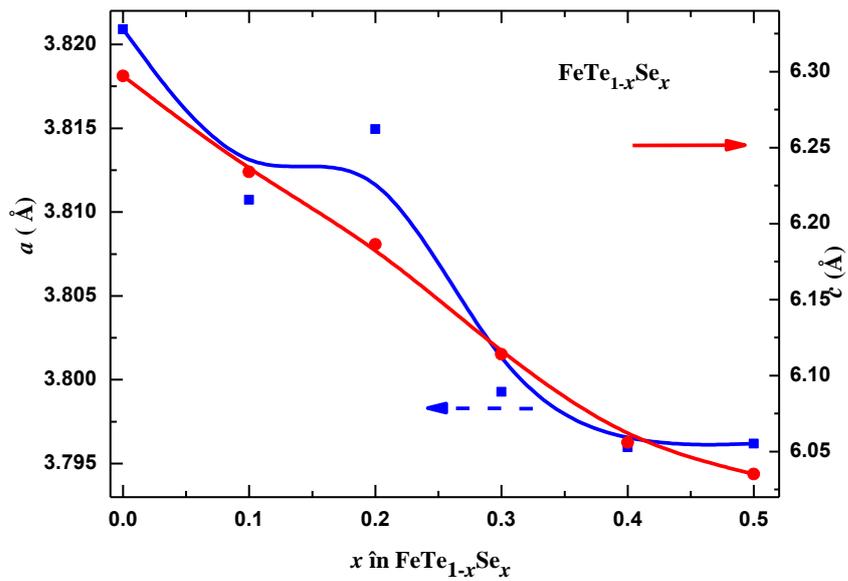


Fig. 4.6. Variația constantelor a și c ale rețelei în funcție de substituție.

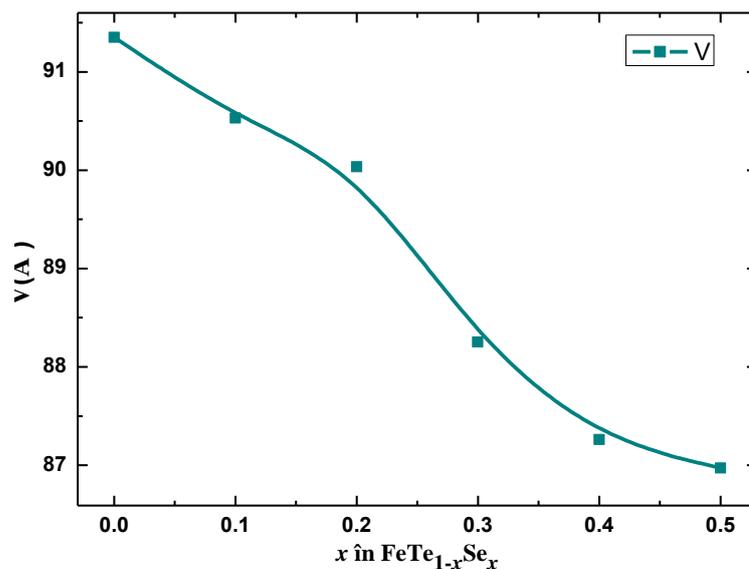


Fig. 4.7. Dependența volumului celulei elementare (V) de concentrația de substituție x .

Tabelul 4.3. Rezultatele analizei chimice prin metoda EDX pentru probele FeSe_{0,5}Te_{0,5}

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

4.2. Particularitățile magnetice caracteristice calcogenizilor de tip Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x

Un interes separat în studiul materialelor supraconductoare pe bază de Fe reprezintă interacțiunile dintre magnetism și supraconductibilitate. Sistemul de calcogenizi FeTe_{1-x}Se_x manifestă un comportament oarecum diferit de cel al pnictizilor de Fe în care ordonarea antiferomagnetică coexistă cu supraconductibilitatea. În sistemul Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x 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 ($0 \leq x \leq 0,3$)

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 difracția 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 parametri magnetici, așa ca temperatura Curie-Weiss Θ_{CW} și momentul magnetic efectiv ρ_{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:

$$\chi = C_m / (T - \Theta_{CW}), \quad (4.1)$$

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:

$$C_m = N \mu_B^2 g^2 S(S+1) / 3 k_B, \quad (4.2)$$

unde N - este numărul ionilor într-o unitate de volum, k_B - constanta lui Boltzmann, iar g - este factorul spectroscopic, care pentru ionul de Fe^{2+} este egal cu 2,10.

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

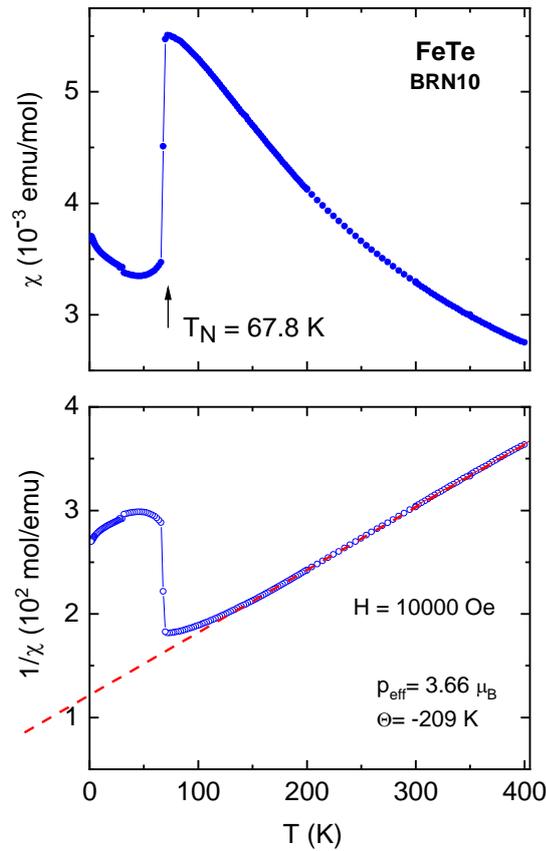


Fig. 4.8. Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice $\chi(T)$ caracteristică probelor monocristaline $Fe_{1+y}Te$ măsurată în câmp magnetic de 10 kOe.

Astfel, pentru compusul cu stoichiometria $Fe_{1,057}Te$ 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 $Fe_{1+y}Te$ sunt indicate în Tabelul 4.4.

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

Denumirea probelor	Stoichiometrie	Temperatura de ordonare magnetică	Momentul magnetic efectiv	Temperatura Curie-Weiss
Br_61	$\text{Fe}_{1,057}\text{Te}$	65 K	$3,84 \mu_B$	-206K
Br_56(1)	$\text{Fe}_{1,124}\text{Te}$	63,3 K	$4,07 \mu_B$	-158 K
Br_57(2)	$\text{Fe}_{1,15}\text{Te}$	60,9 K	$3,175 \mu_B$	-136 K

Valorile negative obținute pentru Θ_{CW} demonstrează dominarea interacțiunilor antiferomagnetice în compușii Fe_{1+y}Te . Momentele magnetice ρ_{eff} ale compozițiilor studiate sunt relativ înalte, cu toate acestea, sunt mai mici comparativ cu valoarea teoretică de $4,9 \mu_B$ pentru ionii localizați Fe^{2+} 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_{1+y}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 $0 \leq x \leq 0,3$. 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 $\text{FeTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$, $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$, și $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$.

Rezultatele măsurătorilor susceptibilității magnetice pentru compușii $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ în câmpuri de 10 kOe caracteristică compușilor monocristalini cu concentrația de substituție variabilă $0 \leq x \leq 0,3$ sunt prezentate în Figura 4.10. Dependențele obținute pentru compușii $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) 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 $\text{FeTe}_{0,9}\text{Se}_{0,1}$; $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$ are loc tranziția de fază în starea cu ordonarea antiferomagnetică 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 $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ 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 $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ este caracteristică supraconductibilitatea filamentară, iar starea SDW probabil coincide cu supraconductibilitatea (vezi Figura 4.11).

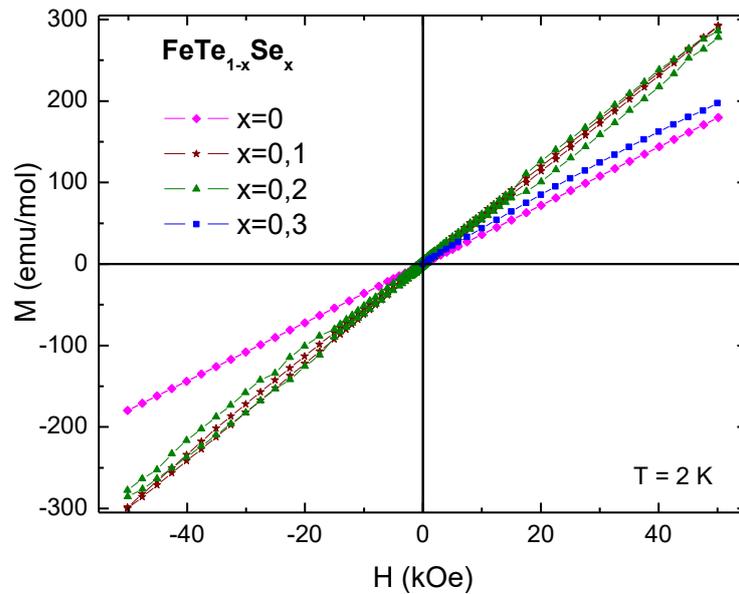


Fig. 4.9. Dependenta de intensitatea câmpului magnetic a magnetizării compuşilor $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

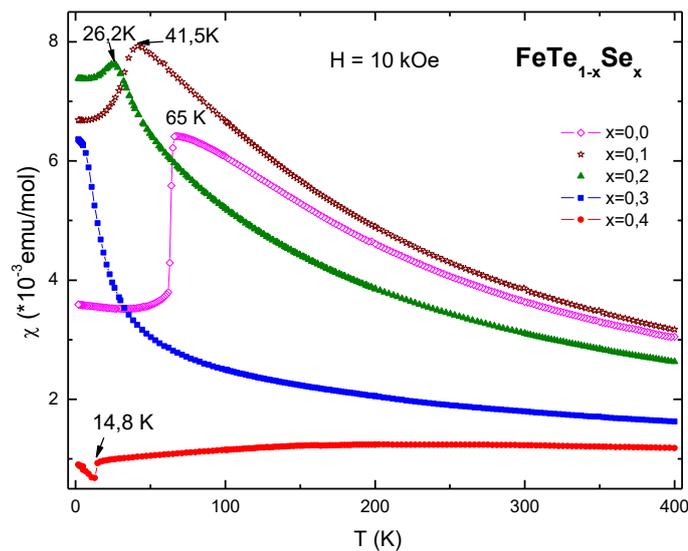


Fig. 4.10. Dependenta de temperatură a susceptibilităţii magnetice $\chi(T)$ pentru probele din sistemul $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ măsurate în câmp magnetic de 10 kOe.

În ceea ce privește compusul cu stoichiometria $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$, 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 $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$. Neomogenitățile observate în datele ZFC la temperatura $T \sim 10$ K pentru această compoziție sugerează coexistența stării SDW cu starea supraconductoare.

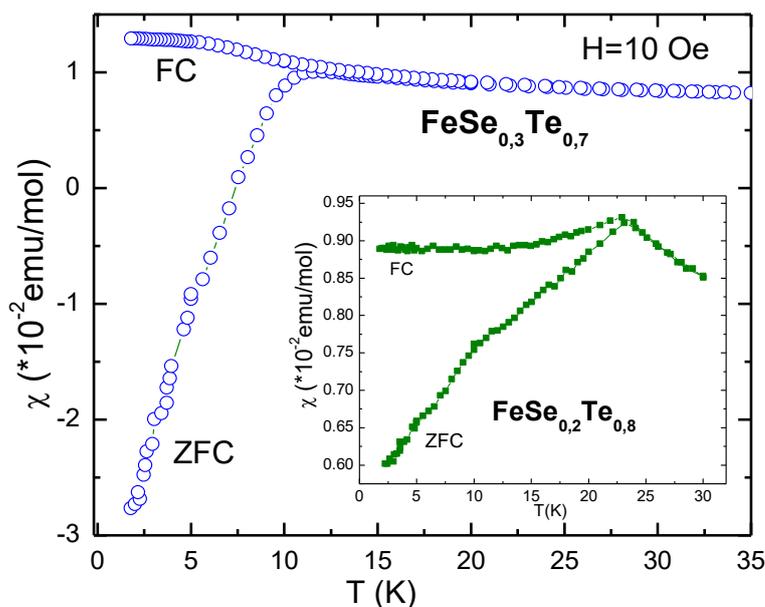


Fig. 4.11. Dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru compusul $\text{FeTe}_{0,7}\text{Se}_{0,3}$ măsurată după răcire în câmp de 10 Oe (FC) și în lipsa câmpului (ZFC). Inset: Dependențele susceptibilităților ZFC și FC de temperatură pentru compusul $\text{FeTe}_{0,8}\text{Se}_{0,2}$.

4.2.2. Proprietățile magnetice ale compușilor $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,4; 0,5; 1$)

În Figura 4.12 este prezentată susceptibilitatea magnetică pentru compusul $\text{FeSe}_{0,4}\text{Te}_{0,6}$ 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 $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ 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 $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ are loc trecerea în starea magnetică ireversibilă la temperaturi joase. Caracterul aproape linear al susceptibilității pentru compusul $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ 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 compuşii monocristalini $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ pentru care temperatura T_c are valoarea de 13,5 K. Valorile calculate din datele susceptibilității, pentru valoarea $4\pi\chi$ atât pentru $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ cât și pentru $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 histeresis indică caracterul supraconductor de ordinul doi caracteristic compusului $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$.

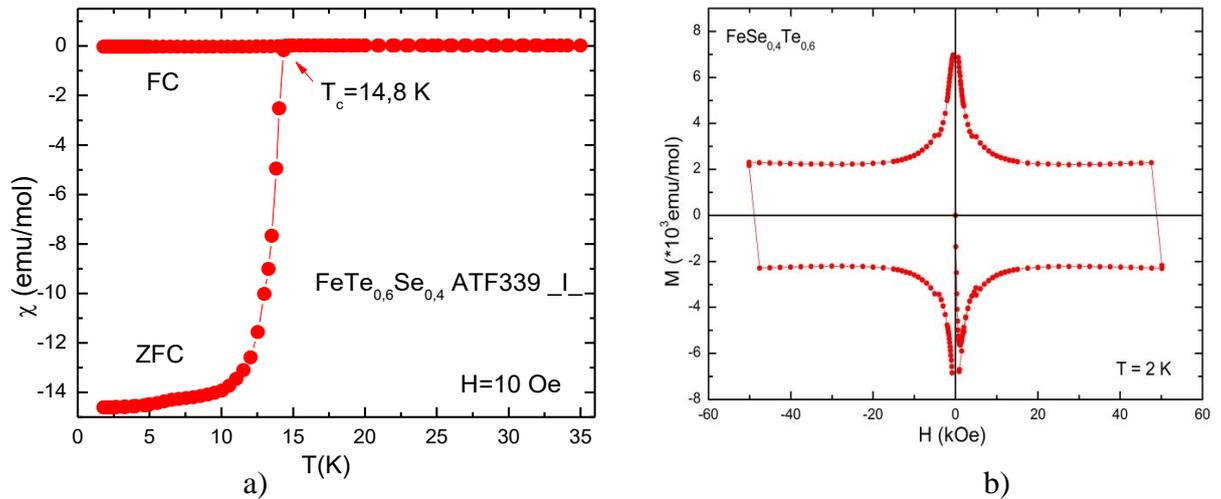


Fig. 4.12. Dependența de temperatură a susceptibilităților FC și ZFC pentru probele $\text{FeTe}_{0,6}\text{Se}_{0,4}$ măsurate în câmp de 10 Oe aplicat de-a lungul axei c . Săgeata indică temperatura de trecere în stare supraconductoare (a). Bucla de histeresis a magnetizării obținută la temperatura de 2 K (b).

Dependențele de temperatură ale susceptibilității magnetice măsurate în câmp de 10 kOe de-a lungul axei c , obținute pentru setul de probe cu stoichiometria $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ 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 ambience posedă o valoare mai mare a susceptibilității, de $\sim 1-2 \cdot 10^{-2}$ 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_3O_4 sau fie impurităților hexagonale Fe_7Se_8 . 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.

