Druckinduzierte Metall - Isolator Übergänge

Vortrag Oberseminar WS 2007/2008

im 2. Physikalischen Institut der Universität zu Köln

Martin Hiertz

Druckinduzierte Metall - Isolator Übergänge

1. Wieso Hochdruck? Druckerzeugung

2. Warum sind Übergangsmetalloxide für Hochdruck-Experimente interessant?

3. Beispiele für die druckinduzierten Metall - Isolator Übergänge:

   - RNiO$_3$
   - La$_{1-x}$Sr$_x$CoO$_3$

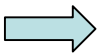
4. Zusammenfassung

Warum Druckabhängigkeit messen?

Externer Druck (P) ist eine thermodynamische Variable wie Temperatur (T) und externes Magnetfeld (B), die den Gleichgewichtszustand eines Systems ändern

beeinflusst die Besetzung der Quantenzustände

ändert die relativen Energien der Quantenzustände



wichtig für grundlegende Untersuchungen

Einheiten: **1 bar ≈ 1 atm = 10^5 N/m^2; 10 kbar = 1 GPa;**

1 Mbar = 100 GPa; 1 Mbar ≅ 1 eV/Å^3

Druckeffekte

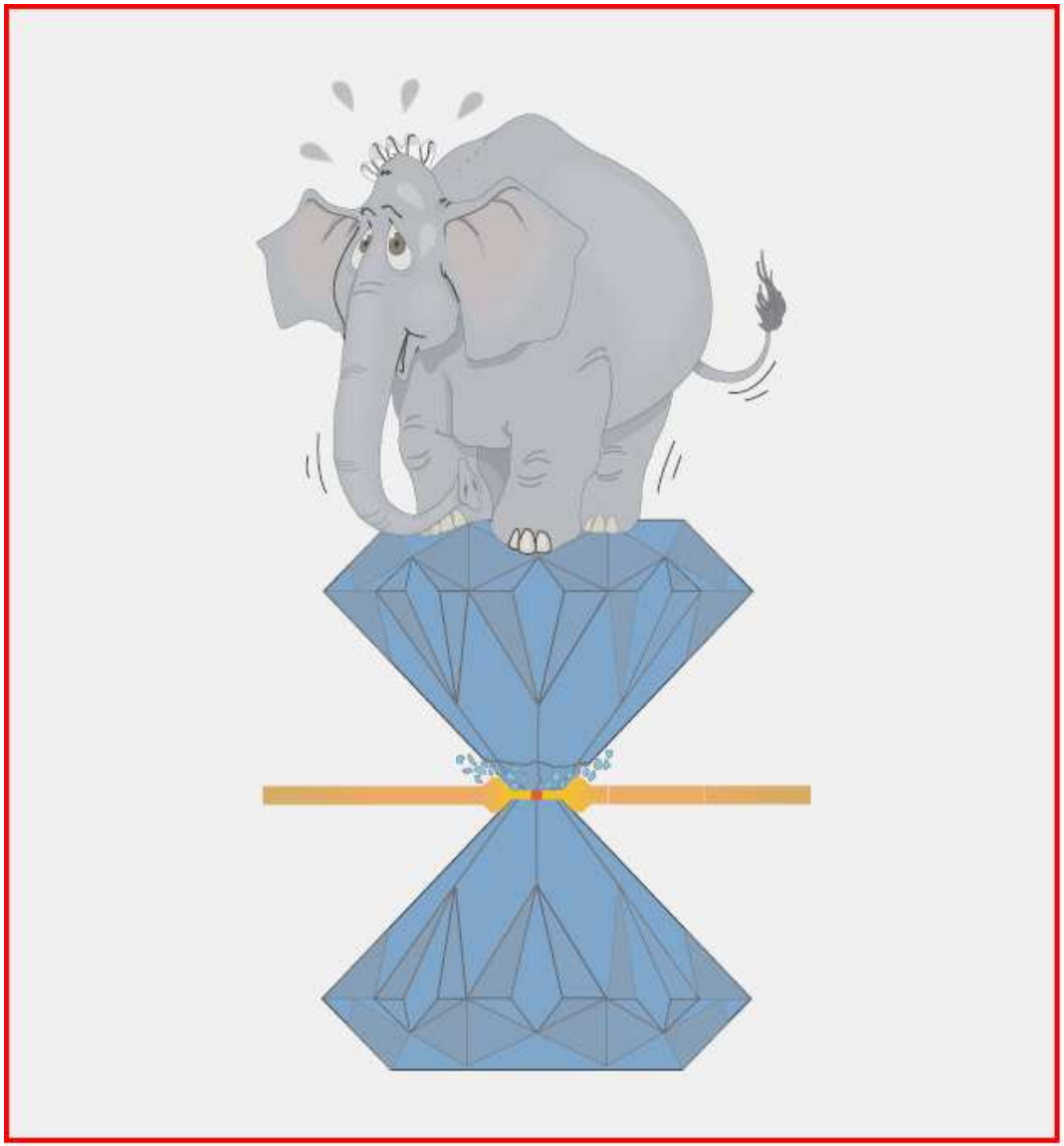
1) Abnahme atomarer Abstände (Volumen) $\Rightarrow$ Zunahme des Überlapps der Orbitale $\Rightarrow$ Modifizierung der Austauschwechselwirkung

