

Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej, zatytułowanej „*Modyfikacja stanów kwantowych w silnie skorelowanych układach poprzez zastosowanie ciśnienia jednoosiowego*”, było zbadanie, w jaki sposób naprężenie jednoosiowe, stosowane jako kontrolowane zaburzenie symetrii sieci krystalicznej, wpływa na właściwości strukturalne, magnetyczne i ładunkowe materiałów wykazujących silne korelacje elektronowe. Ciśnienie jednoosiowe stanowi obecnie potężne narzędzie eksperymentalne, uzupełniające ciśnienie hydrostatyczne, pole elektryczne oraz pole magnetyczne, umożliwiające w sposób kontrolowany kierunkowo-selektywną deformację sieci krystalicznej bez zmiany składu chemicznego. Podczas gdy ciśnienie hydrostatyczne systematycznie skraca wszystkie odległości międzyatomowe, naprężenie jednoosiowe modyfikuje jedynie wybrane kierunki krystalograficzne, co pozwala badać i kontrolować anizotropową równowagę pomiędzy konkurującymi oddziaływaniami, takimi jak sprzężenia elektron–elektron, elektron–fonon oraz oddziaływania magnetyczne. Podejście to jest szczególnie istotne w przypadku układów skorelowanych, w których domieszkowanie lub podstawienia atomowe, jak np. domieszkowanie ładunku w tlenkach, nieuchronnie wprowadzają nieuporządkowanie, zaburzając tym samym obserwację efektów wynikających z wewnętrznych korelacji.

Jednym z głównych wyzwań technologicznych w badaniach układów (skorelowanych) poddanych naprężeniu jednoosiowemu jest osiągnięcie wysokiej precyzji mechanicznej oraz wiarygodnej, ilościowej kalibracji przyłożonego ciśnienia. Nieliczne dotychczas przeprowadzone eksperymenty często charakteryzowały się brakiem dokładnego określenia wartości przyłożonego ciśnienia. Dlatego, kluczowymi elementami niniejszej rozprawy były zaprojektowanie, budowa oraz kalibracja kompaktowej komórki do przykładania naprężenia jednoosiowego (SOL), umożliwiającej ilościowe, powtarzalne i kierunkowo selektywne ściskanie. Opracowana komórka działa na zasadzie imadła napędzanego śrubą i jest kompatybilna z wieloma technikami pomiarowymi, w tym z dyfrakcją rentgenowską (*ang.* X-ray diffraction; XRD), pomiarami rezystywności elektrycznej, zmiennoprądową podatnością magnetyczną oraz rentgenowską spektroskopią absorpcyjną (*ang.* X-ray absorption spectroscopy; XAS).

Spośród szerokiej grupy materiałów wykazujących silne korelacje elektronowe jako układ modelowy wybrano magnetyt stechiometryczny (Fe_3O_4), ponieważ łączy on długozasięgowy porządek ferrimagnetyczny z przemianą Verweya zachodzącą w temperaturze około $T_V \approx 123$ K, będącą sprzężoną przemianą ładunkową, orbitalną i strukturalną, w której symetria sieci krystalicznej zmienia się z kubicznej $Fd\bar{3}m$ na jednoskośną Cc . Modyfikacje stechiometrii, domieszkowanie lub zastosowanie ciśnienia hydrostatycznego są znane z tego, że obniżają temperaturę przemiany Verweya (T_V), natomiast przewidywania teoretyczne oraz ograniczone dane

eksperymentalne sugerują, iż ściskanie jednoosiowe może ją podwyższać. Magnetyt stanowi zatem idealną platformę do badania, w jaki sposób łamanie symetrii sieci krystalicznej wpływa na stany elektronowe w układach silnie skorelowanych.

Serię eksperymentów dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu promieniowania synchrotronowego przeprowadzono na linii pomiarowej ID11 w Europejskim Ośrodku Promieniowania Synchrotronowego (*ang.* European Synchrotron Radiation Facility; ESRF), stosując ściskanie jednoosiowe w kierunkach $\langle 100 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$. Dane dyfrakcyjne ujawniły anizotropową odpowiedź sprężystą: ściskanie wzdłuż $\langle 100 \rangle$ powodowało zniekształcenie tetragonalne, natomiast wzdłuż $\langle 110 \rangle$ prowadziło do deformacji ortorombowej. Porównując ewolucję parametrów sieci krystalicznej mierzoną przy użyciu komórki SOL z danymi odniesienia uzyskanymi z kalibrowanej prasy mechanicznej ADMET, ustanowiono ilościową zależność pomiędzy obrotem śruby a przyłożonym naprężeniem w SOL.

Mikrostrukturę dwóch typów wysokiej jakości monokryształów magnetytu, z których jeden został otrzymany metodą topienia strefowego w piecu odbiciowym (*ang.* traveling solvent floating zone; TSFZ), a drugi przy użyciu techniki topienia indukcyjnego w zimnym tyglu (*ang.* skull-melter), zbadano w pierwszej kolejności za pomocą mikroskopii rentgenowskiej w ciemnym polu (*ang.* dark-field X-ray diffraction microscopy; DFXM) na linii pomiarowej ID03 w ESRF. Stwierdzono, że metoda syntezy pozostawia wyraźny odcisk strukturalny. Kryształy uzyskane techniką skull-melter charakteryzowały się niewielkim średnim odkształceniem, lecz wykazywały wyraźną teksturę mozaikową wynikającą z szybkiego schłodzenia na ostatnim etapie syntezy, podczas gdy kryształy wytworzone metodą TSFZ cechowały się większym odkształceniem osiowym, ale mniejszą liczbą rozległych defektów strukturalnych. Ponieważ takie cechy mikrostrukturalne mogą znacząco wpływać na odpowiedź materiału na naprężenia zewnętrzne, do dalszych eksperymentów ze ściskaniem jednoosiowym wybrano kryształy otrzymane metodą TSFZ.