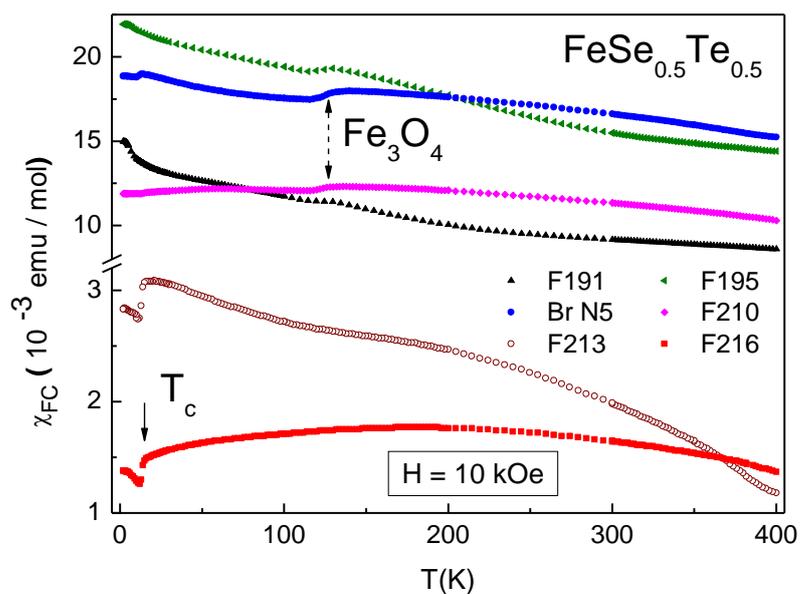


Fig. 4.13. Dependența de temperatură a susceptibilității măsurate în câmp de 10 kOe la răcire pentru probele $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. În apropiere de $T \sim 125$ K este marcată anomalia datorată impurității Fe_3O_4 .

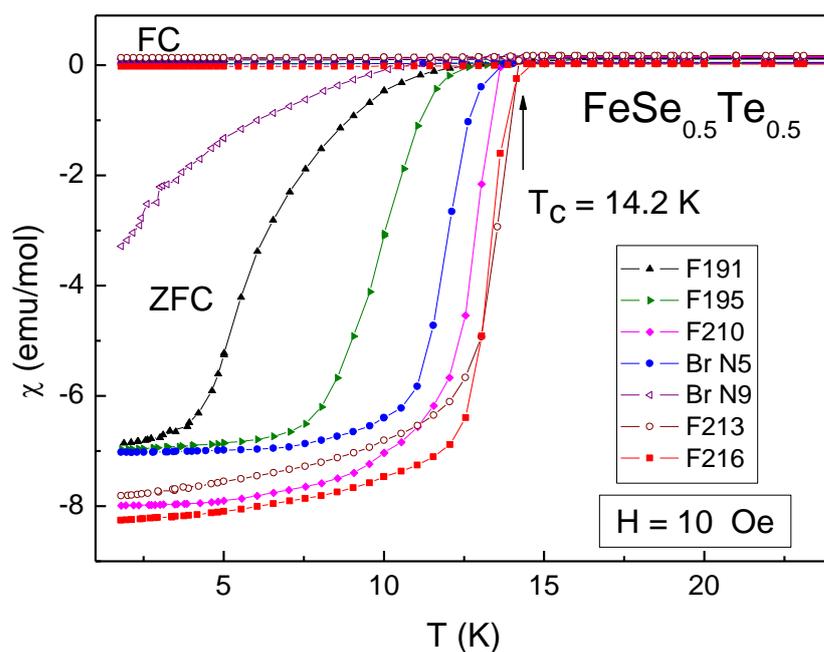


Fig. 4.14. Dependențele susceptibilității FC și ZFC de temperatură pentru probele $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ măsurate în câmp magnetic aplicat de-a lungul axei c . Săgeata indică temperatura de tranziție în stare supraconductoare pentru proba notată F216.

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 $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ 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 „*pinning*” adiționale formate din cauza impurităților Fe_3O_4 . 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 caracteristicele „fish-tail” observat și în supraconductorii cu temperatura critică înaltă pe bază de oxizi de cupru.

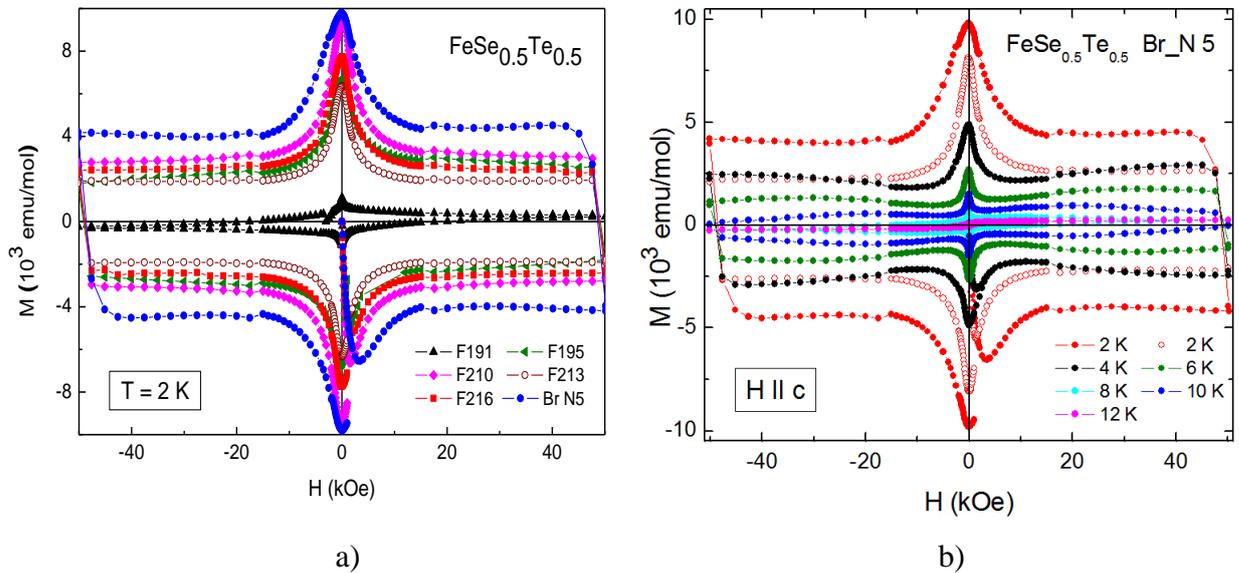


Fig. 4.15. Bucla de histerzis pentru diferite probe de tip $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ măsurată la 2K cu câmp magnetic aplicat de-a lungul axei c (a) și Bucla de histerzis obținută pentru probele notate BR 5 obținute din măsurătorile efectuate la diferite temperaturi (b).

Din lățimea histerzisului obținut pentru magnetizare, utilizând modelul Bean pentru supraconductorii duri [141,142], au fost estimate densitățile curentului critic. Dependentele de câmp ale curentului critic pentru proba $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ notată Br N5 la diferite temperaturi sunt prezentate în Figura 4.16. La temperatura de 2 K densitatea curentului critic j_c în câmp zero atinge valoarea de $9,4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

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:

$$j(T) = j(0) [1 - (T/T_c)^p]^n \quad (4.4)$$

unde: $p = 0,5$; $n = 2$ și $T_c = 13,43 \text{ K}$. „Fit”-area respectivă este arătată prin linie punctată în insetul din Figura 4.16, indicând pentru această probă valoarea pentru $j(0)$ de $2,5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$. Această valoare este comparabilă cu cea determinată pentru monocristalele care arată proprietăți supraconductoare din sistemul $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [143]. Din datele experimentale, avem la temperatura de 2 K valoarea pentru curentul critic de $j_c \sim 8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

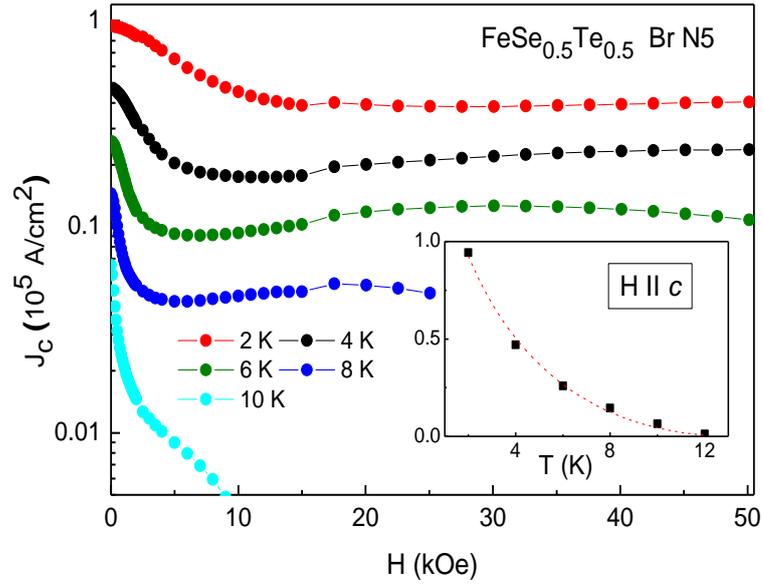


Fig. 4.16. Densitățile curentului critic j_c în funcție de câmp magnetic la diferite temperaturi. Insetul prezintă dependența curentului critic (în câmp zero) de temperatură.

4.3. Proprietăți electronice ale compușilor $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Pentru estimarea parametrilor supraconductorilor 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.

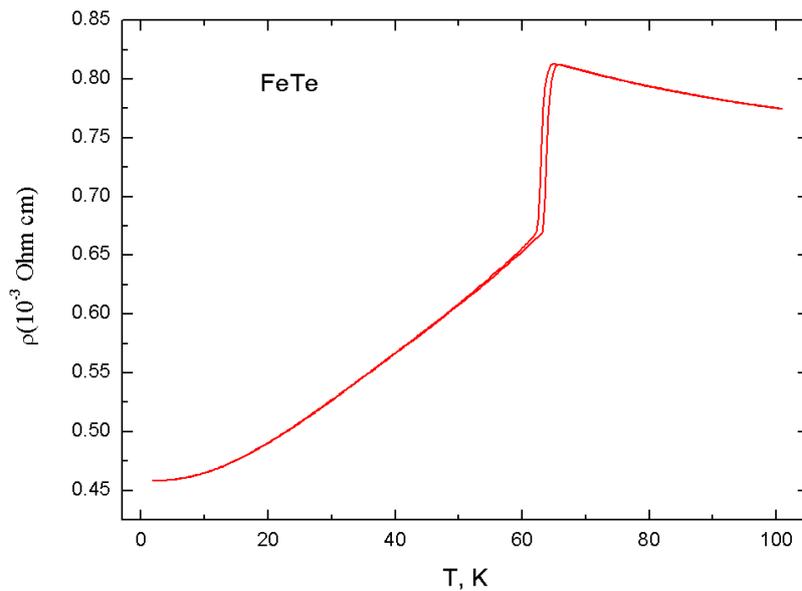


Fig. 4.17. Dependența rezistivității de temperatură $\rho(T)$ pentru monocristalul Fe_{1+y}Te .

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_{1+y}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 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 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 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ care au stabilit un comportament similar pentru probele cu cantitate mică de exces de Fe.

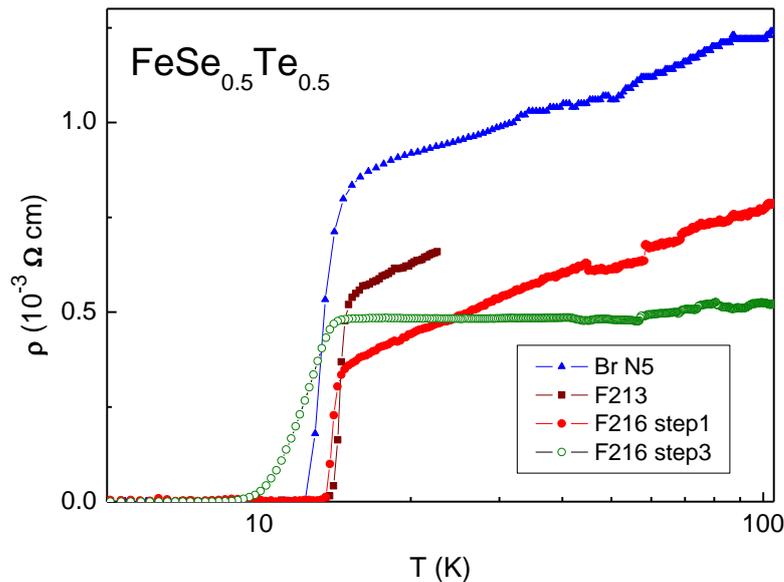


Fig. 4.18. Dependența de temperatură a rezistivității specifice pe scară semilogaritmică pentru diferite probe de tip $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ măsurate la răcire în lipsa câmpului magnetic.

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 parametri supraconductorii 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 supraconductorilor 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_3O_4 .

În Figura 14.19 este prezentat efectul câmpului magnetic asupra rezistivității în regiunile de tranziție pentru compusul supraconductor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. 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 .

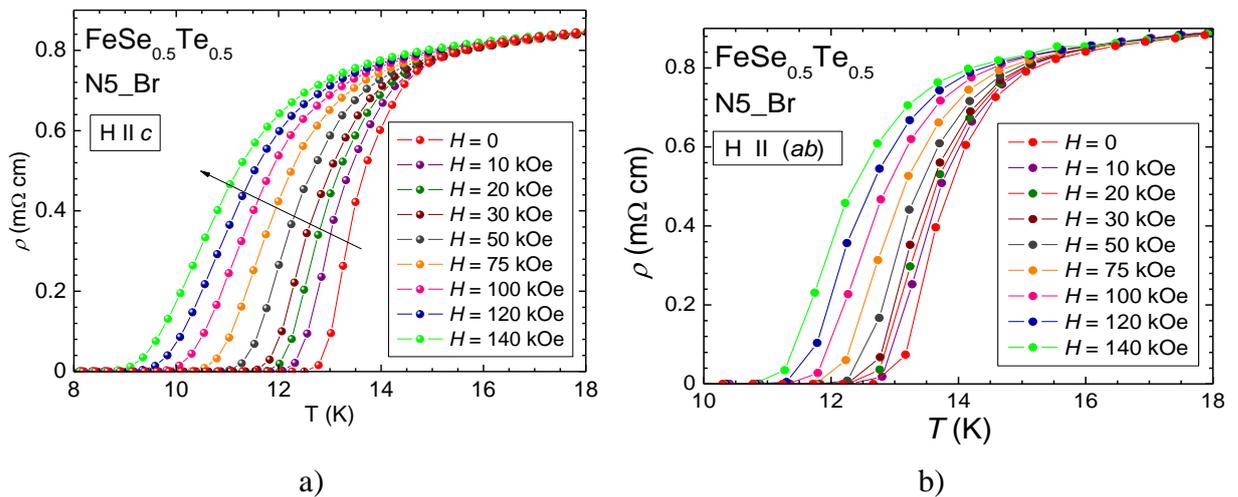


Fig. 4.19. Dependența rezistivității ρ de temperatură pentru proba $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ măsurată în câmp magnetic până la 14 T aplicat paralel cu axa c (a) și în câmp magnetic aplicat perpendicular axei c .

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 rezistivitatea 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 $H \parallel c$ devine mai mică în comparația cu cea pentru temperaturi joase. În contrast, panta curbei $H_{c2}(T)$ pentru configurația $H \perp c$ devine mai mare cu apropiere la temperatura T_c .

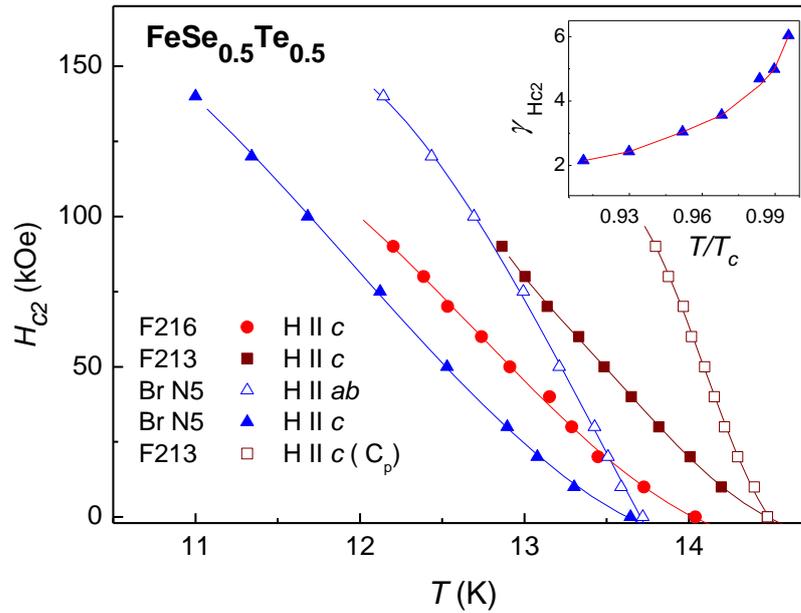


Fig. 4.20. Dependența de temperatură a câmpului critic superior H_{c2} pentru câmpul magnetic H aplicat paralel axei c (simboluri închise) și paralel planului ab (triunghuri deschise). Pătrațele deschise prezintă datele pentru proba F213 calculate din capacitatea termică (vezi paragraful 4.4). Insetul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

Anizotropia câmpului critic superior $H_{c2}(T)$ determinată ca $\gamma_{H_{c2}} = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$ manifestă o creștere pronunțată cu apropierea temperaturii T_c de la $\gamma_{H_{c2}} \sim 2,15$ pentru $T/T_c = 0,91$ până la $\gamma_{H_{c2}} \sim 3,6$ la $T/T_c = 0,968$ și în final atinge valoarea $\gamma_{H_{c2}} \sim 6$ pentru $T/T_c = 0,996$ (arătat în insetul din Figura 4.20). Anizotropia mare a parametrului $\gamma_{H_{c2}}$ 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 $H_{c2}(0) \sim -0,69 T_c (dH_{c2}(T)/dT)|_{T_c}$ 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_{1+y}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 acestei anomalii variază nesemnificativ pentru diferite câmpuri aplicate. Măsurătorile căldurii specifice asupra probelor de tip $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ au fost efectuate pe un set de probe cu proprietăți supraconductoare diferite. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice sunt prezentate în Figura 4.22.