2) Information:
Stabilität von elektronischen und magnetischen Zuständen in der Nähe des Phasenübergangs:

zB: Metall $\Leftrightarrow$ Isolator; magnetisch $\Leftrightarrow$ unmagnetisch;
Struktureller Phasenübergang

3) Vergleich mit relevanten theoretischen Modellen
- besseres Verständnis der Mechanismen
- kritische Überprüfung von theoretischen Modellen

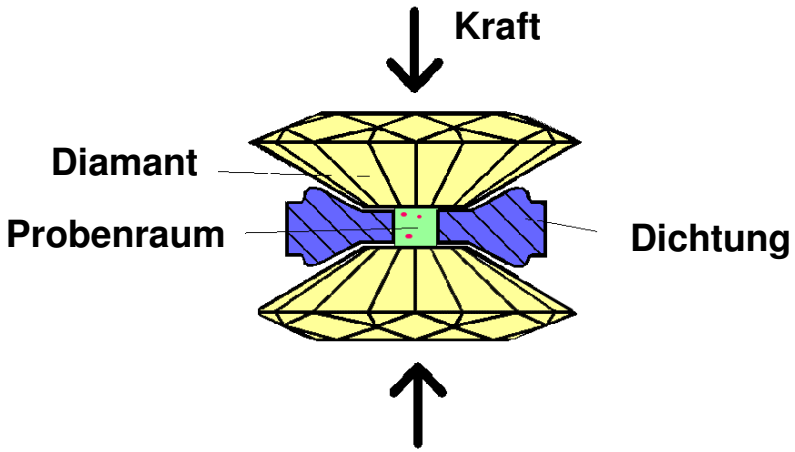
Druckerzeugung???



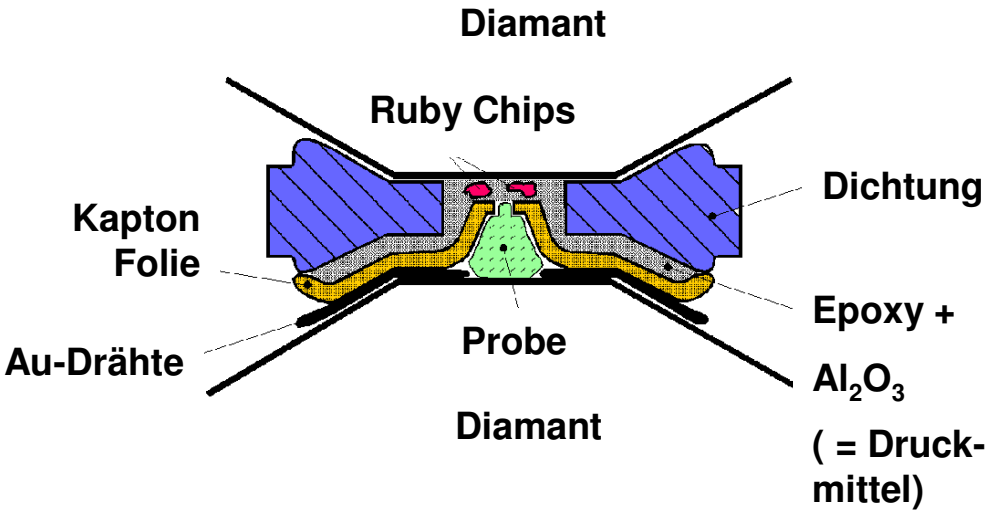
Hochdruck Technik

Diamond Anvil Cell (DAC)

i.) Röntgen Diffraktion



ii.) Widerstandsmessung

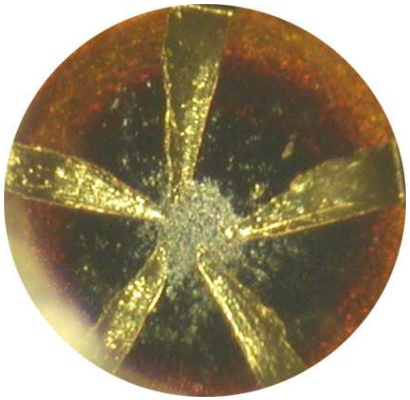


Probenraum Ø = 100 - 300µm;

