

Rezumatul activității și rezultatelor obținute în proiect (RO,EN)

În cadrul acestui proiect de cercetare au fost elaborate și optimizate regimurile tehnologice pentru sinteza materialelor policristaline și pentru creșterea monocristalelor din sistemul multiferic $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$, cu concentrații de substituție controlabile la nivel atomic. Analiza structurală a fost realizată la temperatura camerei utilizând difracția de raze X și echipamente de înaltă rezoluție cu radiația sicrotron disponibile la ESRF Grenoble. Aceste investigații au confirmat calitatea înaltă a probelor și caracterul monofazic al cristalelor obținute. De asemenea, s-a demonstrat că substituția ionilor magnetici Fe^{2+} cu ioni nonmagnetici de Zn^{2+} nu conduce la reducerea simetriei cristaline, care rămâne $P6_3mc$ pentru întreg intervalul $0 \leq x \leq 2$.

Măsurătorile magnetizării (2–400 K, ± 7 T) au arătat o reducere sistematică a temperaturii de tranziție magnetică de la $T_N \approx 60$ K ($x = 0$) la ~ 10 K pentru $x = 1$, Figura 1(a) și (b). Pentru concentrații $x \geq 1$ ordonarea magnetică este complet suprimată, sistemul devenind magnetic dezordonat. În paralel, datele de căldură specifică au confirmat această evoluție: anomalia lambda caracteristică ordonării magnetice se deplasează spre temperaturi joase și dispare pentru $x \geq 1.2$, fiind înlocuită de un maxim larg asociat corelațiilor pe rază scurtă.

Rezultatul principal al proiectului îl constituie demonstrarea faptului că substituția selectivă la nivel atomic modifică profund tranzițiile magnetice în câmp: câmpul critic al tranziției spin-flop scade de la ~ 15 T ($x = 0$) la < 2 T pentru $x = 1$ [vezi Figura 1(c)], făcând posibilă investigarea fazelor magnetice metastabile utilizând magneți superconductori standard (≤ 7 T). În plus, în cazul probelor slab dopate ($0 < x < 0.2$) a fost identificat un mecanism neconvențional de inversare a magnetizării, mediat de apariția tranzitorie a unei stări antiferomagnetice (AFM) intermediare, fenomen evidențiat atât prin măsurători de magnetizare și polarizare electrică, cât și prin comportamentul relaxării în timp. Studiile magnetizării și polarizării electrice în funcție de timp, realizate în premieră pentru aceste materiale, au demonstrat că dinamica inversării magnetizării și evoluția stării AFM depind puternic de concentrația de Zn, reliefând cuplajul strâns dintre gradele de libertate magnetice și structurale. Aceste rezultate furnizează o imagine coerentă asupra modului în care substituția izovalentă pe poziții selective controlează interacțiile magnetice și stabilizează faze noi într-un material multiferic polar. Rezultatele proiectului contribuie direct la înțelegerea cuplajului spin-rețea și oferă o bază solidă pentru proiectarea materialelor multiferice cu proprietăți ajustabile prin dopaj controlat.

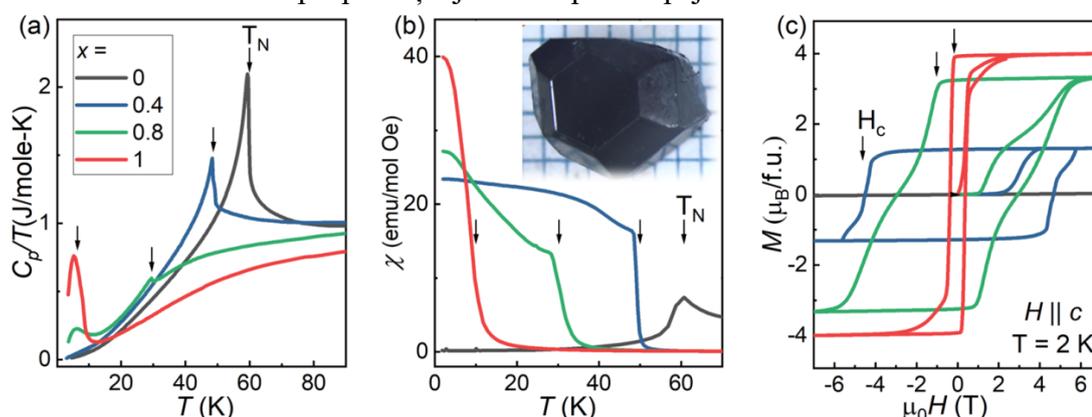


Figura 1. Proprietățile termodinamice și magnetice ale sistemului $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: (a) Dependența de temperatură a căldurii specifice și (b) susceptibilitatea magnetică măsurată pentru probe monocristaline cu diferite concentrații de substituție x . (c) Curbele de histereză magnetică măsurate la 2 K pentru $H \parallel c$. Codul de culori din (a) se aplică tuturor panourilor. Săgețile din (a) și (b) indică temperaturile Néel T_N , iar cele din (c) marchează câmpurile critice H_c ale tranziției spin-flop către starea ferimagnetică. În insertul din (b) este ilustrată imaginea optică a unui monocristal de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, crescut prin metoda reacțiilor chimice de transport.