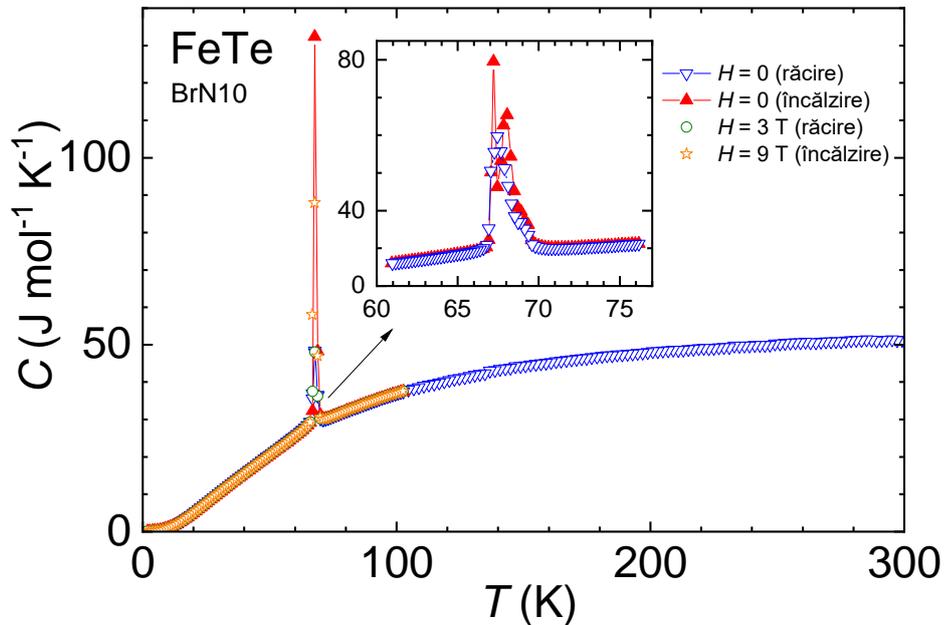


Fig. 4.21. Capacitatea termică în dependență de temperatură pentru compusul binar FeTe.

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_3O_4 , 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_3O_4 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 γ atribuite contribuției electronice și a factorului β care caracterizează contribuția rețelei cristaline la căldura specifică în aproximarea Debye simplă.

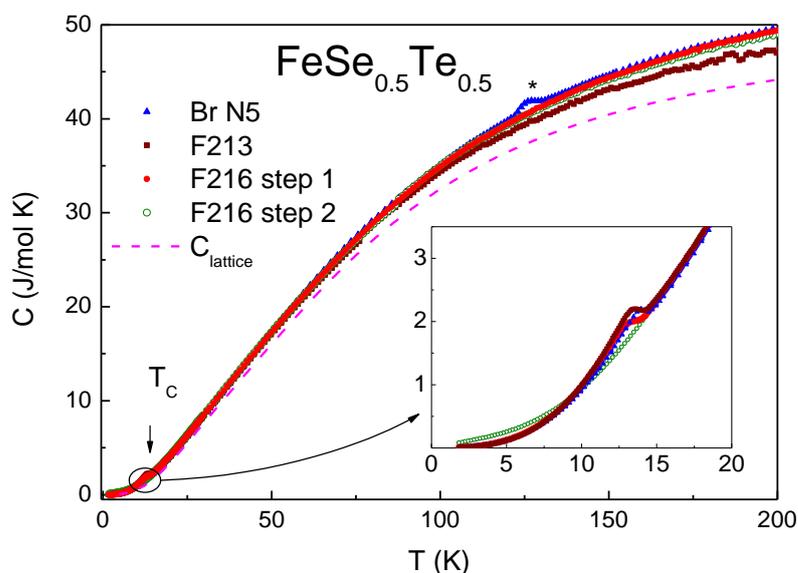


Fig. 4.22. Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru diferite probe $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Semnul (*) indică anomalia la tranziția Verwey. Linia întreruptă indică capacitatea rețelei cristaline. Insetul prezintă căldura specifică în regiunea temperaturilor de tranziție la scară mărită.

Pentru probele cu proprietăți nesupraconductoare această metodă oferă estimarea coeficientului γ în stare normală, γ_n , în timp ce pentru probele supraconductoare aceasta este urmată de estimarea coeficientului rezidual γ_r . Valorile calculate pentru acești parametri sunt prezentate în Tabelul 4.5. Pentru probele cu supraconductibilitate „*bulk*”, valorile obținute pentru γ_r sunt cuprinse între 0,82 - 0,96 mJ/mol K². Aceste valori sunt mult mai mici decât cele raportate

anterior de alți autori pentru compoziții similare [9,147]. Valorile extrem de mici pentru γ_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 $\gamma_r = 5,2 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ obținută pentru proba notată Br N5 poate fi atribuită contribuției magnetice a impurităților Fe_3O_4 deși datorită caracterului izolator al Fe_3O_4 la temperaturi mici nu era de așteptat o careva contribuție în γ_r .

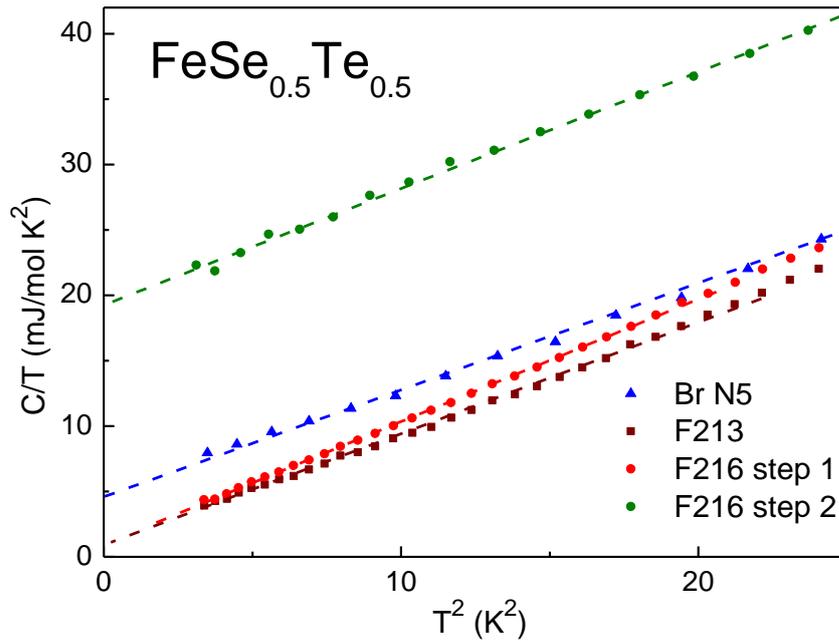


Fig. 4.23. Dependențele de temperatură pentru diferite probe, ale căldurii specifice în reprezentarea C/T în funcție de T^2 .

Tabelul 4.5. Parametrii determinați din măsurătorile căldurii specifice ai probelor $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$

Proba	γ_r (mJ/molK ²)	β (10 ⁻⁴ J/molK ⁴)	γ_n (mJ/molK ²)	T_c (K)	Δ_0 (K)	$2 \Delta_0/T_c$
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 $\gamma_r = 19,3 \text{ mJ}/\text{mol K}^2$. Este necesar de menționat faptul că, valorile factorului β 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

calculului 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 $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ și $\text{FeTe}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ s-a utilizat următoarea abordare: Pentru descrierea spectrului de fononi s-a luat în considerație modelul combinat Einstein-Debye. Celula elementară tetragonală $\text{FeSe}(\text{Te})$ 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_{1+x}Se efectuate cu împrăștierea nucleară inelastică [148] și împrăștierea cu neutroni [149].

Valorile temperaturilor Debye și Einstein θ_D și θ_E includ parametrii pentru „fit”-area experimentală a dependenței de temperatură a căldurii specifice mai sus de T_c descrise prin expresia:

$$C = C_{D1}(\theta_{D1}) + C_{D2}(\theta_{D2}) + C_E(\theta_E) + \gamma_n T \quad (4.5)$$

„Fit”-area parametrilor pentru probele supraconductoare a fost variată până când s-au obținut abaterile minime de la valoarea constantei γ_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 K²)).

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 supraconductorilor pronunțați și slabi. S-a determinat că valorile estimate pentru coeficientul Sommerfeld în starea normală γ_n variază în intervalul 23 – 26 mJ/(mol K²) pentru diferite probe și sunt mult mai mici decât cele raportate în studiile anterioare pentru $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [145,147,148]. Motivul acestei discrepante este legat probabil de estimările diferite ale contribuției rețelei. În câteva studii anterioare asupra sistemului $\text{FeSe}(\text{Te})$ 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_c . 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 K²) și pentru factorul $\beta = 0,3$ mJ/(mol K⁴)

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 γ_n și Θ_D , sunt supraexagerate. Eșecul acestei proceduri de extrapolare a fost demonstrat recent și în cazul pnictizilor supraconductori de tip $\text{BaFe}(\text{Co})_2\text{As}_2$ [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 λ în curba C_{el} la T_c .

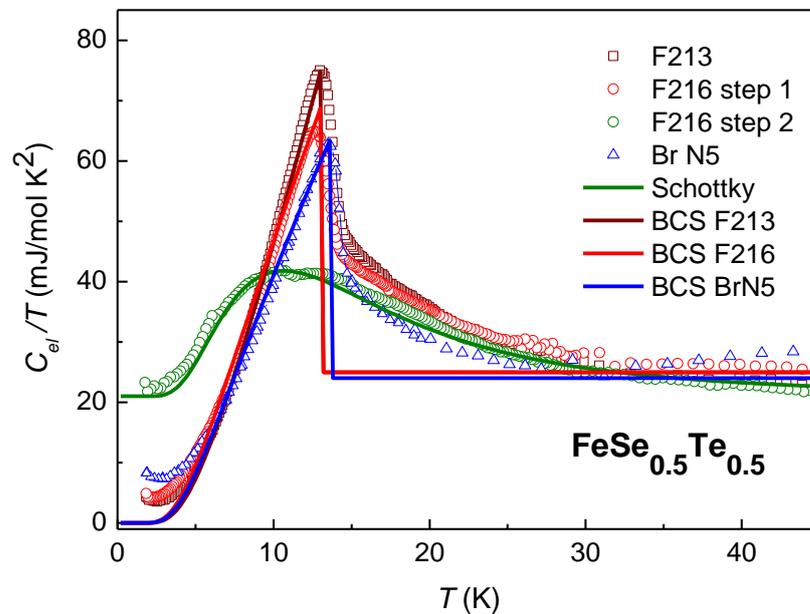


Fig. 4.24. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice în reprezentare C_{el}/T pentru probe diferite. Liniile solide reprezintă „*fit*”-ările care descriu, respectiv, căldura specifică supraconductoare pentru probe supraconductoare „*bulk*” prin modelul BCS, și anomalia Schottky în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

Mărimea anomaliilor 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 pic în dependența C_{el} . S-a găsit că 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 picul 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_{el} pentru probele cu supraconductibilitate pronunțată ca o aripă la temperaturi mai mari de T_c . Această anomalie reprezintă o caracteristică care reflectă probabil proprietățile intrinseci ale probelor studiate. Apariția acestei anomalii 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 linie 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 α derivat de la modelul BCS [151,152] cu parametrul intervalului energetic interzis Δ 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)Fe₂As₂. 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 γ_r . În Figura 4.25 sunt prezentate datele pentru variația căldurii specifice supraconductoare la aplicarea câmpului magnetic pentru una din probele cu parametri supraconductorii pronunțați. Pentru o prezentare mai clară, datele sunt arătate după scăderea 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)Fe₂As₂ 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].

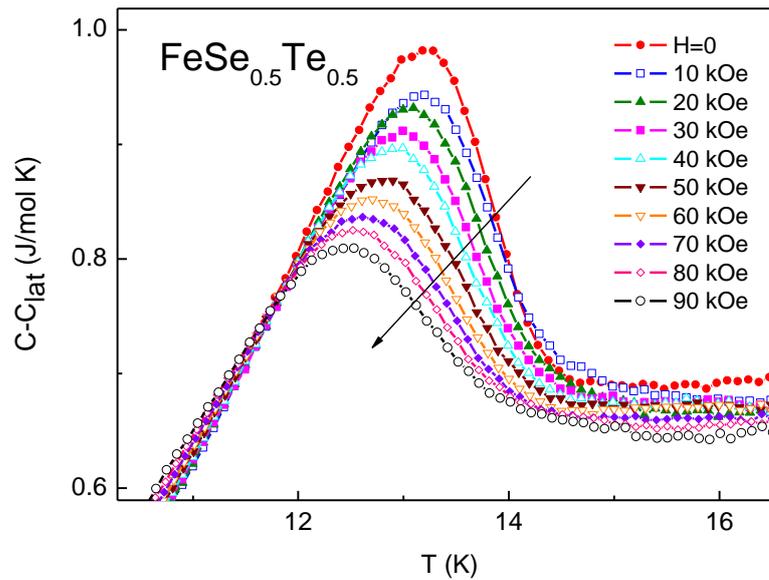


Fig. 4.25. Dependențele de temperatură ale căldurii specifice electronice la diferite câmpuri magnetice aplicate pentru proba cu supraconductibilitate „*bulk*” notată F213. Săgeata arată direcția de creștere a câmpului.

4.5. Concluzii la capitolul 4

Monocristalele de tip $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ cu diferite substituții x ($0 \leq x \leq 0,5$; $x = 1$) 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 s-a stabilit existența ordonării antiferomagnetice de tip SDW în compușii cu stoichiometrici FeTe, $\text{FeTe}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$, și $\text{FeTe}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$. Pentru probele $\text{FeTe}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ s-a stabilit starea „*spin-glass-like*”. În ceea ce privește compusul $\text{FeTe}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$, 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 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_c pentru probele supraconductoare $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 $2,3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pentru curentul critic caracteristică compusului $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 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 $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$

5.1. Obținerea compuşilor și analiza compoziției

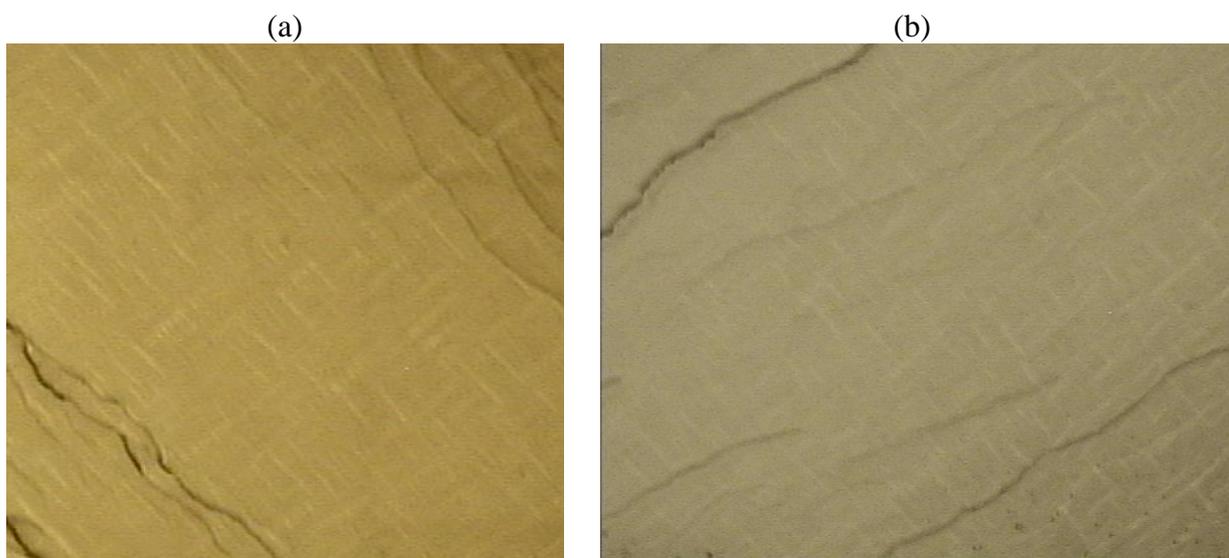
Regimurile și condițiile de preparare pentru creșterea monocristalelor din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu variația substituției anionice z , prin metoda convențională Bridgman au fost similare ca și pentru sistemul fără substituții $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [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^{-3} 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ determinate din analiza WDS

Denumirea probei	Substituția z	Amestecul inițial	Concentrația elementelor			
			Rb (1-x)	Fe (2-y)	Se (2-z)	S (z)
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)

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 $80 \times 60 \mu\text{m}^2$. 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. Concentrația de Fe din probele din diferite serii obținute constituie aproximativ 1,6 ceea ce indică compoziții cu vacanțele de Fe care corespund stoichiometriei 245. Este necesar de notat faptul că devierea de la stoichiometria 245 în sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ este mult mai mică decât în sistemul $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 $\text{Rb}_{0,705(25)}\text{Fe}_{2,017(10)}\text{Se}_2$. Astfel, a fost determinat că conținutul de Fe din „*stripe*”-uri corespunde fazei 122 cu deficiență de Rb. Acest rezultat corelează bine cu cele obținute prin alte metode.