Ponieważ jednoosiowe ciśnienie indukuje kierunkowe zniekształcenia sieci krystalicznej, odkształcenia resztkowe utrzymujące się po dekompresji zostały również zbadane metodą mikroskopii rentgenowskiej w ciemnym polu (DFXM). Obrazowanie ujawniło, że naprężenia przekraczające około 150 MPa tworzą stabilne, liniowe sieci dyslokacyjne o rozmiarach rzędu 10 mikrometrów, wykazujące preferencyjne uporządkowanie względem płaszczyzn poślizgu $\{111\}$. Pomimo obecności tych rozległych dyslokacji oraz pól odkształceń resztkowych, pomiary magnetycznej podatności zmiennoprądowej wykazały, że temperatura przemiany Verweya pozostaje niezmienną nawet w próbkach poddanych naprężeniom przekraczającym 300 MPa. Obserwacja ta wskazuje, że rozległe sieci dyslokacyjne nie wpływają na kooperatywne uporządkowania ładunkowe i orbitalne związane z przemianą Verweya.

Skalibrowana komórka SOL została następnie wykorzystana do badania *in situ* ewolucji oporu elektrycznego oraz podatności magnetycznej pod wpływem ściskania jednoosiowego wzdłuż kierunków $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$. W obu orientacjach temperatura przemiany Verweya wzrastała liniowo wraz z przyłożonym naprężeniem, co wskazuje na stabilizację jednoskośnej fazy

niskotemperaturowej. Efekt ten był silnie anizotropowy: wzrost T_V pod wpływem ściskania wzdłuż $\langle 110 \rangle$ był niemal rząd wielkości większy niż w przypadku kierunku $\langle 100 \rangle$. Różnica ta odzwierciedla odmienne symetrie odkształceń indukowanych przez ściskanie; ortorombową dla $\langle 110 \rangle$ i tetragonalną dla $\langle 100 \rangle$, oraz silniejsze sprzężenie tej pierwszej z mechanizmami uporządkowania ładunkowego i orbitalnego odpowiedzialnymi za przemianę Verweya. W temperaturze pokojowej opór malał liniowo wraz ze wzrostem jednoosiowego ciśnienia, co jest zgodne ze wzrostem ruchliwości nośników w warunkach naprężenia; również w tym przypadku efekt był około trzykrotnie silniejszy wzdłuż $\langle 110 \rangle$ niż wzdłuż $\langle 100 \rangle$.

Pomiary rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (*ang.* X-ray absorption spectroscopy; XAS) przy krawędzi K żelaza przeprowadzono w temperaturze pokojowej w celu zbadania ewentualnych zmian w lokalnym otoczeniu jonów żelaza wywołanych naprężeniami. Analiza obszaru przedkrawędziowego (7105–7120 eV), wrażliwego na hybrydyzację orbitali $3d-2p$ oraz na zaburzenia symetrii inwersyjnej, nie wykazała mierzalnych zmian położenia, szerokości ani intensywności pików do wartości naprężenia około 200 MPa. Ta niezmiennosc dowodzi, że naprężenie jednoosiowe wzdłuż kierunków $\langle 100 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ indukuje odpowiednio tetragonalne i ortorombowe zniekształcenia sieci kubicznej, nie naruszając lokalnej symetrii inwersyjnej oktaedrów FeO_6 . W konsekwencji, lokalna koordynacja wiązań Fe–O pozostaje niezmienną, natomiast właściwości makroskopowe, takie jak temperatura przemiany Verweya (T_V), ulegają przesunięciu w wyniku kolektywnych, zachowujących symetrię zniekształceń strukturalnych.

Wyniki przedstawione w niniejszej Rozprawie tworzą zatem spójny i całościowy obraz sprzężenia pomiędzy odkształceniem sieci krystalicznej, korelacjami elektronowymi oraz przemianą fazową Verweya w magnetycie. Umiarkowane naprężenie jednoosiowe modyfikuje globalną symetrię kryształu i wpływa na kolektywne uporządkowanie ładunkowo-orbitalne, nie zmieniając jednak lokalnej konfiguracji elektronowej. Opracowanie, skonstruowanie i skalibrowanie komórki jednoosiowego ciśnienia SOL dostarczyło platformę eksperymentalną do badania innych silnie skorelowanych układów, takich jak nadprzewodniki wysokotemperaturowe, materiały z falami gęstości ładunku czy układy ciężkofermionowe, w których kontrolowane łamanie symetrii może stanowić skuteczną metodę kształtowania nowych stanów kwantowych.

Słowa kluczowe: magnetyt, ciśnienie jednoosiowe, układy silnie skorelowane, promieniowanie synchrotronowe, mikroskopia rentgenowska ciemnego pola (DFXM), transport ładunkowy, podatność magnetyczna zmiennoprądowa