Höhe: 25-50 µm

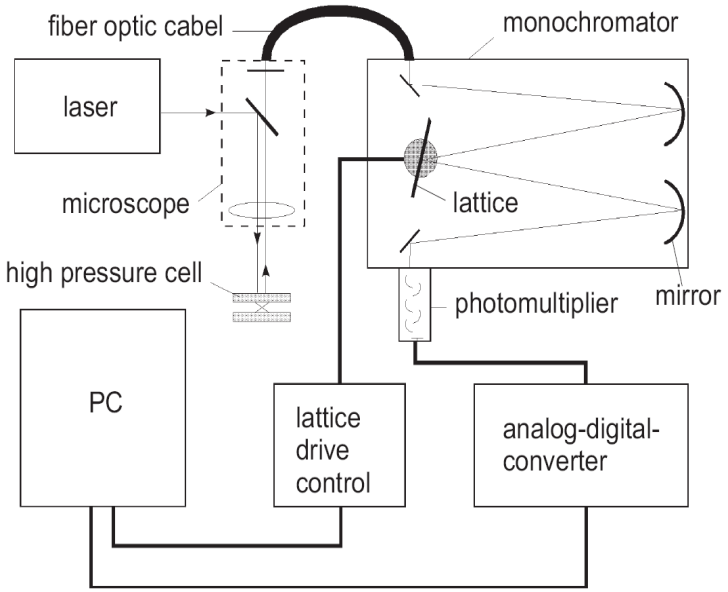
$p_{max} \approx 100$ GPa (= 1 Mbar)

Druckmittel: flüssig Stickstoff, flüssig Argon, flüssig Helium, Öl, Epoxy, etc.