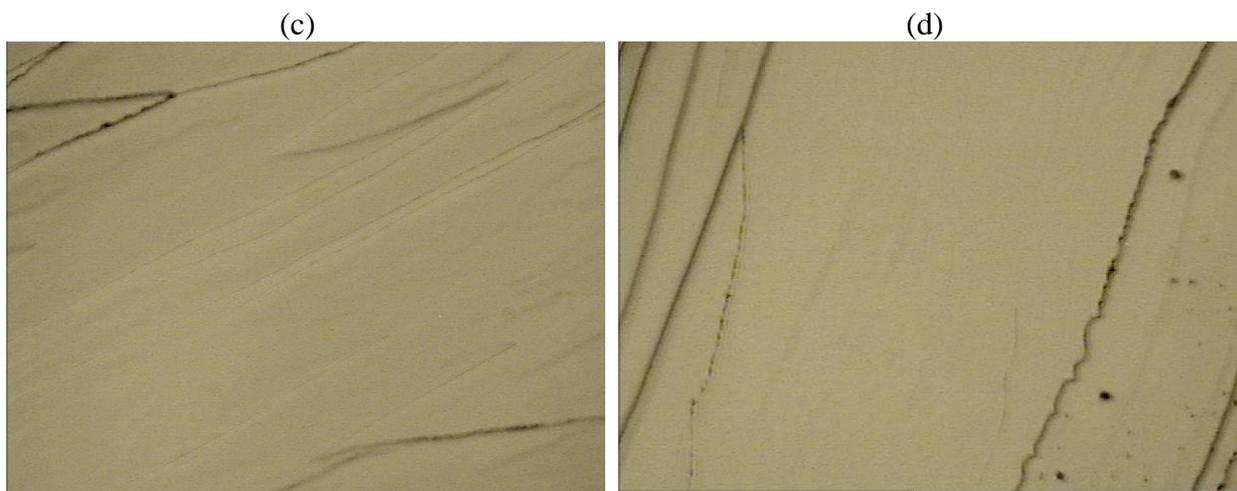


Fig. 5.1. Imaginea optică a suprafeței cristalelor cu diferite substituții (a) $z = 0$ (proba notată BR28), (b) $z = 0$ (proba BR16), (c) $z = 0,1$ (BR100), (d) $z = 1,4$ (BR101). Toate imaginile sunt luate cu aceeași magnificare ($\times 600$).

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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ a depistat pentru toate substituțiile, prezența celulei tetragonale cu parametrii rețelei $a(b) \sim 19 \text{ \AA}$, $c \sim 14 \text{ \AA}$. 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 grupe 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).

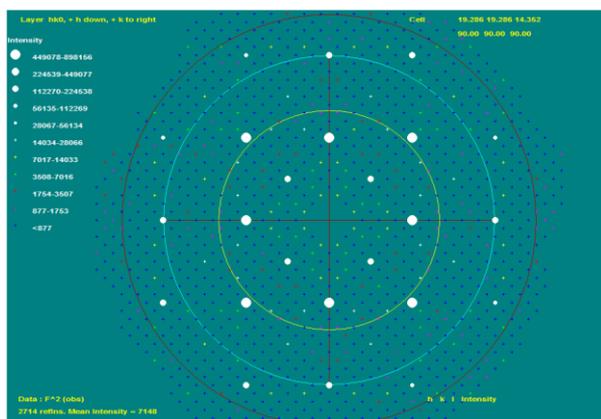


Fig. 5.2.(a). Rețeaua reciprocă pentru cristallul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ cu $z = 1$ pentru celula $5 \times 5 \times 1$.

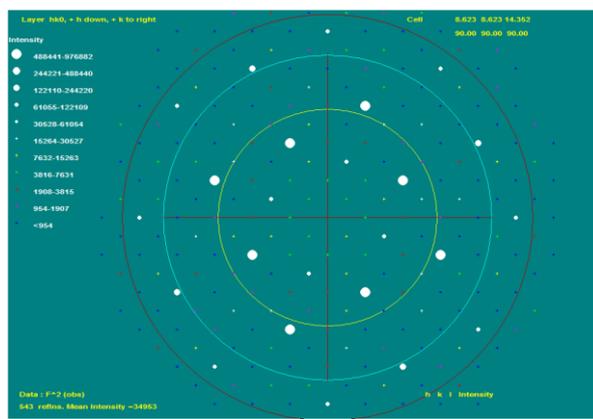


Fig. 5.2.(b). Rețeaua reciprocă pentru cristallul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ cu $z = 1$ pentru celula $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$.

Tabelul 5.2 (a). Datele structurale și detaliile „fit”-ării structurale pentru probele cu substituțiile $z = 0, 1$, și 2 în cadrul grupei spațiale $I4/m$ pentru celula $5 \times 5 \times 1$.

Sunstituția z	0	1	2
Masa molară	314,66	254,38	218,59
$a = b$ (Å)	19,6765(8)	19,2864(6)	18,9348(8)
c (Å)	14,5847(15)	14,3516(7)	14,0386(10)
Volumul (Å ³)	5646,7(7)	5338,3(4)	5033,2(6)
Reflecțiile colectate /unice	45872 / 2730 $R_{int} = 0,2419$	52362/3352 $R_{int} = 0,1757$	36487/2437 $R_{int} = 0,1457$
<i>Goof</i>	1,007	1,002	1,022
R_1 , $wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0594, 0,1418	0,0863 0,1673	0,0794 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 $I4/m$ pentru celula $5 \times 5 \times 1$ 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)	$z = 0$
y	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)	$z = 1$
y	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)	$z = 2$
y	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.

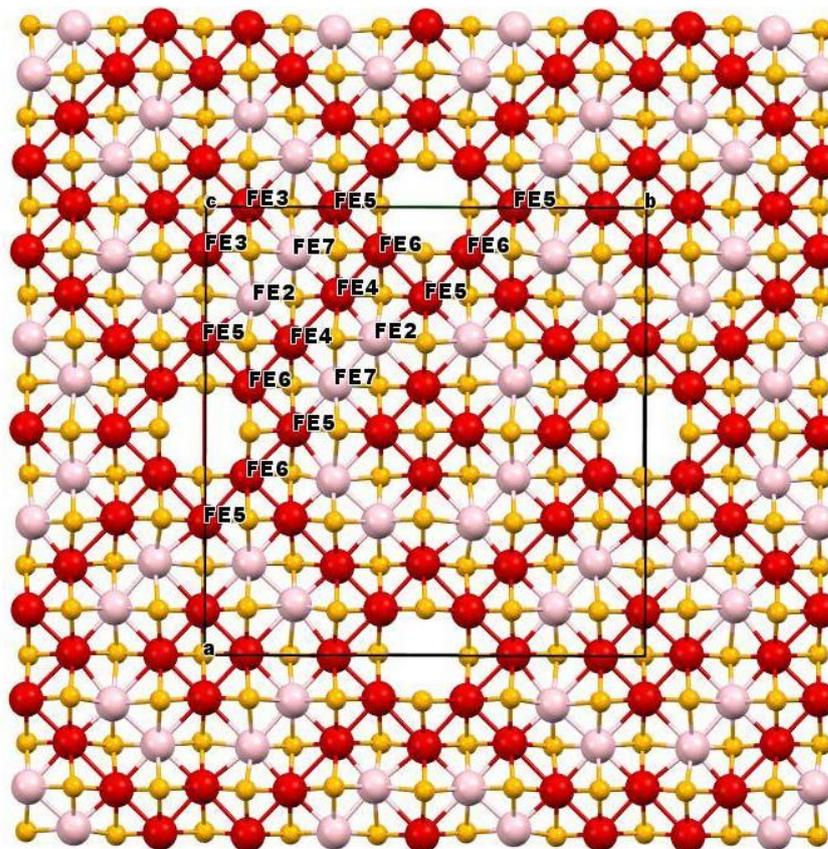


Fig. 5.3. Structura cristalină pentru $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ descrisă în grupa spațială $I4/m$ în cadrul celulei $5\times 5\times 1$.

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 $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ și $Cs_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$. Analiza structurală inițială ale acestora a fost realizată în cadrul grupei spațiale $I4/mmm$. 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 $I4/mmm$ 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 $a, (b)\sim 8,7$ 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 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$. Aceasta neglijează aproximativ 30 la sută din intensitățile experimentale observate cu reflecțiile complet regulate. 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 continue 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.

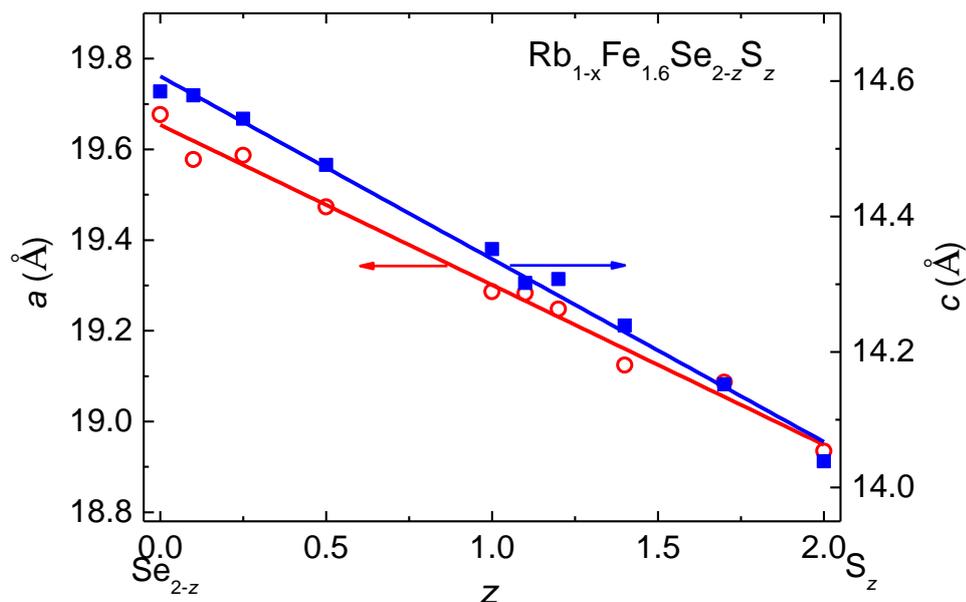


Fig. 5.4. Variația parametrilor rețelei a și c cu substituția în sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu datele raportate pentru sistemul $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ [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 $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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.

Tabelul 5.3. Datele structurale pentru $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_{2-z}S_z$ și detaliile „fit”-ării structurii probelor în cadrul celulei $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ în grupa spațială $I4/m$.

Substit. z	0	0,1	0,5	1,0	1,1	1,2	1,4	1,7	2
Compoziția după analiza cu razeX	Rb _{0,80} Fe _{1,61} Se ₂	Rb _{0,77} Fe _{1,6} S _{0,15} Se _{1,85}	Rb _{0,77} Fe _{1,60} S _{0,54} Se _{1,46}	Rb _{0,76} Fe _{1,60} S Se	Rb _{0,87} Fe _{1,63} S _{1,1} Se _{0,9}	Rb _{0,76} Fe _{1,60} S _{1,16} Se _{0,84}	Rb _{0,80} Fe _{1,61} S _{1,51} Se _{0,49}	Rb _{0,77} Fe _{1,6} S _{1,69} Se _{0,31}	Rb _{0,78} Fe _{1,59} S ₂
Masa molară	315,65	306,13	287,81	264,95	271,89	257,54	245,15	233,42	219,58
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) 14,153(1)	8,462(1) 14,045(2)
Volumul (Å³)	1131,08(19)	1117,20(12)	1097,57(10)	1067,08(10)	1063,82(11)	1060,29(13)	1039,31(15)	1031,01(11)	1005,8(2)
Z, ρ_{calcd} (g cm⁻³)	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⁻¹)	29,579	28,496	25,964	22,833	23,541	21,701	19,752	18,009	15,945
Mărimea cristalelor (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 × 0,10 × 0,02	0,30 × 0,12 × 0,04	0,30 × 0,30 × 0,03	0,25 × 0,20 × 0,20	0,35 × 0,25 × 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 - 27,481	3,405 - 25,995
Reflecții colectate / unice	11441 / 779 R _{int} = 0,1363	6985 / 571 R _{int} = 0,1527	7329 / 561 R _{int} = 0,1118	8241 / 495 R _{int} = 0,0828	7166 / 493 R _{int} = 0,0674	6634/489 R _{int} = 0,0830	8036 / 478 R _{int} = 0,0957	9284 / 617 R _{int} = 0,0681	7574 / 520 R _{int} = 0,0859
Date / restraint s / parameters	779 / 6 / 36	571 / 0 / 38	561 / 0 / 38	495 / 0 / 38	493 / 0 / 34	489/0/38	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
R₁, wR₂ [I>2σ(I)]	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	0,0499, 0,1506	0,0488, 0,1496
R₁, wR₂	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	0,0739, 0,1659	0,0649, 0,1637

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

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

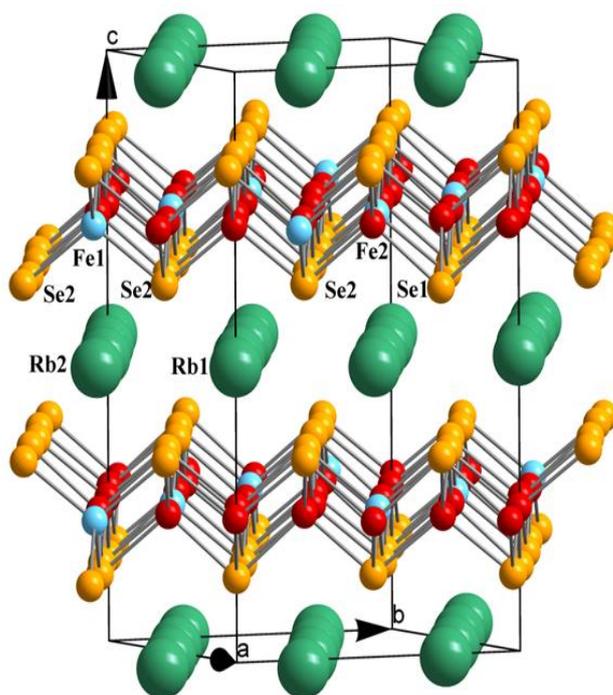


Fig. 5.5(a). Structura cristalină a probelor $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ pentru $z=0$. Ionii Fe1 sunt în pozițiile (0,5, 0, 0,25), Fe2 în pozițiile (x, y, z); Rb1 (0, 0, 0,5), Rb2 (x, y, 0,5), Se1(S1) în pozițiile (0,5 0,5, z), și Se2(S)2 (x, y, z).

