

Tehnologia de creștere a cristalelor din sistemul multiferic . $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$ și studiul proprietăților fizice ale acestora.

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2024

În cadrul proiectului de cercetare, s-au elaborat și optimizat regimurile tehnologice pentru sintetizarea materialelor policristaline și creșterea monocristalelor din sistemul multiferic $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$ cu concentrații variabile de substituție ($0 \leq x \leq 2$). În prima fază, s-au sintetizat policristalele prin reacții chimice în stare solidă, utilizând oxizi binari de înaltă puritate (CoO , ZnO și MoO_2). Procesul de sinteză a implicat încărcarea materialului inițial în ampule de cuarț, urmată de tratarea termică la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 200 de ore. Calitatea compoziției a fost verificată prin difracție cu raze X, iar pentru a reduce apariția fazelor impuritate, procedura a fost repetată de cel puțin două ori pentru fiecare compus.

În cea de-a doua fază, materialele policristaline au fost utilizate ca sursă pentru creșterea monocristalelor prin metoda reacției chimice de transport, folosind $TeCl_4$ anhidru drept agent de transport. Creșterea a avut loc în ampule duble din cuarț la temperaturi cuprinse între 950 și $900\text{ }^\circ\text{C}$, pentru o perioadă de patru săptămâni, obținându-se cristale strălucitoare de până la 7 mm pentru $Fe_2Mo_3O_8$ (vezi Figura 1) și până la 4 mm pentru compușii cu diferită concentrație de Zn. Analiza structurală a fost realizată prin difracția cu raze X, utilizând echipamente de înaltă rezoluție de la ESRF Grenoble, confirmând calitatea ridicată a probelor și caracterul monofazic al materialelor sintetizate. S-a demonstrat că substituția ionilor magnetici nu provoacă reducerea simetriei cristaline, care rămâne $P63mc$ pentru $0 \leq x \leq 2$.

Analiza structurală a arătat o variație a parametrilor rețelei cristaline (a și c) în funcție de concentrația de substituție, evidențiind o scădere inițială a parametrului a până la $x = 0,2$, urmată de o stabilizare și o scădere ulterioară (vezi Figura 1). Parametrul c a prezentat o scădere monotonă pentru intervalul $0 \leq x \leq 1,5$, iar raportul c/a a arătat o scădere continuă. Studiul distribuției atomilor Zn a indicat o preferință clară a ionilor Zn^{2+} pentru pozițiile tetraedrice la concentrații de substituție $0 < x < 1,3$, influențând interacțiunile de schimb intra-strat și inter-strat.

Aceste rezultate au un impact științific semnificativ datorită contribuției la dezvoltarea tehnologie de sintetizare și creștere a materialelor cu proprietăți avansate și la înțelegerea fundamentală și aplicativă a sistemelor multiferice din clasa $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$.

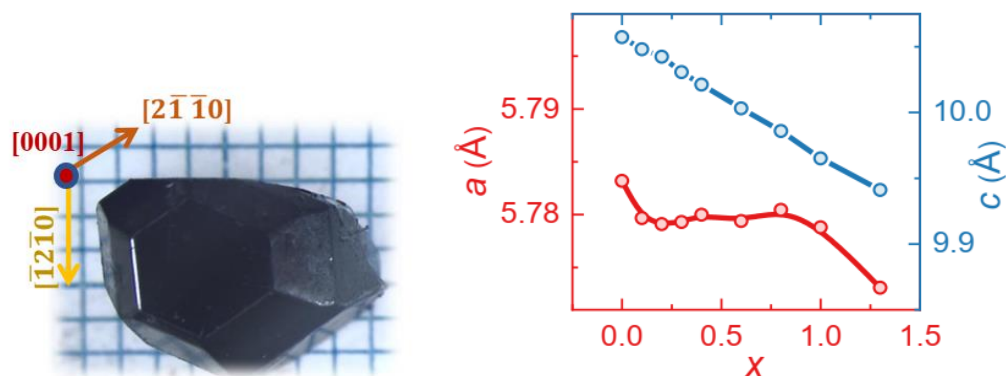


Figura 1. Imaginea optică a unui monocristal de $Fe_2Mo_3O_8$ obținut prin metoda reacțiilor chimice de transport și variația constantelor rețelei a și c în funcție de substituție x .