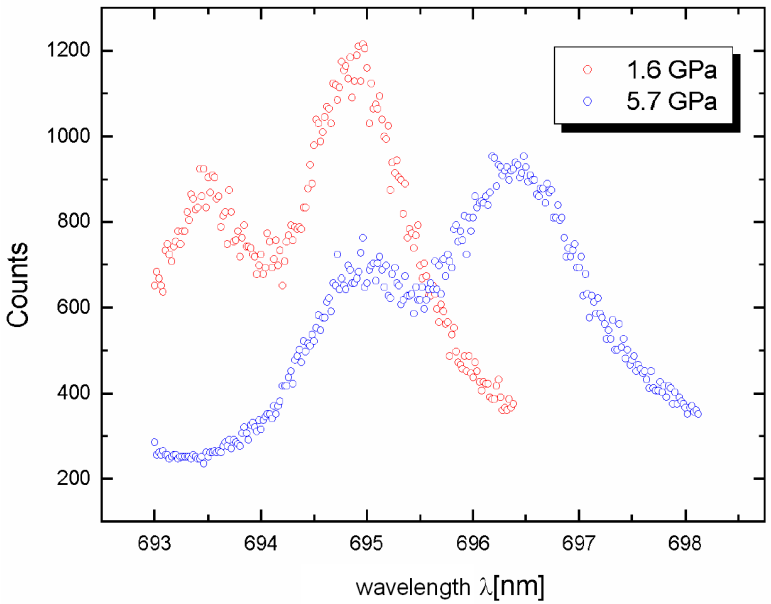


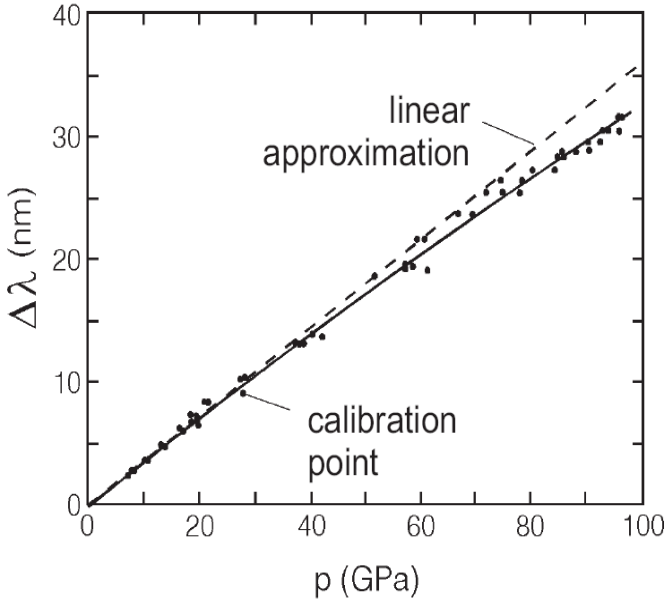
Probenraum Ø ≈ 100 µm

Druckbestimmung mittels Ruby Fluoreszenz (Ruby = Al_2O_3 dotiert mit Cr^{3+})