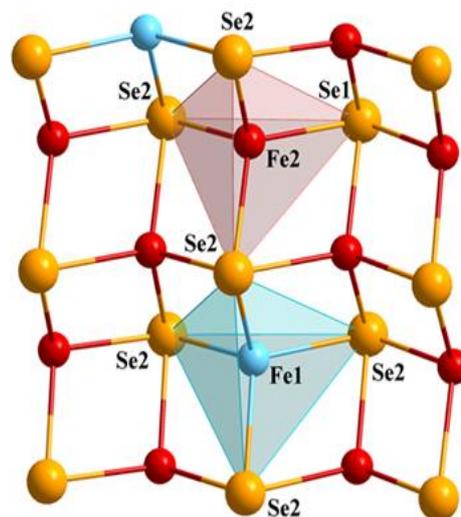


Fig. 5.5(b). Reprezentarea schematică pentru diferite tetraedre Fe: Fe2 cu trei vecini Se2(S2) și unul Se1(S1); Fe1 cu patru vecini echivalenți Se2(S2).

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

z	0	0,1	0,5	1,0	1.1	1,4	1,7	2
Fe1–Se2(S2)	2,488(1)	2,476(1)	2,469(1)	2,439(1)	2,441(2)	2,411(2)	2,409(1)	2,383(2)
Fe2–Se1(S1)	2,496(2)	2,486(2)	2,475(2)	2,449(1)	2,445(2)	2,413(2)	2,406(2)	2,366(2)
Fe2–Se2(S2)	2,447(1) 2,448(1) 2,458(1)	2,437(1) 2,442(1) 2,446(1)	2,421(1) 2,428(1) 2,430(1)	2,388(1) 2,395(1) 2,404(1)	2,390(2) 2,391(2) 2,407(2)	2,357(2) 2,358(2) 2,375(2)	2,345(1) 2,349(1) 2,365(1)	2,306(2) 2,309(2) 2,319(2)
Fe1-Fe2	2,778(1)	2,758(1)	2,736(1)	2,699(1)	2,697(1)	2,668(1)	2,660(1)	2,630(1)
Fe2-Fe2	2,731(1) 2,908(2)	2,724(1) 2,881(2)	2,718(1) 2,863(2)	2,704(1) 2,832(1)	2,706(1) 2,835(2)	2,689(1) 2,801(2)	2,689(1) 2,803(1)	2,674(1) 2,778(2)
Se2-Fe1-Se2	110,35(3) 107,73(6)	110,59(3) 107,26(5)	110,56(3) 107,32(6)	110,38(3) 107,66(6)	110,34(4) 107,74(8)	110,05(5) 108,32(11)	109,78(3) 108,85(6)	110,30(10) 109,06(5)
Se2-Fe2-Se2	107,29(5) 107,98(7) 112,75(5)	107,56(7) 107,78(5) 112,97(5)	107,56(7) 107,77(5) 113,32(5)	107,69(5) 107,74(7) 113,74(5)	107,57(6) 107,64(9) 113,91(7)	107,41(7) 108,24(11) 113,83(8)	107,04(5) 108,56(7) 114,18(6)	106,23(7) 109,68(10) 114,49(8)
Se2-Fe2-Se1	103,03(6) 112,80(5) 112,81(4)	103,01(6) 112,66(5) 112,81(5)	103,07(6) 112,37(4) 112,71(4)	103,45(7) 111,80(4) 112,37(4)	103,64(9) 111,72(6) 112,32(6)	104,31(11) 111,20(7) 111,78(7)	104,61(7) 110,84(5) 111,51(4)	105,79(11) 110,00(6) 110,47(6)
Devierca S1 de la plan. Fe2 Fe2 Fe2	1,581	1,571	1,559	1,530	1,522	1,486	1,474	1,421
Devierca S2 de la plan. Fe2 Fe2 Fe1	1,460	1,462	1,453	1,433	1,433	1,405	1,395	1,354

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)).

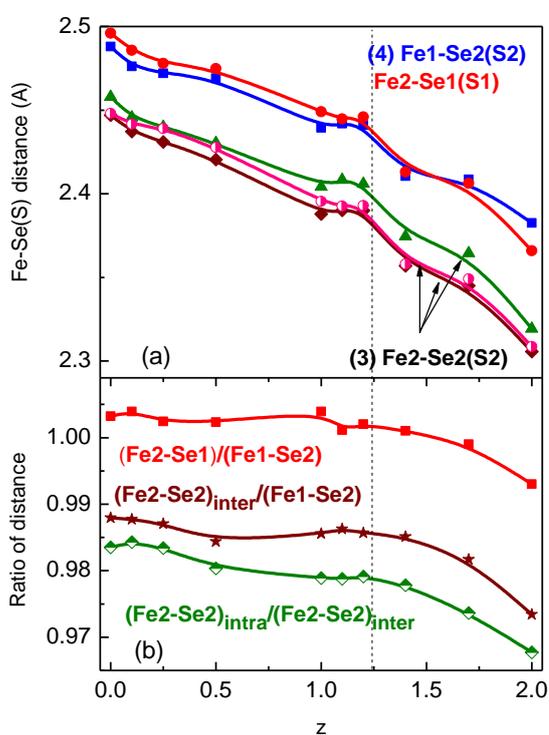


Fig. 5.6. Variația cu substituția: (a) a patru distanțe echivalente Fe1-Ch2, patru distanțe echivalente Fe2-Ch1, și trei distanțe Fe2-Ch2; (b) a raportului distanțelor Fe2-Ch1 la Fe1-Ch2, și trei distanțe Fe2-Ch2 la Fe1-Ch2.

Liniile punctate verticale separă probele supraconductoare de cele ne-supraconductoare.

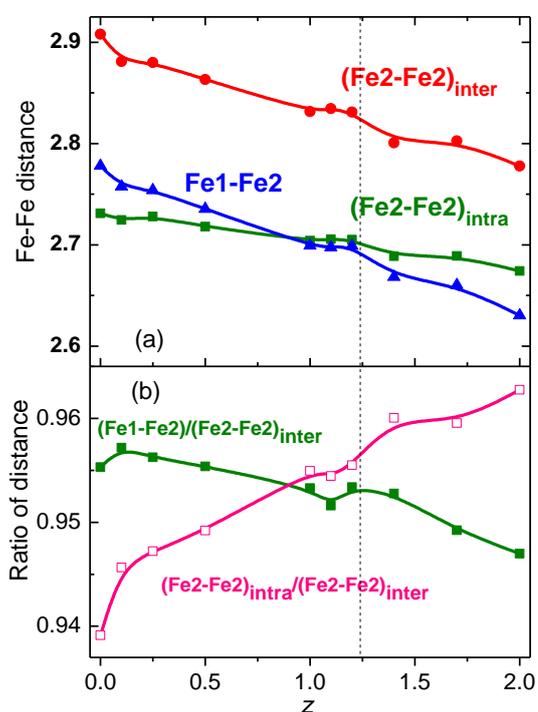


Fig. 5.7. Variația cu substituția: (a) a distanțelor „*inter-cluster*” Fe2-Fe2, distanțelor „*intra-cluster*” Fe2-Fe2, și distanțelor Fe1-Fe2; (b) a raportului distanțelor Fe1-Fe2 la cele „*inter-cluster*” Fe2-Fe2, „*intra-cluster*” Fe2-Fe2 la „*inter-cluster*” Fe2-Fe2.

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 α_1 și două unghiuri mici α_2 manifestă o tendință de apropiere de unghiul ideal $109^{\circ}47'$ odată cu creșterea substituției până la $z = 2,0$ (Figura 5.8(a)).

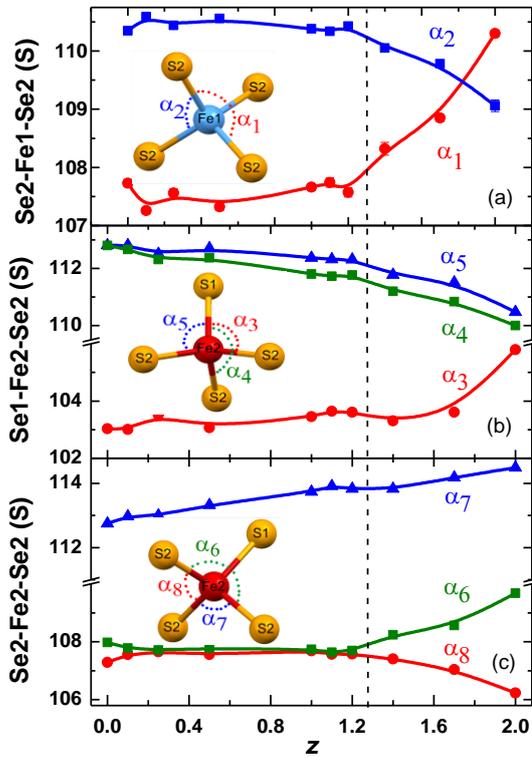


Fig. 5.8. Variația cu substituția: (a) a unghiurilor din tetraedrul Fe1: două unghiuri α_1 și patru unghiuri α_2 ; (b-c) a unghiurilor din tetraedrul Fe2 a unghiurilor de la α_3 la α_8 . Liniile verticale întrerupte separă probele supraconductoare de la cele nesupraconductoare.

O tendință similară este găsită și pentru patru unghiuri α_3 , α_4 , α_5 și α_6 în tetraedrul Fe2, în timp ce celelalte unghiuri α_7 și α_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. Acest fapt este în contrast direct cu cel raportat

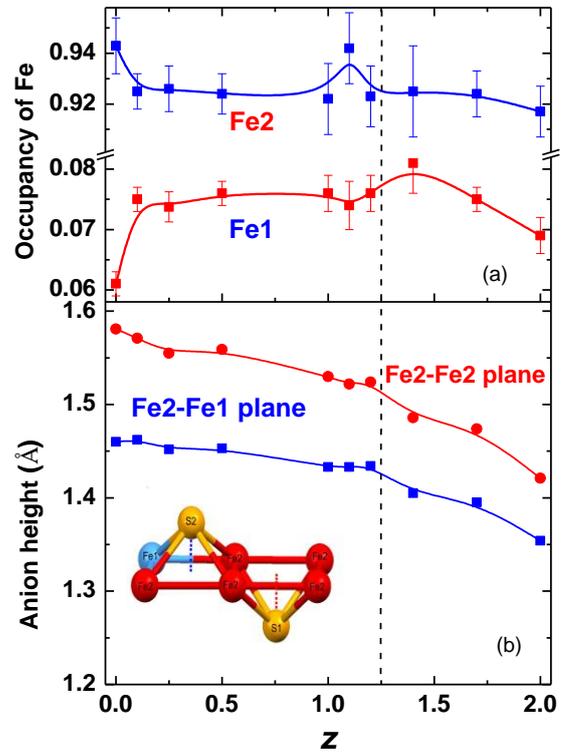


Fig. 5.9. Variația cu substituția: (a) a factorului de ocupare a pozițiilor de pentru ionii Fe1 și Fe; (b) a distanței anionice Ch (Se,S) de la planul Fe2-Fe1 și Ch de la planul Fe2-Fe2.

pentru sistemul $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$, în care a fost observată creșterea distorsiunilor care are loc odată cu substituția, și s-a sugerat că acest fapt contribuie 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 $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ [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 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ studiate prin metoda DSC în lucrările [80,105]. Studiile difracției cu neutroni care au fost efectuate și descrise în lucrarea [80] au permis atribuirea anomaliilor 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 segregază din faza 245 [105].

Pentru probele cu substituții, intensitatea anomaliilor 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 anomaliilor la T_N datorită intensității mai mici a acestora în curba DSC decât intensitatea anomaliilor la T_p .

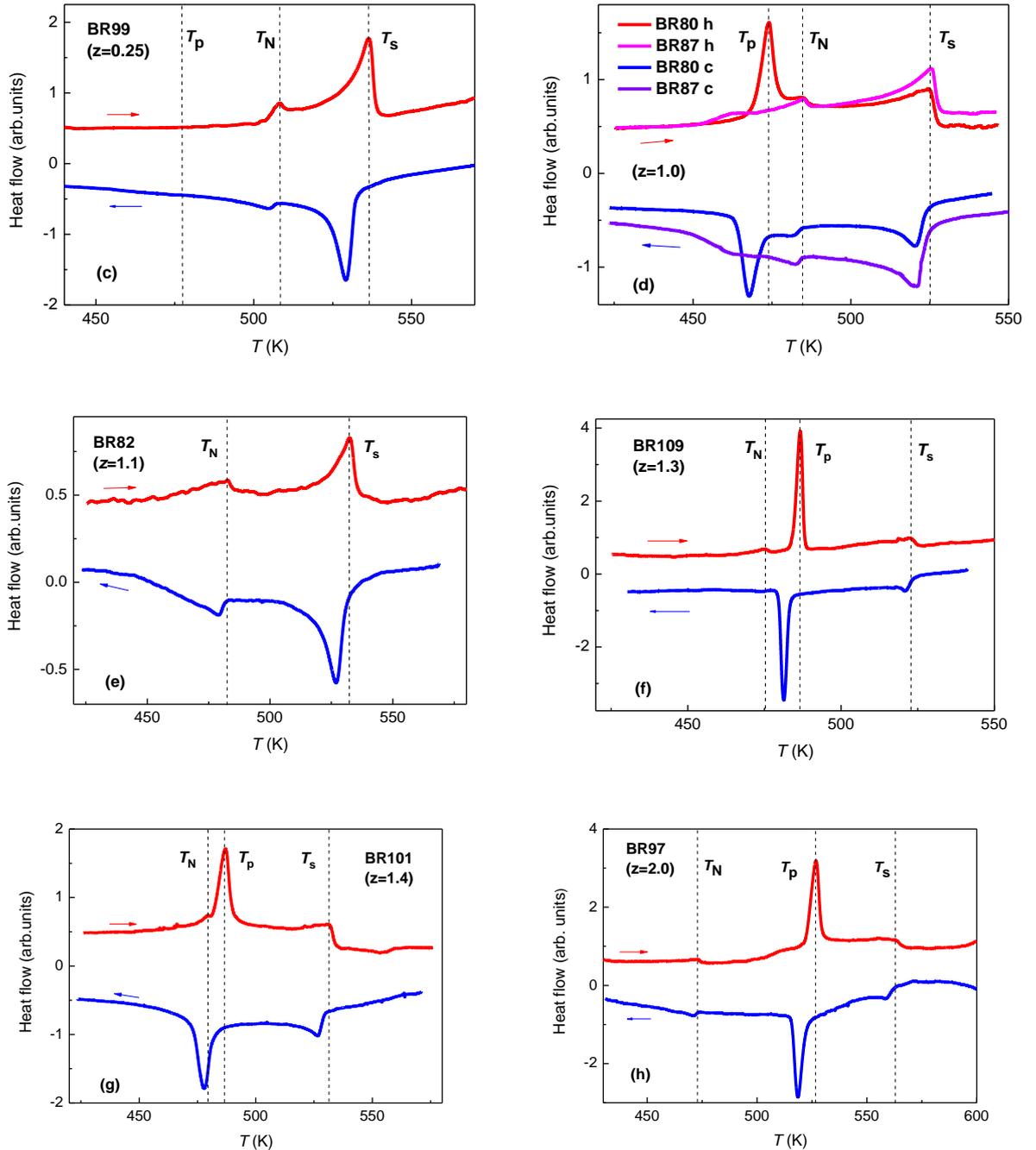


Fig. 5.10. Dependența de temperatură a semnalului DSC pentru probele cu substituție variabilă din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$. Curbele roșii arată rezultatele obținute la încălzire, cele albastre – la răcire. Liniile verticale întrerupte indică transformările de 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.