Within the research project, technological regimes were developed and optimized for synthesizing polycrystalline materials and growing single crystals of the multiferroic $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ system with variable substitution concentrations ($0 \leq x \leq 2$). In the first phase, polycrystals were synthesized via solid-state reactions method using high-purity binary oxides (CoO , ZnO , and MoO_2). The synthesis process involved loading the starting material into quartz ampoules, followed by thermal treatment at 1000°C for 200 hours. The composition quality and phase purity were verified using X-ray diffraction. To minimize the occurrence of impurity phases, the procedure was repeated at least twice for each compound.

In the second phase, polycrystalline materials were used as the source of transport for single crystal growth via the chemical transport reaction method. The anhydrous TeCl_4 was used as the transport agent. Growth was carried out in double quartz ampoules at temperatures ranging between 950 and 900°C for a period of four weeks, yielding shiny crystals up to 7 mm in size for $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (see Figure 1) and up to 4 mm for compounds with varying Zn concentrations. Structural analysis was conducted via high-resolution synchrotron X-ray diffraction using equipment at the ESRF in Grenoble. These experiments confirmed the high quality of the crystals and the monophasic nature of the synthesized materials. It was demonstrated that the substitution of magnetic ions does not reduce the crystalline symmetry, which remains $\text{P6}_3\text{mc}$ -type for up to $x = 2$.

Structural analysis revealed variations in lattice parameters (a and c) as a function of substitution concentration x , showing an initial decrease in parameter a up to $x = 0.2$, followed by stabilization and subsequent reduction (see Figure 1). Parameter c exhibited a monotonic decrease for the range $0 \leq x \leq 1.5$, while the c/a ratio showed a continuous decline. The study of Zn atom distribution indicated a clear preference for Zn^{2+} ions occupying tetrahedral positions at substitution concentrations $0 < x < 1.3$, influencing intra-layer and inter-layer exchange interactions.

These results have significant scientific impact due to their contribution to the development of synthesis and growth technologies for materials with advanced properties, as well as to the fundamental and applied understanding of multiferroic systems in the $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ class.

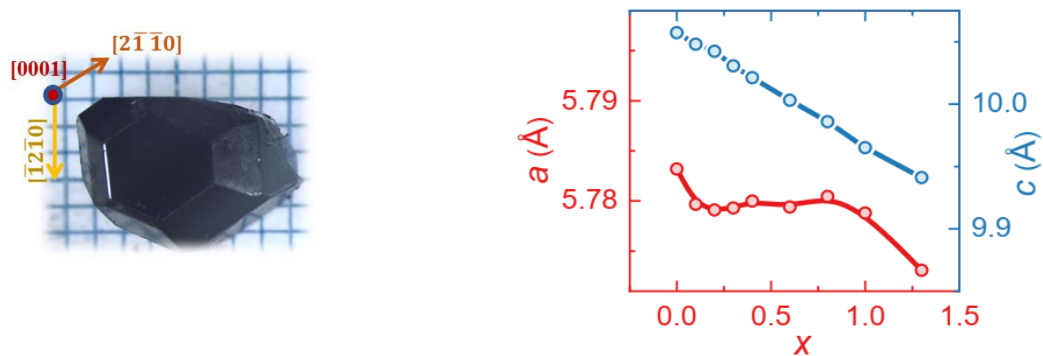


Figure 1. The optical image of a $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ single crystal grown by the chemical transport reaction method and the variation of lattice constants a and c as a function of substitution x .