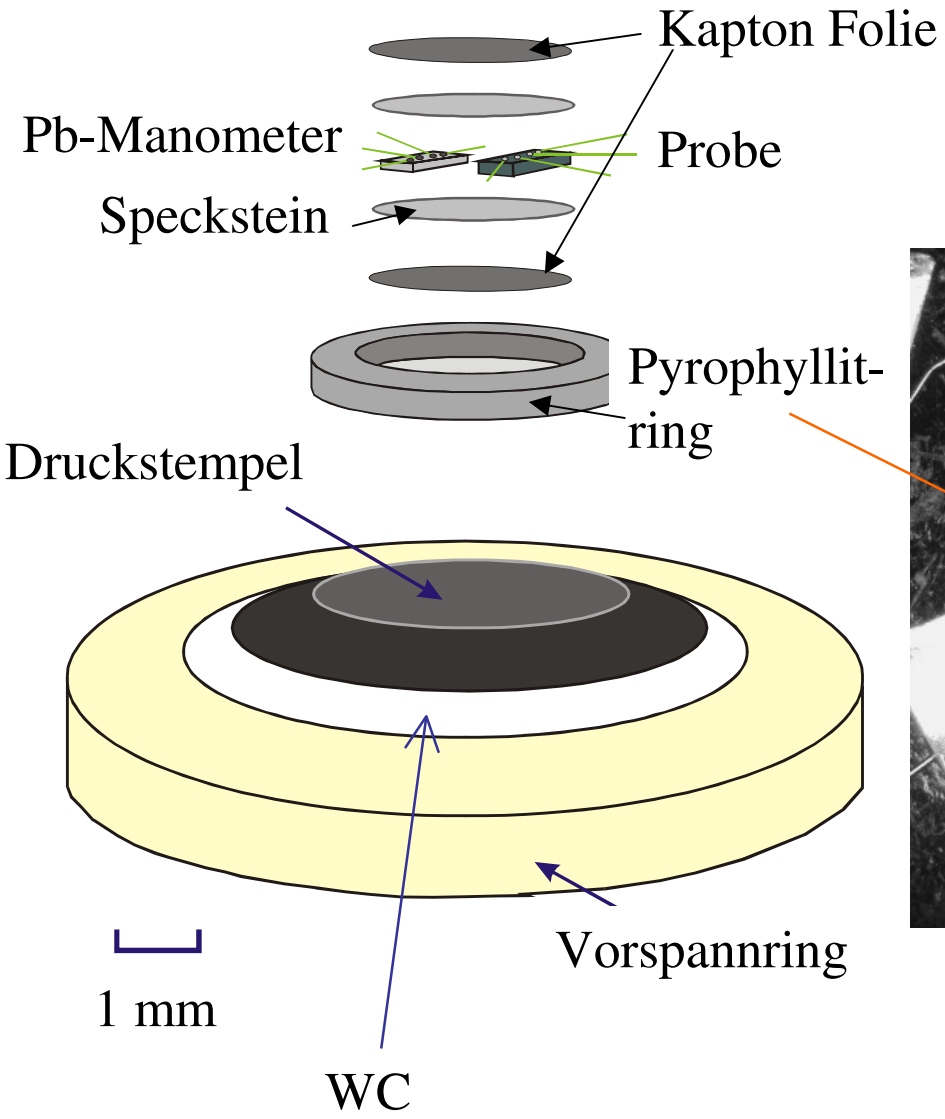


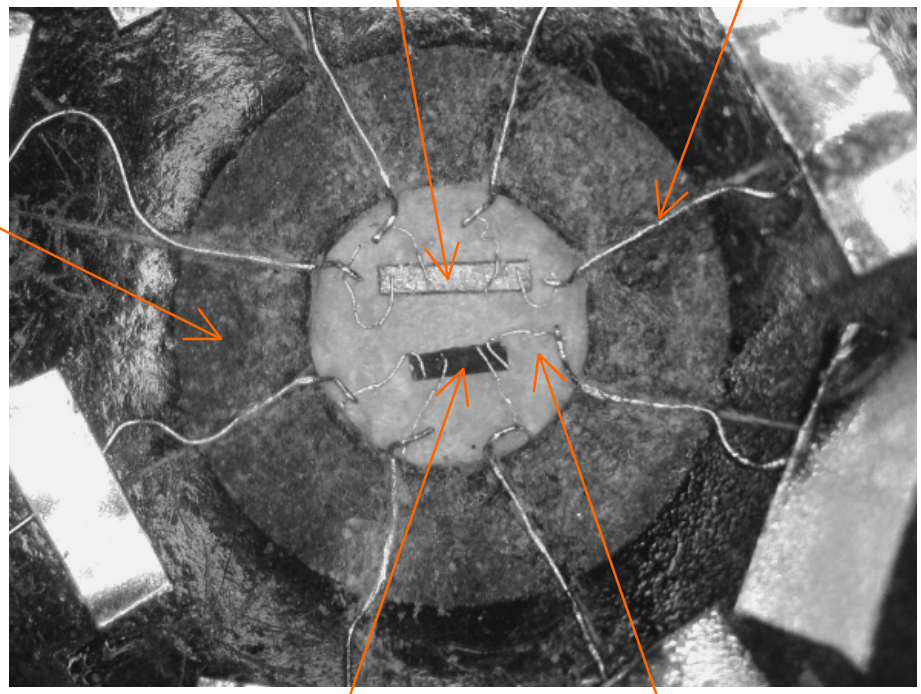
P.M. Bell, J. Xu, and H.K. Mao, Proceedings of the Fourth Tropical Conference on Shock Waves in Condensed Matter, Plenum, New York (1986).