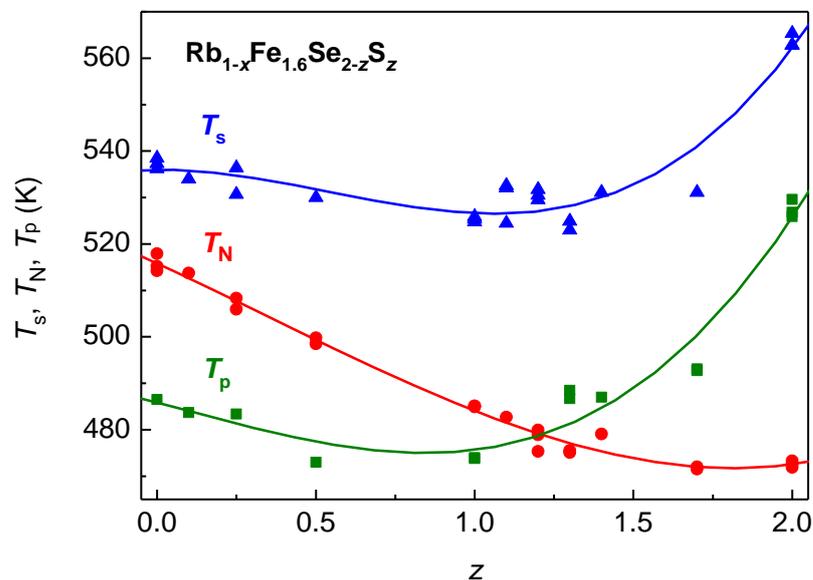
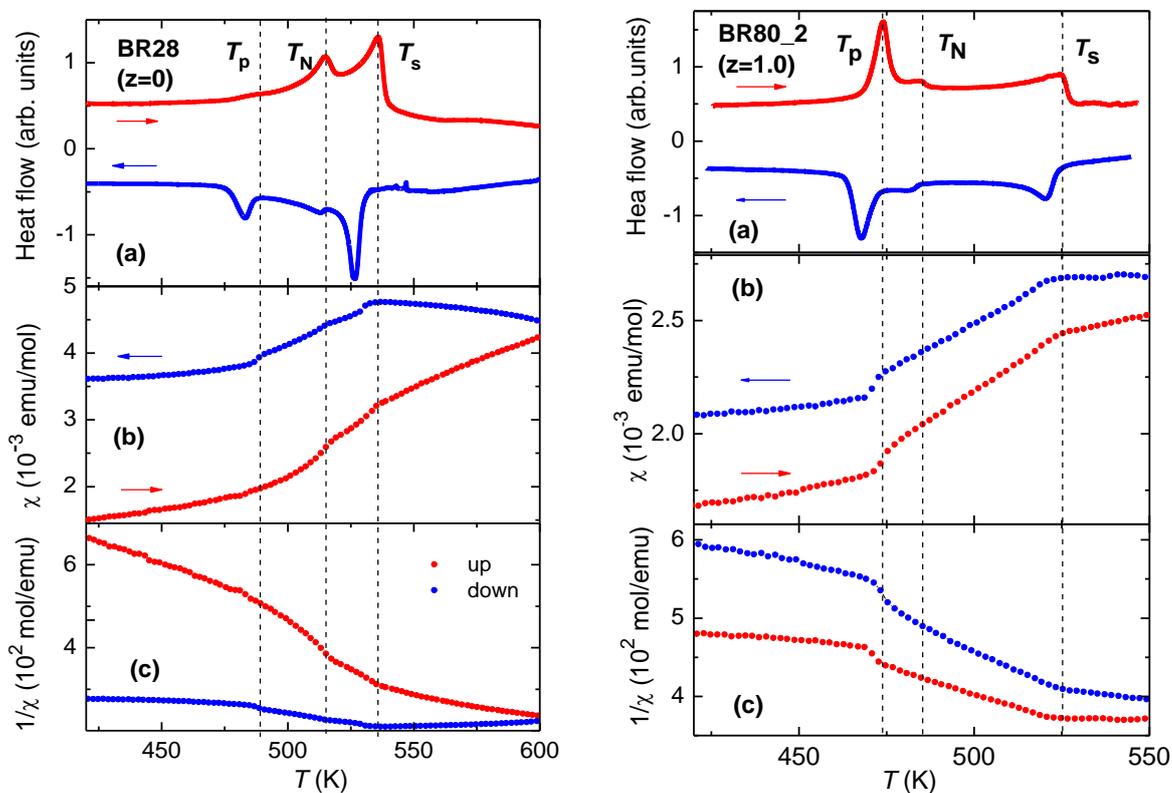


Fig. 5.11. Dependințele temperaturilor tranzițiilor structurale la T_s , T_p și a tranziției magnetice la T_N de substituție z pentru sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.



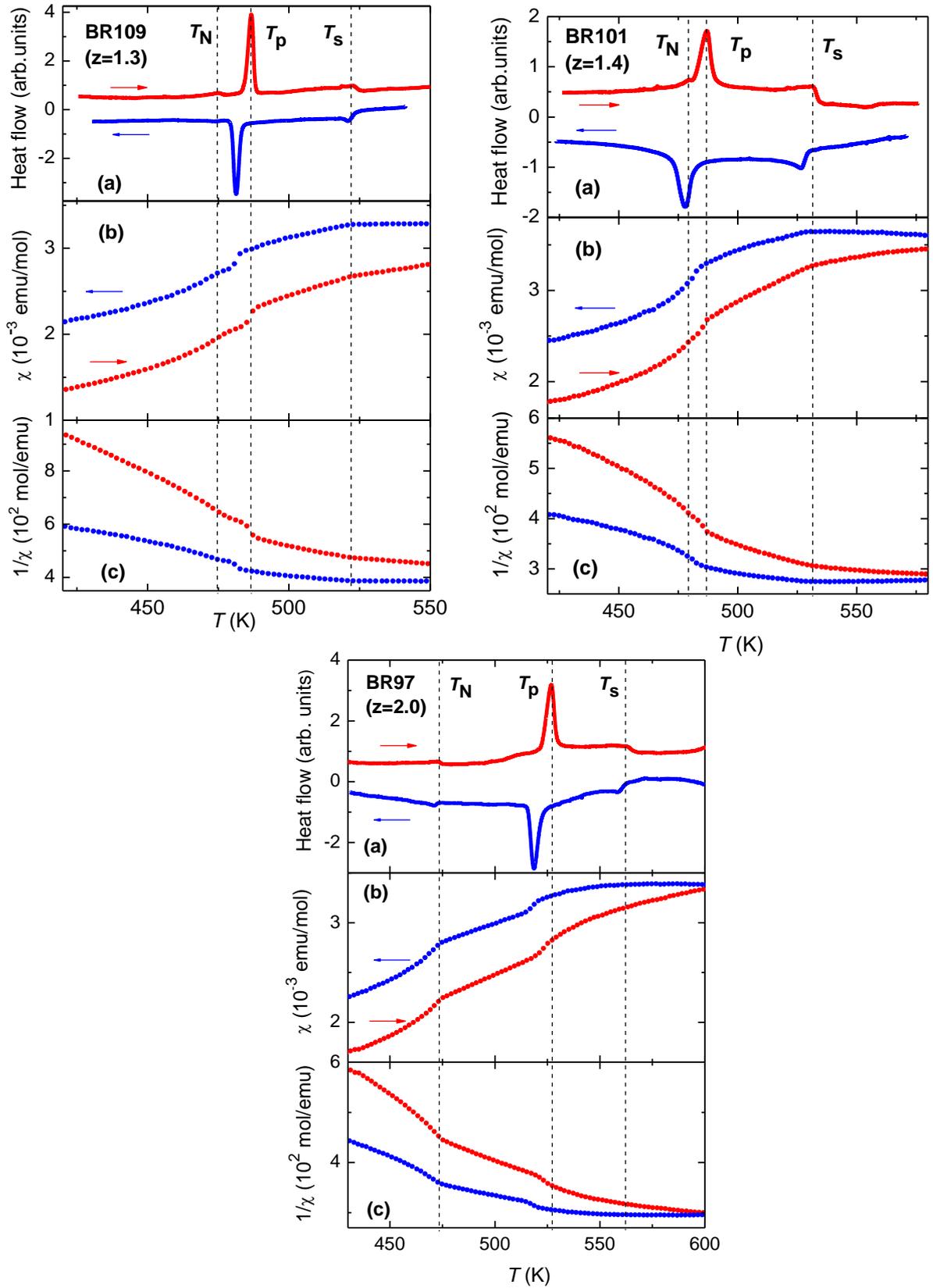


Fig. 5.12. Dependența de temperatură (în intervalul 400-600 K) pentru probele cu substituție variabilă din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$: (a) a semnalului DSC; (b) a susceptibilității χ ; (c) a inversului susceptibilității $1/\chi$.

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, $\chi_{||}$, 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).

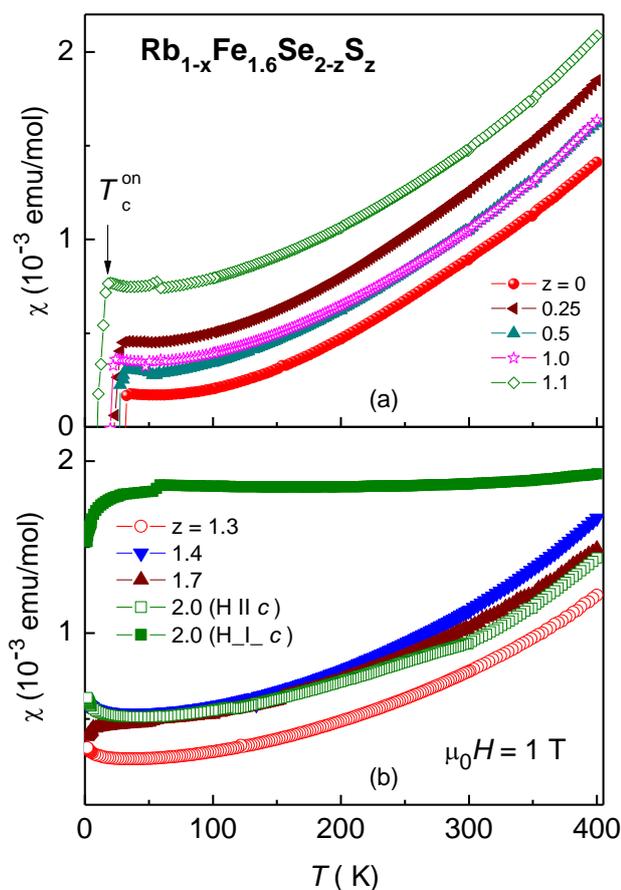


Fig. 5.13. Dependența de temperatură ale susceptibilității $\chi_{||}$ pentru probele supraconductoare (a) și nesupraconductoare (b) din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ măsurate în câmp de 10 kOe aplicat de-a lungul axei c . Săgeata indică temperatura de tranziție SC pentru proba cu $z = 1,1$. În (b) susceptibilitatea χ_{\perp} 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, $\chi_{||}$, arată o creștere neliniară cu temperatura similar probelor

$\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ [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 $z \geq 1,3$, susceptibilitatea arată o dependență de temperatură asemănătoare cu cea pentru probele cu $z \leq 1,2$ mai sus de tranziția SC. În Figura 5.13 (b) este prezentată dependența susceptibilității χ_{\perp} în funcție de temperatură pentru probele cu substituție $z = 2$ măsurate în câmpul magnetic aplicat perpendicular axei c . S-a stabilit că pentru temperaturi mai mici de 50 K, susceptibilitatea χ_{\perp} are o valoare mult mai mare și arată doar o mică schimbare cu temperatura. Un comportament similar al susceptibilității χ_{\perp} cu temperatura a fost stabilit pentru toate probele cu substituții. Astfel de comportament al susceptibilităților χ_{\perp} și χ_{\parallel} este caracteristic pentru un antiferomagnet anizotrop cu axa c fiind direcția alinierii spinilor. Prin urmare, concluzionăm că antiferomagnetismul anizotrop observat în toate probele studiate reprezintă o caracteristică specifică pentru sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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

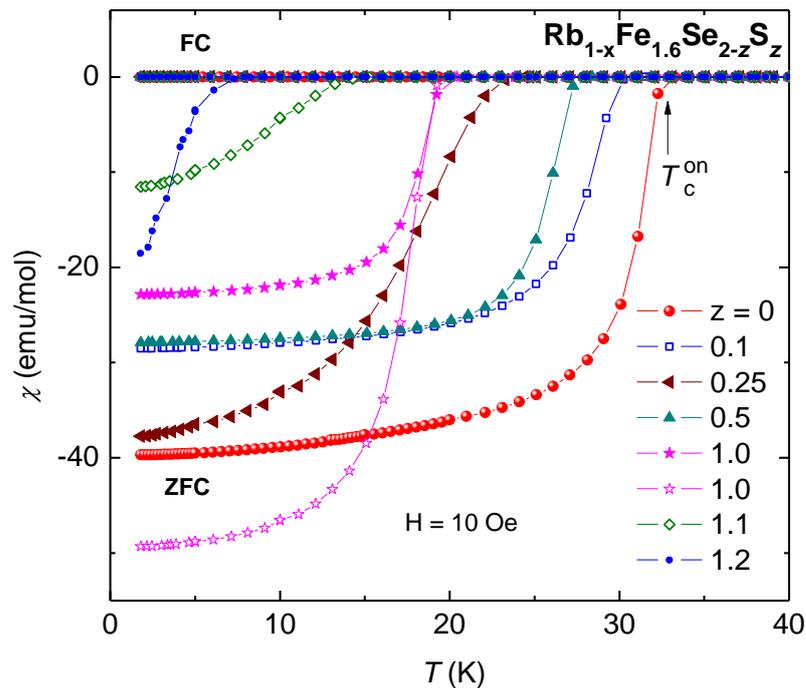


Fig. 5.14. Dependențele susceptibilității ZFC și FC de temperatură pentru diferite probe supraconductoare din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ măsurate în câmp de 10 Oe aplicat de-a lungul axei c . Săgeata indică tranziția în stare supraconductoare pentru proba cu $z = 0$.

Valoarea susceptibilității FC este mică datorită efectului de „*pinning*” puternic. 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 îngustă. 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 bucele 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 ($z = 0$).

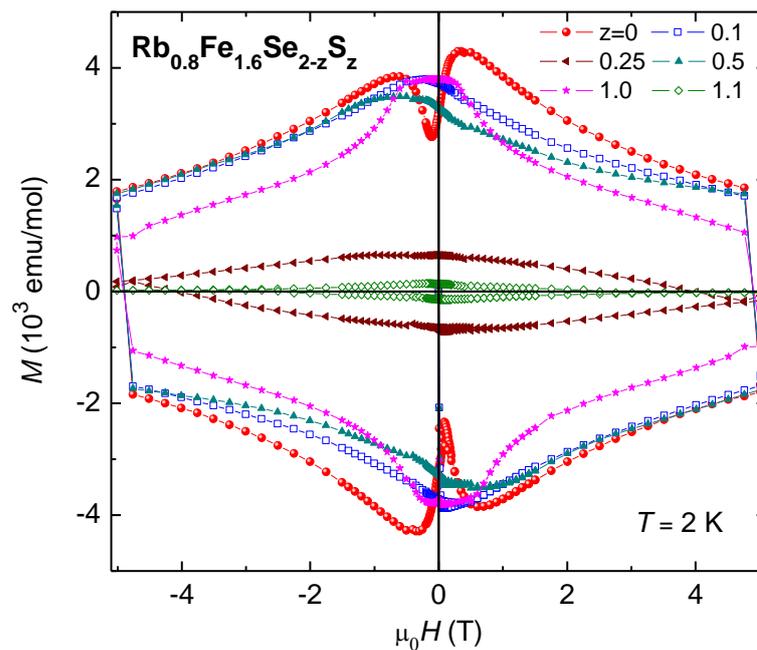


Fig. 5.15. Bucle de histerezis măsurate la 2 K în câmp magnetic aplicat de-a lungul axei c pentru diferite probe supraconductoare din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ se află între $z = 1,2$ și $1,3$. Acesta diferă esențial de la sistemul $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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.

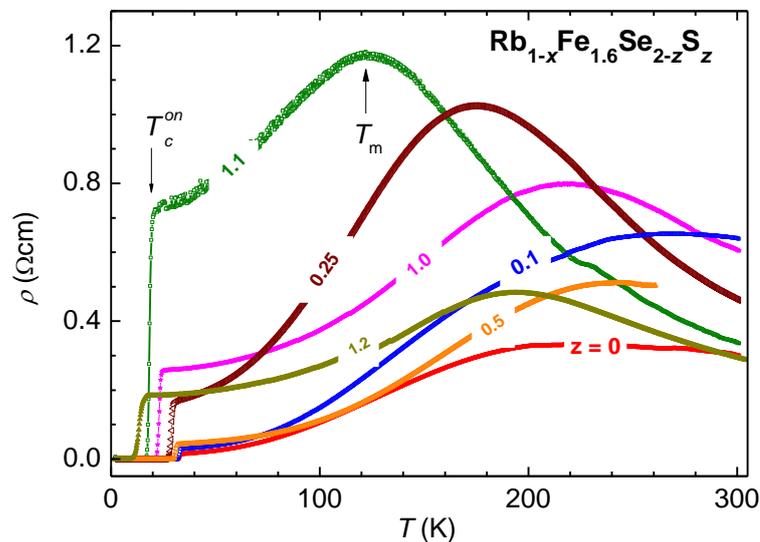


Fig. 5.16. Dependența de temperatură a rezistivității pentru probele supraconductoare din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

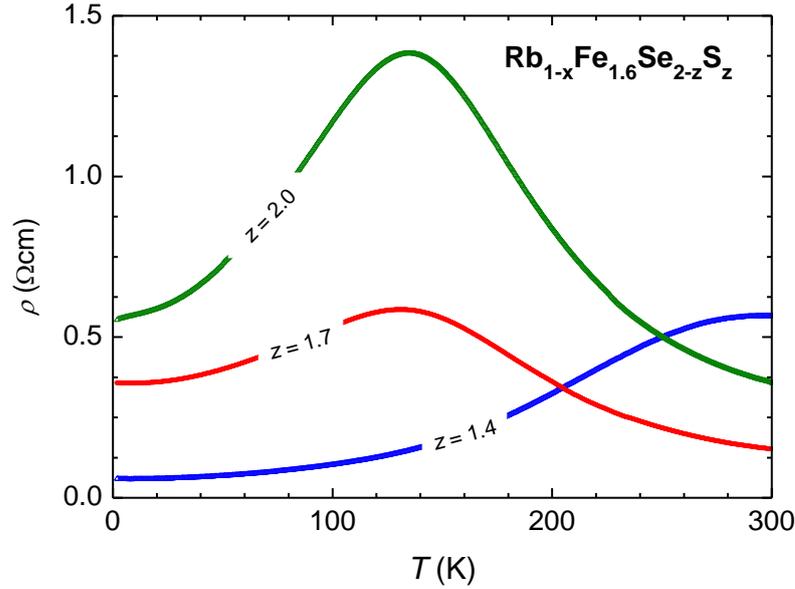


Fig. 5.17. Dependențele de temperatură ale rezistivității pentru probele nesupraconductoare din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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 $z \leq 1,2$ 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 împrăștierii datorită dezordonării.