Within this research project, the technological procedures for synthesis polycrystalline materials and growth of single crystals of the multiferroic system $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ were developed and optimized, enabling atomically controlled substitution precision. Structural analysis was performed at room temperature using X-ray diffraction and high-resolution instruments (synchrotron radiation) available at ESRF in Grenoble. These investigations confirmed the high quality of the samples and the single-phase character of the as-grown crystals. Furthermore, it was demonstrated that substituting magnetic Fe^{2+} ions with nonmagnetic Zn^{2+} ions does not reduce the crystallographic symmetry, which remains $P6_3mc$ throughout the entire substitution range $0 \leq x \leq 2$.

Magnetization measurements (between 2–400 K, and ± 7 T) revealed a systematic decrease of the magnetic transition temperature from $T_N \approx 60$ K ($x = 0$) to ~ 10 K for $x = 1$, as shown in Figure 1(a) and (b). For concentrations $x \geq 1$, magnetic ordering is completely suppressed, and the system becomes magnetically disordered. In concurrent, specific-heat data also confirmed this evolution: the lambda-type anomaly associated with long-range magnetic order shifts towards lower temperatures and disappears for $x \geq 1.2$, being replaced by a broad maximum characteristic of short-range magnetic correlations.

The key result of the project is the demonstration that site-selective atomic-level substitution strongly modifies the field-induced magnetic transitions: the critical field of the spin-flop transition decreases from ~ 15 T ($x = 0$) to below 2 T for $x = 1$ [see Figure 1(c)], making it possible to investigate metastable magnetic phases using standard superconducting magnets (≤ 7 T). Moreover, for lightly doped samples ($0 < x < 0.2$), an unconventional magnetization-reversal mechanism was identified, mediated by the transient appearance of an intermediate antiferromagnetic (AFM) state. This phenomenon was evidenced both through magnetization and electric-polarization measurements and through time-dependent relaxation behavior. Time-resolved studies of magnetization and electric polarization, performed for the first time on these materials, demonstrated that the dynamics of magnetization reversal and the evolution of the intermediate AFM state depend strongly on the Zn concentration, highlighting the tight coupling between magnetic and structural degrees of freedom. These findings provide a coherent picture of how isovalent, site-selective substitution controls magnetic interactions and stabilizes new phases in a polar multiferroic material. The results of the project directly advance the understanding of spin–lattice coupling and provide a solid foundation for designing multiferroic materials with properties tunable through controlled doping.

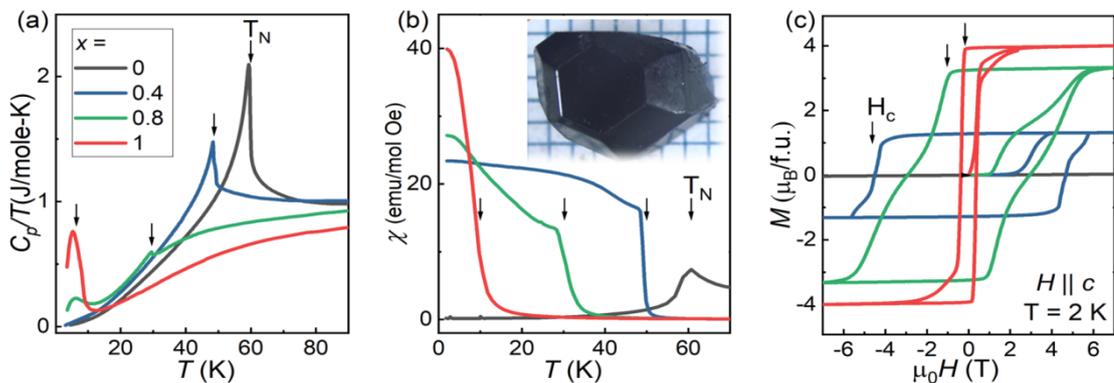


Figure 1. Thermodynamic and magnetic properties of the $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$ system: (a) Temperature dependence of the specific heat, and (b) magnetic susceptibility measured for single-crystalline samples with different substitution concentrations x . (c) Magnetic hysteresis loops measured at 2 K for $H \parallel c$. The color code used in (a) applies to all panels. Arrows in (a) and (b) indicate the Néel temperatures T_N , while arrows in (c) mark the critical fields H_c of the spin-flop transition into the ferrimagnetic state. The inset in (b) illustrates the optical image of $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ compound, grown by chemical transport reactions method.