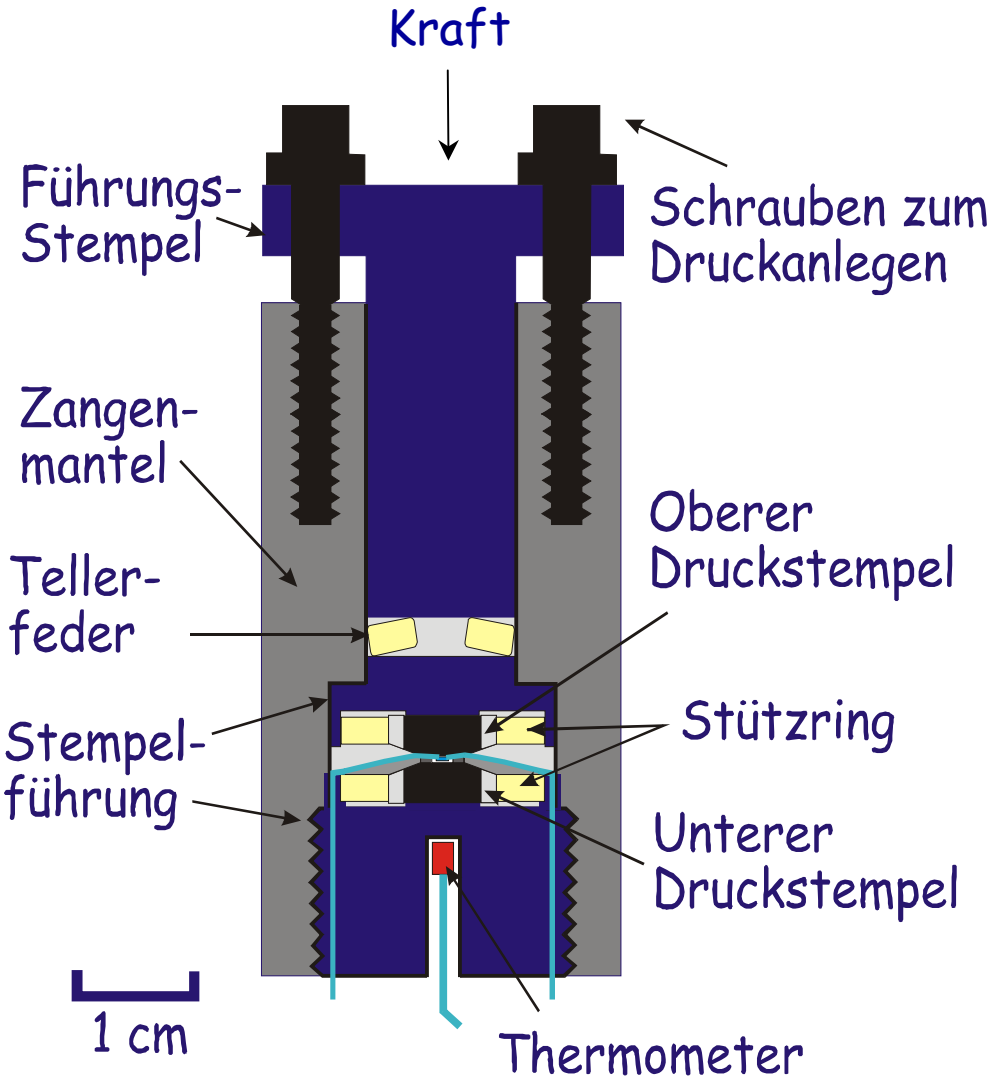


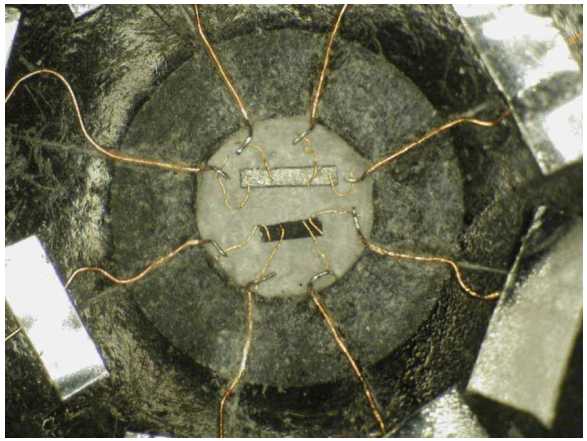
Hochdruck Technik





Großvolumige Zelle





Warum nun Hochdruck Untersuchungen an Übergangsmetalloxiden (AMO_3)?

⇒ Kontrollierte Reduktion der Atomabstände ohne chemische Veränderung (zB Dotierung)

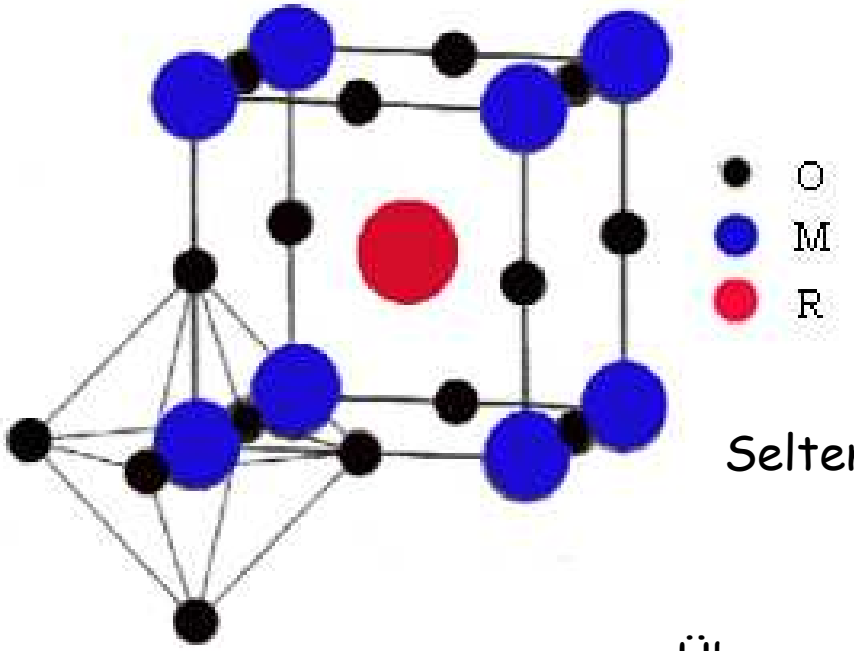
⇒ Orbitale angrenzender Elektronen haben größeren Überlapp (zB: O-2p und 3d-Orbitale)