Figura 5.18 prezintă dependențele de temperatură ale rezistivității măsurate în diferite câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției supraconductoare pentru $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$ 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 stabilit că câmpul critic superior crește de la 22 T pentru proba cu $z = 0$ la 35 T cu creșterea substituției 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.

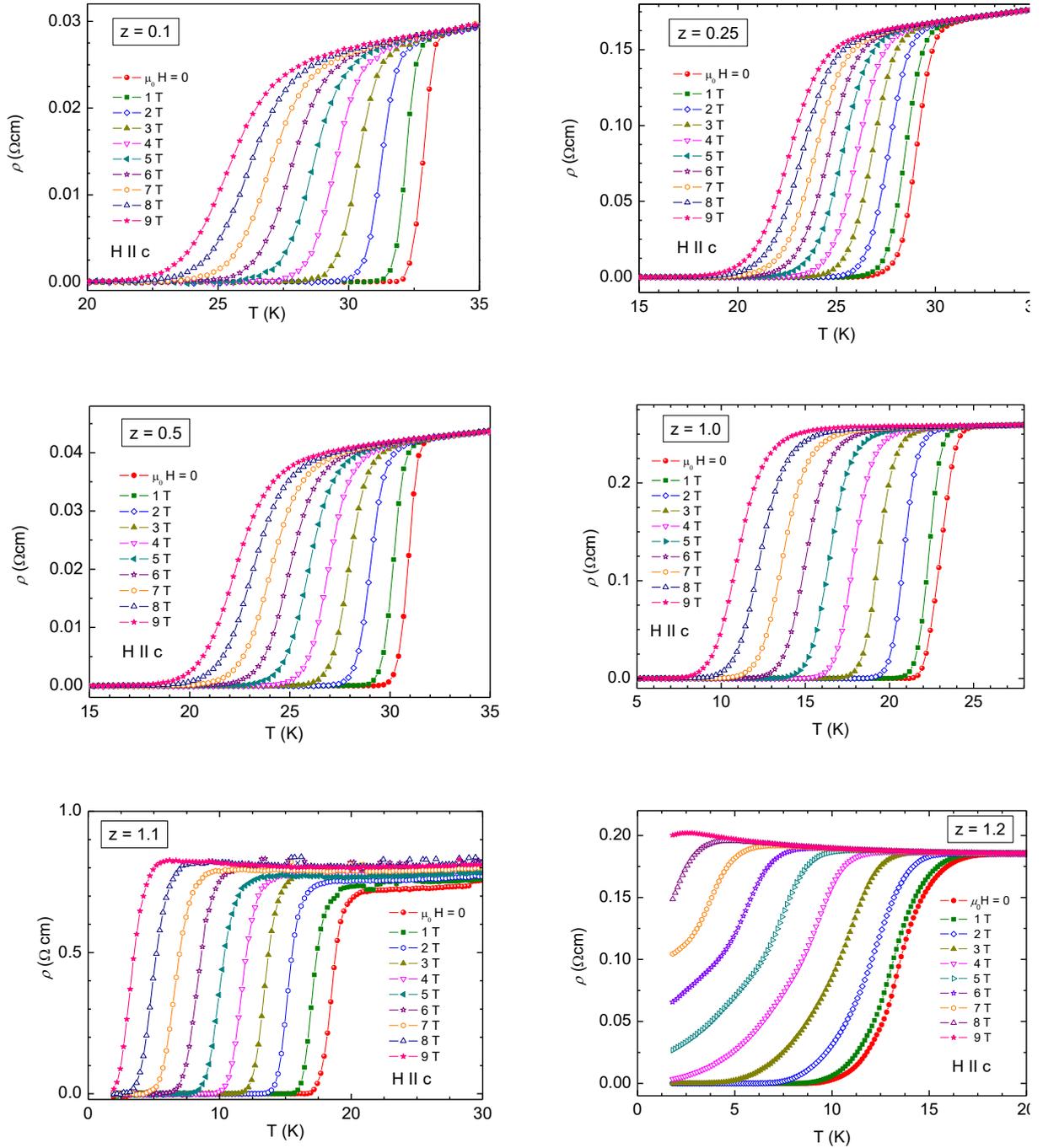


Fig. 5.18. Dependența de temperatură a rezistivității în diferite câmpuri magnetice aplicate în vecinătatea tranziției supraconductoare pentru $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu $z=0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,1;$

1,2.

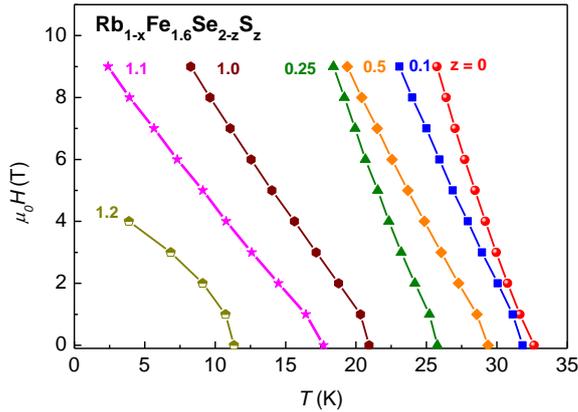


Fig. 5.19. Dependența de temperatură a câmpului critic superior H_{c2} pentru probe cu diferite substituții.

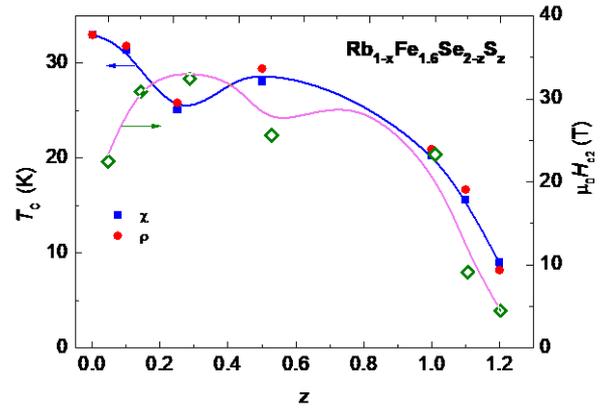


Fig. 5.20. Variația temperaturii critice T_c și a câmpului critic superior H_{c2} cu substituția. Cercurile închise și pătratele arată, respectiv, temperatura T_c estimată din măsurătorile rezistivității și susceptibilității.

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_{el} , pentru câteva probe fără substituție $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$, 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 $Rb_{0,75}Fe_{1,5}Se_2$ manifestă proprietăți magnetice foarte asemănătoare proprietăților compusului supraconductor $Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se_2$. Studiul sistemului $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 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 $Rb_{0,75}Fe_{1,5}Se_2$ cu $C_{lat}(0)$ pentru $z = 0$, și $Rb_{0,8}Fe_{1,6}S_2$ 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.

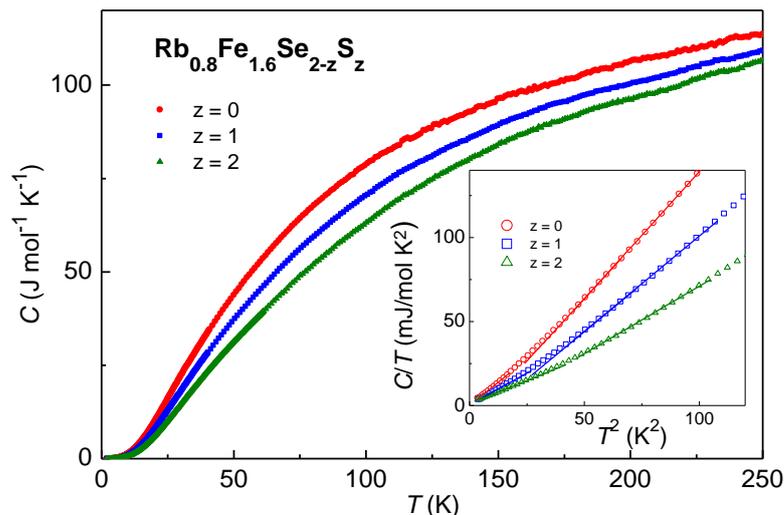


Fig. 5.21. Dependențele căldurii specifice C de temperatură pentru probele cu diferite substituții din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

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 $z = 0, 1$, și 2. 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 contribuția 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 γ reprezintă coeficientul pentru termenul din căldura specifică care este linear cu temperatura, iar factorul β 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 (θ_D), au valori comparabile. Valorile calculate ale parametrilor γ și β sunt prezentate în Tabelul 5.6. Contribuția fononică și magnetică pentru probele supraconductoare cu substituția $z \leq 1,2$ a fost corectată pentru diferența în temperatura Debye efectivă a acestora, atunci când se compară cu valoarea θ_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 θ_D pentru toate probele studiate sunt de asemenea, prezentate în Tabelul 5.6.

S-a stabilit că valorile experimentale pentru parametrul γ variază în intervalul 0,08 – 0,3 mJ/(mol K²) pentru toate probele cu substituția $z \leq 1,1$ (cu excepția probei cu $z = 0,25$) ceea ce sugerează o cantitate nesemnificativă de impurități în aceste probe. O valoare similară pentru $\gamma =$

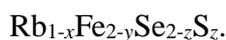
0,394 mJ/mol K² a fost raportată pentru probele K_xFe_{2-y}Se₂ perfecte cu proprietăți supraconductoare pronunțate în lucrarea [158]. Pentru probele Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z studiate cu z ≥ 1,2, valoarea parametrului γ crește semnificativ, ceea ce indică o creștere a cantității fazei metalice. Valoarea factorului β arată o scădere continuă odată cu creșterea substituției. Cu toate acestea, s-a găsit o diferență de aproximativ 10 % în valoarea parametrului β 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 β pentru probele Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se₂ sunt foarte similare cu valoarea β = 1,018 mJ/(mol K⁴) raportată pentru K_xFe_{2-y}Se₂ [158] ceea ce sugerează calitatea comparabilă a probelor noastre.

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

$$\int_0^{T_c} \frac{C_{el}}{T} dT = \int_0^{T_c} \gamma_n dT \quad (5.1)$$

Valorile γ_n sunt de asemenea prezentate în Tabelul 5.6. Pentru compoziția Rb_{0,8}Fe_{1,6}Se₂, valorile γ_n diferă semnificativ pentru probe din diferite serii, chiar și pentru probe din aceeași serie. Pentru înțelegerea originii 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_{0,8}Fe_{1,6}Se₂. Pentru toate aceste probe, anomalia λ din vecinătatea temperaturii T_c este destul de îngustă și lățimea acesteia nu depășește 4 K, fiind mult mai mică decât deplasarea temperaturii T_c de câmpul de 9 T [5,158]. Este important de menționat faptul că amplitudinea anomaliilor λ la T_c este foarte asemănătoare pentru diferite probe ceea ce indică că ele posedă valori egale ale căldurii specifice electronice C_{el}. Acest fapt sugerează că procedura aplicată la estimarea capacității electronice C_{el} poate crea erori semnificative în calculul coeficientului Sommerfeld γ_n. Analiza Figurii 5.23 arată următoarele caracteristici suplimentare depistate în datele C în câmp nul: pentru temperaturi mai mari de T_c 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 z	γ (0K) mJ/mol K^2	β mJ/mol K^4	θ_D K	γ_n mJ/mol K^2	N Stări/eV u.f.
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
BR98	0,25	0,51	0,91(2)	220,0	5,3	2,3
BR96	0,5	0,23	0,83(1)	226,9	3,9	1,7
BR80	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
BR82	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	-	

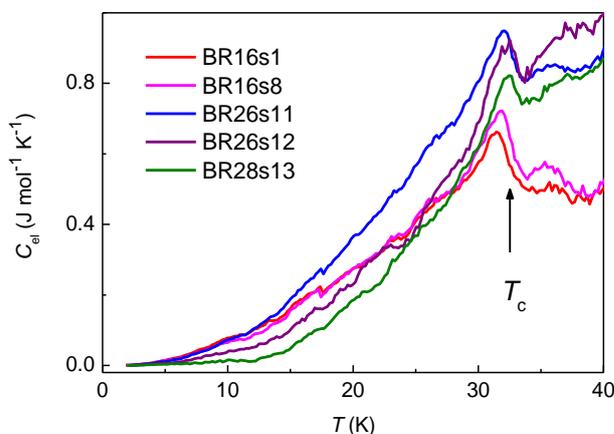


Fig. 5.22. Dependentele de temperatură a căldurii specifice electronice C_{el} pentru probele $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ din diferite serii. Săgeata marchează T_c determinată din datele susceptibilității.

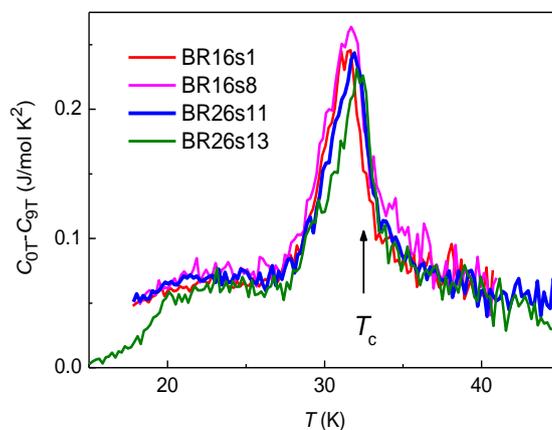


Fig. 5.23. Diferența în valorile C măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura T pentru probe $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ selectate.

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 șapte probe cu $z = 0$ au fost mediate. Valorile calculate ale parametrilor pentru datele mediate sunt arătate în Tabelul 5.6. Valoarea coeficientului Sommerfeld γ_n pentru datele mediate este $10,3 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$. 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 $\gamma_n = 6,2 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$, 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 cuplaj slab. Aceasta diferă esențial de valoarea $\Delta C/\gamma_n T_c = 1,93$ obținută pentru compusul $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [158], care este o caracteristică pentru cuplaj 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 γ_n .

Figura 5.24 arată dependența căldurii specifice electronice de temperatură normalizată la temperatura critică T_c pentru probele supraconductoare $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu diferite substituții. Magnitudinea anomaliei λ 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 γ_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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ care arată diferența în căldura specifică experimentală C măsurată în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatură.

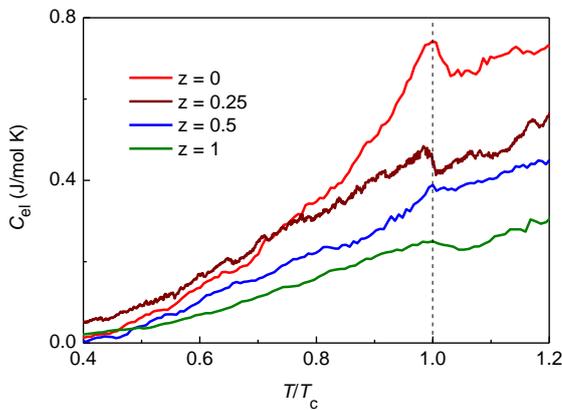


Fig. 5.24. Dependentele de temperatură ale căldurii specifice electronice C_{el} pentru probele $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ cu diferite substituții z .

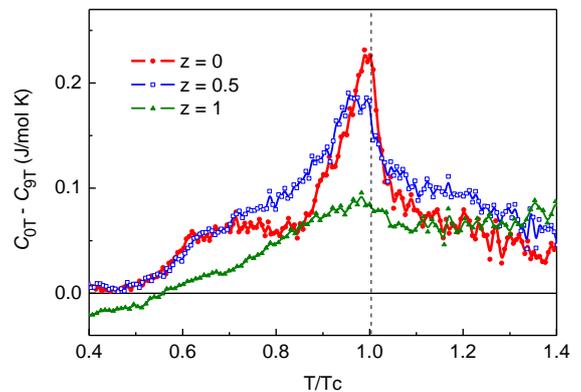


Fig. 5.25. Diferența în valorile C măsurate în câmp nul și în câmp de 9 T în funcție de temperatura T pentru probele cu diferite substituții z din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$.