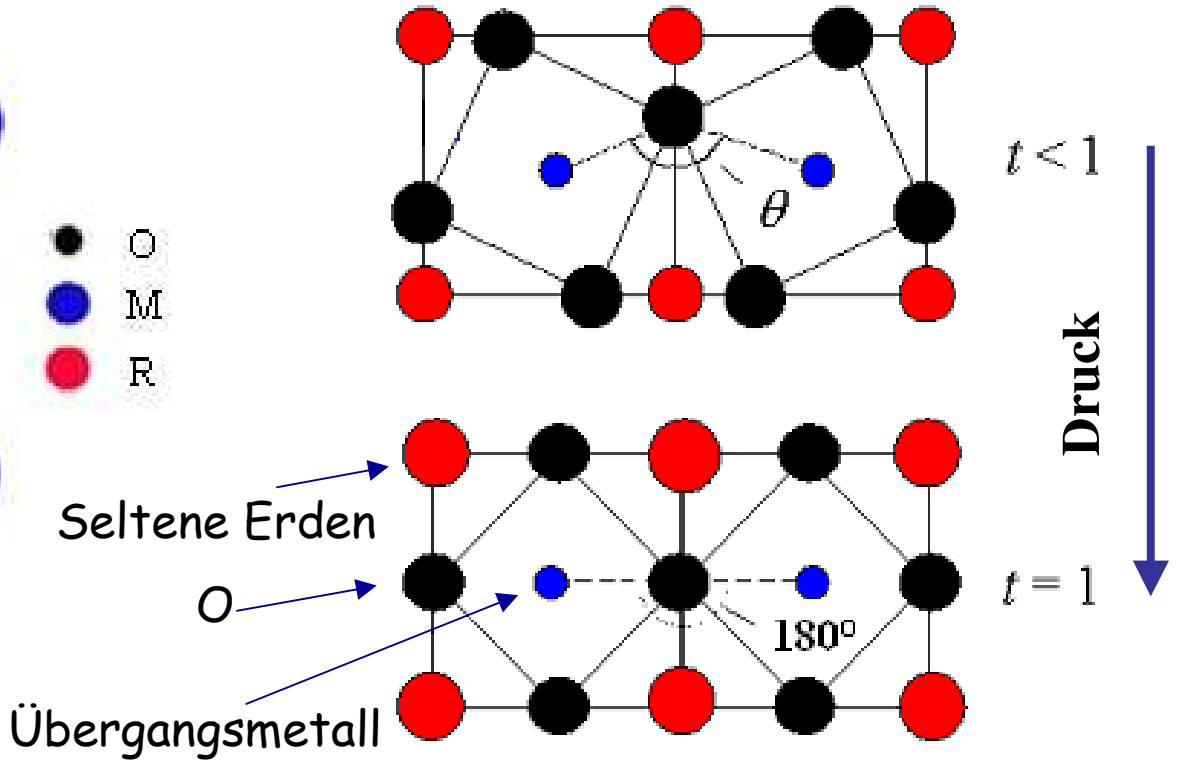
⇒ Änderung der Bindungslänge (M-O) und -winkel (M-O-M), Vergrößern der 3d-Bandbreite; Änderung der Besetzungszahlen

⇒ Änderung der Austauschwechselwirkung
⇒ Phasenübergang: elektronisch, magnetisch, strukturell ??

große druckinduzierte Effekte bei Übergangsmetalloxiden hervorgerufen durch starke elektronische Korrelationen!