S-a stabilit că odată cu creșterea substituției z de la 0 la 1,0, are loc o reducere semnificativă, de aproape 6 ori, a magnitudinii anomaliei λ din căldura specifică totală C la T_c estimată din

diferența $C_{0T}-C_{9T}$. O reducere mai mică, de la 3 la 4 ori, a fost calculată din schimbarea respectivă a parametrului γ_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 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 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 $z \leq 1,2$ este supraconductoare. Cu creșterea substituției are loc reducerea temperaturii de tranziție în starea SC.

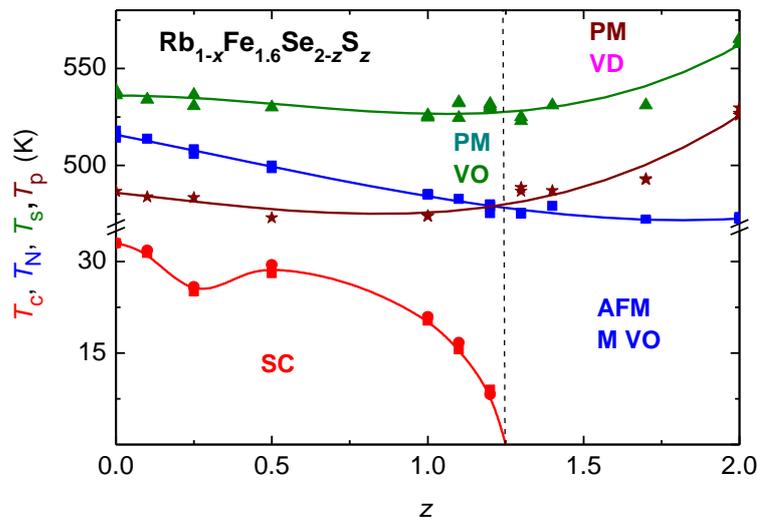


Fig. 5.26. Diagramă de fază $T-z$ pentru sistemul $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_{2-z}S_z$. Starea supraconductoare - SC, metalică antiferomagnetică - AFM M, paramagnetică cu vacanțe ordonate - PM VO, paramagnetică fără ordonarea vacanțelor - PM VD. Linia întreruptă verticală separă probele SC și nesupraconductoare.

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 anizotropă AFM este o proprietate caracteristică pentru toate probele din sistemul $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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_s 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 și 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 $\text{Rb}_{0,705(25)}\text{Fe}_{2,017(10)}\text{Se}_2$, în timp ce pentru AFM ea corespunde stoichiometriei $\text{Rb}_{0,8}\text{Fe}_{1,6}\text{Se}_2$. Pentru probele cu substituții, separarea fazelor SC și 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 $z \leq 1,2$ 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 cele cu $z = 2$, este de asemenea metalică.
7. O reducere semnificativă a anomaliei λ 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 , $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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 Fe_{1+x}Te , $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$, 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;
- Pentru probele monocristaline obținute au fost determinați parametrii principali structurali: parametrii rețelei cristaline, pozițiile ionilor, distanțele și unghiurile dintre ionii, parametrii magnetici: temperatura de tranziție magnetică, și parametrii supraconductibili: temperatura critică, câmpul critic superior, curentul critic, coeficientul 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 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; X = \text{S}, \text{Se}$). 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 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 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 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 $\text{FeTe}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$, măsurătorile magnetice au demonstrat posibilă coexistență a stării antiferomagnetice cu starea supraconductoare filamentară.
- Măsurătorile histerezisului magnetic au evidențiat valori înalte ale densității curentului critic j_c pentru probele supraconductoare $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ 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 „*pinning*” formate de impurități. Valoarea de $2,3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ pentru curentul critic caracteristică compusului $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ este cea mai înaltă valoare raportată pentru sistemul $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ și indică capacitatea mare de transport al curentului în aceste materiale, ceea ce are o importantă semnificație pentru aplicații în energetică.

- 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 supraconductoare (până la 97 %) și demonstrează calitatea înaltă a probelor preparate.
- 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 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 cu 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 substituții $z \leq 1,2$ manifestă conductibilitate metalică, iar la temperaturi înalte are loc tranziția metal-semiconductor. 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 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.
- 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.

MULȚUMIRI

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 sprijin și 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 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{-}0.12$) 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_{1-x} 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_3 . *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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *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_2 . *Phys. Rev. B.* 2016, vol. 94, p. 134414. ISSN: 1098-0121
- [9] KLEPP, K.O., BOLLER, H. Die Kristallstruktur von TlFeSe_2 und TlFeS_2 . *Monatsh. Chem.* 1979, vol. 110, p. 1045. ISSN: 1434-4475.
- [10] PIRMIN, S., CAROLINE, R. $\text{Cs}[\text{FeSe}_2]$, $\text{Cs}_3[\text{FeSe}_2]_2$, and $\text{Cs}_7[\text{Fe}_4\text{Se}_8]$: 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 CsFeS₂. *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 TlFeS₂ and TlFeSe₂. *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 Antiferromagnet KFeS₂. *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 KFeS₂, RbFeS₂, KFeSe₂, and RbFeSe₂ 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 Eigenschaften 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 CsFeS₂. *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 (FeS₄)_n chains: Magnetism in KFeS₂ 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 TlFeS₂ and TlFeSe₂ 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 CsFeS₂. *Physica B.* 1997, vol. 234, p. 576. ISSN: 0921-4526.

- [23] NISHI, M., ITO, Y. Magnetic structure of KFeS_2 — 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_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. 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_2 . *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_2 . *Phys. Rev. B.* 1992, vol. 45, p. 12319. PMID: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_3 . *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. PMID: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 $(\text{TMTCF})_2\text{X}$ ($\text{C}=\text{S}, \text{Se}$; $\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4, \text{Br}$). *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., KIAMOV, A.G., TAGIROV, L.R., GAVRILOVAF, T., LOIDL, A. Magnetic Properties of Chain Antiferromagnets RbFeSe_2 , TlFeSe_2 and TlFeS_2 . *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 $\alpha\text{-FeSe}$. *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., AFFRONTI, M., RITTER, C. From antiferromagnetism

to superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$): 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 $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. *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_{1+x}Te . *Phys. Rev. B.* 2011, vol. 84, p.064403. DOI: 10.1103/PhysRevB.84.064403.

[38] RÖBLER, S., CHERIAN, D., LORENZ, W., DOERR, M., KOZ, C., CURFS, C., PROTS, YU., RÖBLER, U.K., SCHWARZ, U., ELIZABETH, S., WIRTH, S. First-order structural transition in the magnetically ordered phase of $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}$. *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_{1+y}Te . *Phys. Rev. B.* 2012, vol. 85, p. 085105. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085105.

[40] KOZ, C., RÖBLER, S., TSIRLIN, A.A., WIRTH, S., SCHWARZ, U. Low-temperature phase diagram of Fe_{1+y}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 Lifshitz point in Fe_{1+x}Te . *Phys. Rev. B.* 2013, vol. 88, p. 165110. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165110.

[42] CHERIAN, D., RÖBLER, S., KOZ, C., TSIRLIN, A.A., SCHWARZ, U., WIRTH, S., ELIZABETH, S. Structural and thermodynamic properties of $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}$ 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 $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$. *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 α - 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_{1.125}Te along with 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_{1.03}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_{1.01}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 (iron-selenium) system. *J. Phase Equilib.* 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_{1-x} 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_{1-x}. *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_{1-x} 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 β -Fe_{1.01}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- T_c superconducting phase in FeSe: correlation between anion height and T_c . *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_{1-x}F_x 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. Intrinsic 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., KIHIO, K., MATSUHATA, H., BRADEN, M., YAMADA, K. Effect of structural parameters on

superconductivity in fluorine-free LnFeAsO_{1-y} ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$). *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_c 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 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$. *Phys. Rev. B.* 2008, vol. 78, p. 224503.

[69] GRETTY, 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 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ 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_{1+x}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 T_c magnetic superconductors. *Physica C.* 2009, vol. 469, p. 222504.

[72] SHI, H., HUANG, Z.B., TSE, J.S., LIN, H.Q. Magnetic behavior of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ systems: First-principles calculations. *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 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. *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 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *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 $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: 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 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *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 $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{S}_2$ (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 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 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 vacancy-ordered 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *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. Condens. Matt.* 2016, vol. 28, p.293002. ISSN: 0953-8984.

[84] CAO, C., DAI, J. Block spin ground state and three-dimensionality of $(\text{K,Tl})_y\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. *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 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 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_3 . *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 superconducting phases in the underdoped

Ba(Fe_{0,953}Co_{0,047})₂As₂ compound using X-ray and neutron scattering techniques. *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_{1-x}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 BaFe₂As₂ 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)_yFe_{2-x}Se₂. *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_{0,8}Fe_{1,6}Se₂. *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 (π,0) magnetic order to superconductivity with (π,π) magnetic resonance in Fe_{1.02}Te_{1-x}Se_x. *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_xFe₂Se₂ 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 $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$ 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 $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *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 $\text{Rb}_{0.74}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$: Determination of the Superconducting Phase as Iron Vacancy-Free $\text{Rb}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. *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 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *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 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: Impact of thermal treatment on mesoscopic phase separation. *Phys. Rev. B.* 2012, vol. 86, p. 134530. 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

in the antiferromagnetic superconductor $\text{Rb}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$: 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$. *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 $\text{Rb}_{0.75}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$. *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 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (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 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$. *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 $(\text{Tl,Rb})_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 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 CeCu₂Si₂. *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_{0,8}Fe_{1,7}Se₂ 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 $KFeS_2$ and $RbFeSe_2$* ”. 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 $KFeS_2$ and $RbFeSe_2$* .” 8th 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.

[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 $RbFeSe_2$* ”. 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-one-dimensional antiferromagnet $KFeS_2$. *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 Spinel. *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(Fe_{0.93}Co_{0.07})₂As₂. *Phys. Rev. B.* 2009, vol. 78, p. 224506. ISSN: 2469-9969.

[144] **CROITORI, D., ȚURCAN, V.** *Creșterea monocristalului Fe_{1.06}Te și studiul proprietăților structurale și electrice ale compusului Fe_{1.6}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_{1+y}Te_{1-x}Se_x. *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_{c2} 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_{1+y}Te_xSe_{1-x}. *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., LEO, J.B., QIU, Y., PAUL, R. Neutron scattering measurements of the phonon density of states of FeSe_{1-x} 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., LOEHNEISEN, H.V., MEINGAST, C. Calorimetric evidence of multiband superconductivity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$ 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_2 . *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 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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 $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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 $\text{Rb}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 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 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 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 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 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

Dorina, Croitori

Croitori

09.09.19

INFORMAȚII PERSONALE

Dorina CROITORI



📍 str. Alba Iulia 202, 2071 Buiucani (Republica Moldova)

📞 69121613

✉️ dorinacroitori@gmail.com

💬 Skype dorina.croitori

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

2015–Prezent

Cercetător științific 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).

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 (Categorica 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 Condensed 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 Gesellschaft (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 Gesellschaft (Regensburg, Germany).

2019 Distincții. Diploma de onoare a Ministerului Educației, Culturii și Cercetării al Republicii Moldova

Diploma de onoare în semn de profundă recunoștință și apreciere înaltă pentru activitatea remarcabilă, merite deosebite în dezvoltarea cercetării pentru promovarea RM la nivel internațional

COMPETENȚE PERSONALE

Limba(i) maternă(e) română

Limbile străine

	ÎNȚELEGERE		VORBIRE		SCRIERE
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
engleză	B2	B2	B1	B1	B2
rusă	B2	B2	B1	B1	B1
spaniolă	B1	B2	A2	A2	B1

 Niveluri: A1 și A2: Utilizator elementar - B1 și B2: Utilizator independent - C1 și C2: Utilizator experimentat
 Cadrul european comun de referință pentru limbi străine.

Lista lucrărilor științifice publicate la tema tezei de doctor

Articole științifice în reviste recenzate de profil:

1. 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.
2. 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 RbFeSe₂. În: *Phys. Rev. B*, 2018, vol. 98 (21), p. 214411. Doi: :10.1103/PhysRevB.98.214411.
3. 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.
4. 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_{1+x}Te Iron Telluride: Mössbauer Spectroscopy Study. În: *Phys. Status Solidi B*, 2019, vol. 256(8), p. 1800698. Doi: 10.1002/pssb.201800698.
5. 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_{0.5}Se_{0.5} Single Crystal. În: *JETP Letters*, 2019, vol. 109 (4), pp. 266-269. ISSN: 0021-3640.
6. 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_{0.8}Fe_{1.6}S₂. În: *JETP Letters*, 2019, vol 109, pp. 536-540. Doi: 10.1134/S0021364019080058.
7. **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_{1-x}Fe_{1.6}Se_{2-z}S_z. În: *arXiv:1909.02444*. Submitted to *Phys. Rev.* on 5 Sep 2019.
8. **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:

1. 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_2 and RbFeSe_2 . În: *Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG)*, 11-16.03.2018, Berlin, Germany. DPG Book of abstracts 2018, MA 21.71.
2. KIIAMOV, A.G., LYSOGORSKIY, Y.V., TAGIROV, L.R., VAGIZOV, F., TAYURSKII, D.A., SEIDOV, Z., KRUG VON NIDDA, H.A., TSURKAN, V., **CROITORI, D.**, GÜNTHER, A., MAYR, F., LOIDL, A. Lattice vibration properties and magnetic heat capacity of the covalent chain antiferromagnet RbFeSe_2 . În: 6th *International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM)*, 29 April-4 May 2018, Antalya, Turkey. ICSM Book of abstracts 2018, ID:3381, p. 336.
3. 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 TlFeS_2 and RbFeSe_2 . În: *Modern Development of Magnetic Resonance (MDMR)*, 24-28 September, Kazan, Russia. MDMR Book of abstracts 2018, p. 153.
4. 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_2 and TlFeS_2 . În: *Modern Trends in Condensed Matter (MTCMP)*, 24-26 September, Baku, Azerbaijan. MTCMP Book of abstracts 2018, p. 135.
5. 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_2 . 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:

1. **CROITORI, D.**, ȚURCAN, V. Creșterea monocristalului $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}$ și studiul proprietăților structurale și electrice ale compusului $\text{Fe}_{1.6}\text{Te}$. În: *Perspectivile 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.

2. TSURKAN, V., WIDMANN, S., GUNTHER, A., FILIPPOVA, I., KRAVTSOV, V. CH., **CROITORI, D.** Electronic correlations in Rb-Fe-Se-S system. În: 8th *International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP)*, 12-16 September 2016, Chisinau, Moldova R. MSCMP Book of abstracts 2016, p. 41. ISBN: 978-9975-71-819-6.
3. **CROITORI, D.** Growth of FeTe single crystals and investigation of structural and magnetic properties. În: 8th *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.
4. FILIPPOVA, I., KRAVTSOV, V. CH., **CROITORI, D.** TSURKAN, V., Structural peculiarities of S-Substituted $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. În: 8th *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.
5. **CROITORI, D.** ȚURCAN, V. Structura, proprietățile magnetice și electrice ale compusului Fe_{1+x}Te . În: Conferința internațională “*Tendențe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători*” ediția V, UnASM, 25 mai 2016, Chișinău, R. Moldova. Rezumate, UnASM, Chișinău, 2016, Vol. II, pp. 27-30. ISBN: 978-9975-933-84-1.
6. **CROITORI, D.,** TSURKAN, V. Growth, Structural and Magnetic Properties of the Linear – Chain Antiferromagnet KFeS_2 . 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.
7. **CROITORI, D.,** TSURKAN, V. Obținerea și proprietățile structurale ale compușilor din sistemul $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, $x = 0.1 - 0.5$. În: Conferința internațională “*Perspectivile și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației*”, 7 iunie 2018, Cahul, R. Moldova. Rezumate, 2018, pp. 316-320. ISBN: 978-9975-88-040-4.
8. **CROITORI, D.,** TSURKAN, V. Structura, proprietățile magnetice și electrice ale compusului Fe_{1+x}Te . În: Conferința internațională “*Tendențe contemporane ale dezvoltării științei: Viziuni ale tinerilor cercetători*” ediția VII. UnASM, 15 iunie 2018, Chișinău, R. Moldova. Rezumate, UnAȘM, Chișinău, 2018, Vol. I. pp. 37-41. ISBN: 978-9975-108-45-4.
9. **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: 9th *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.

10. 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_2 and RbFeSe_2 . În: 8th *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.