Struktur: verzerrter Perovskit

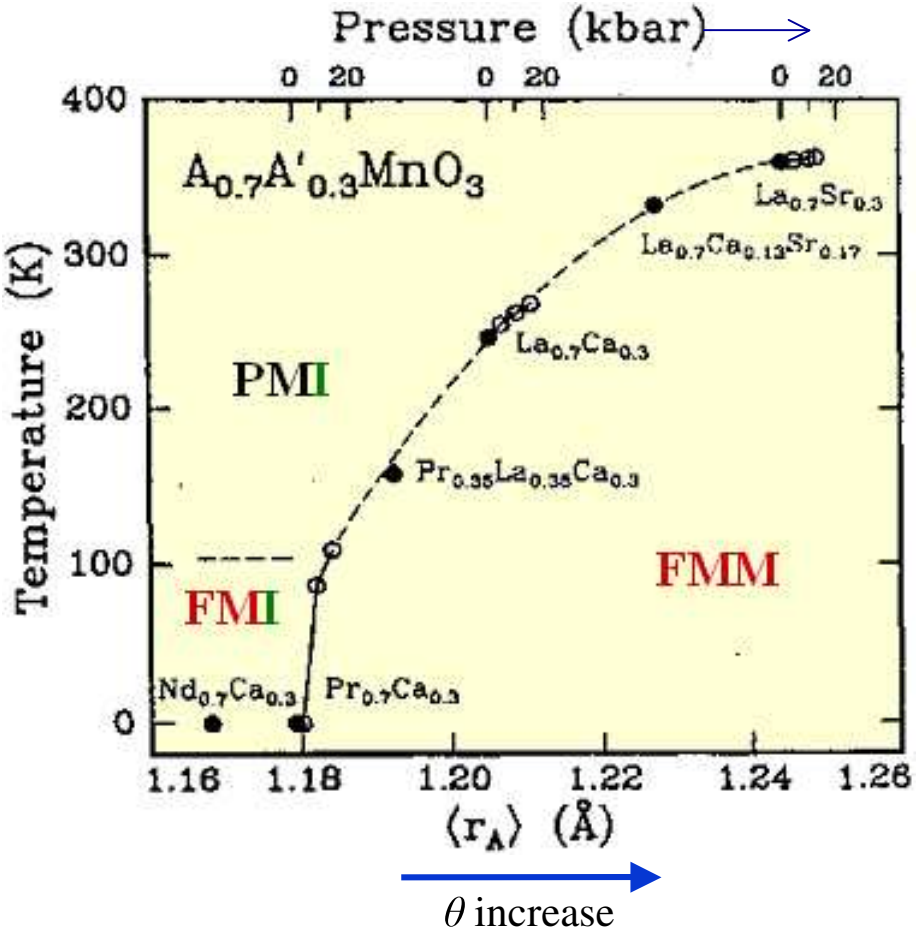




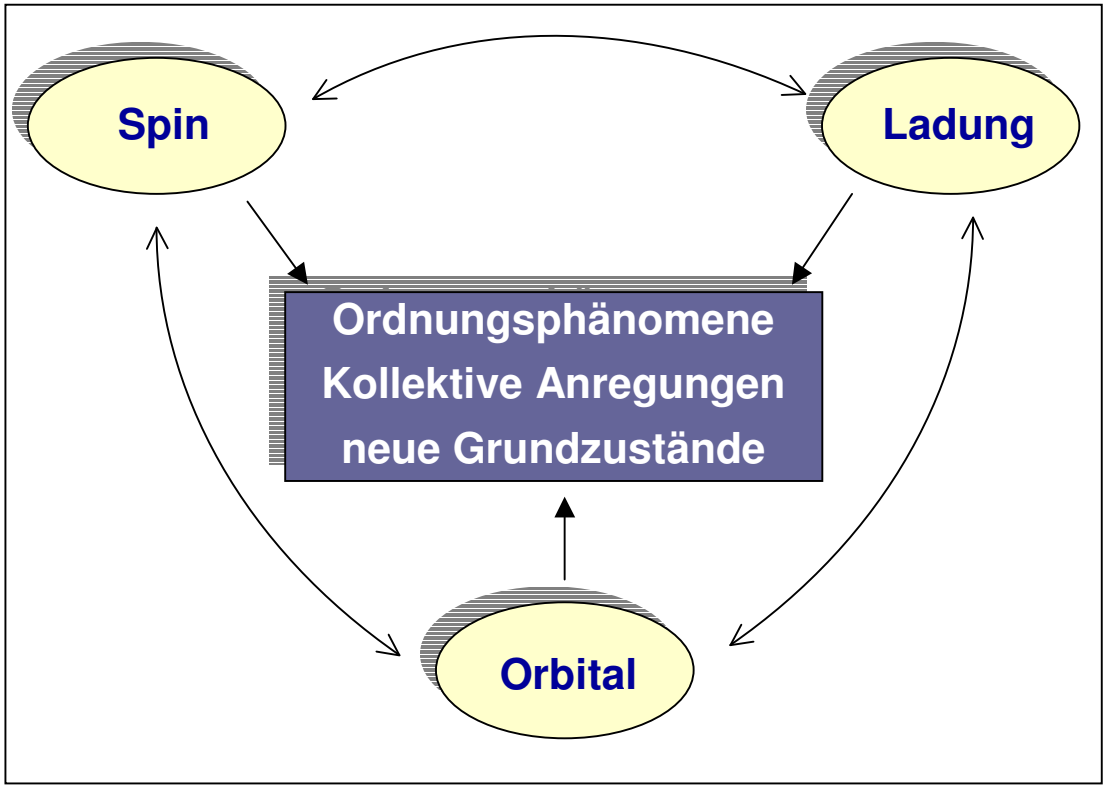
Toleranzfaktor: $$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{R-O}}{d_{Ni-O}}$$

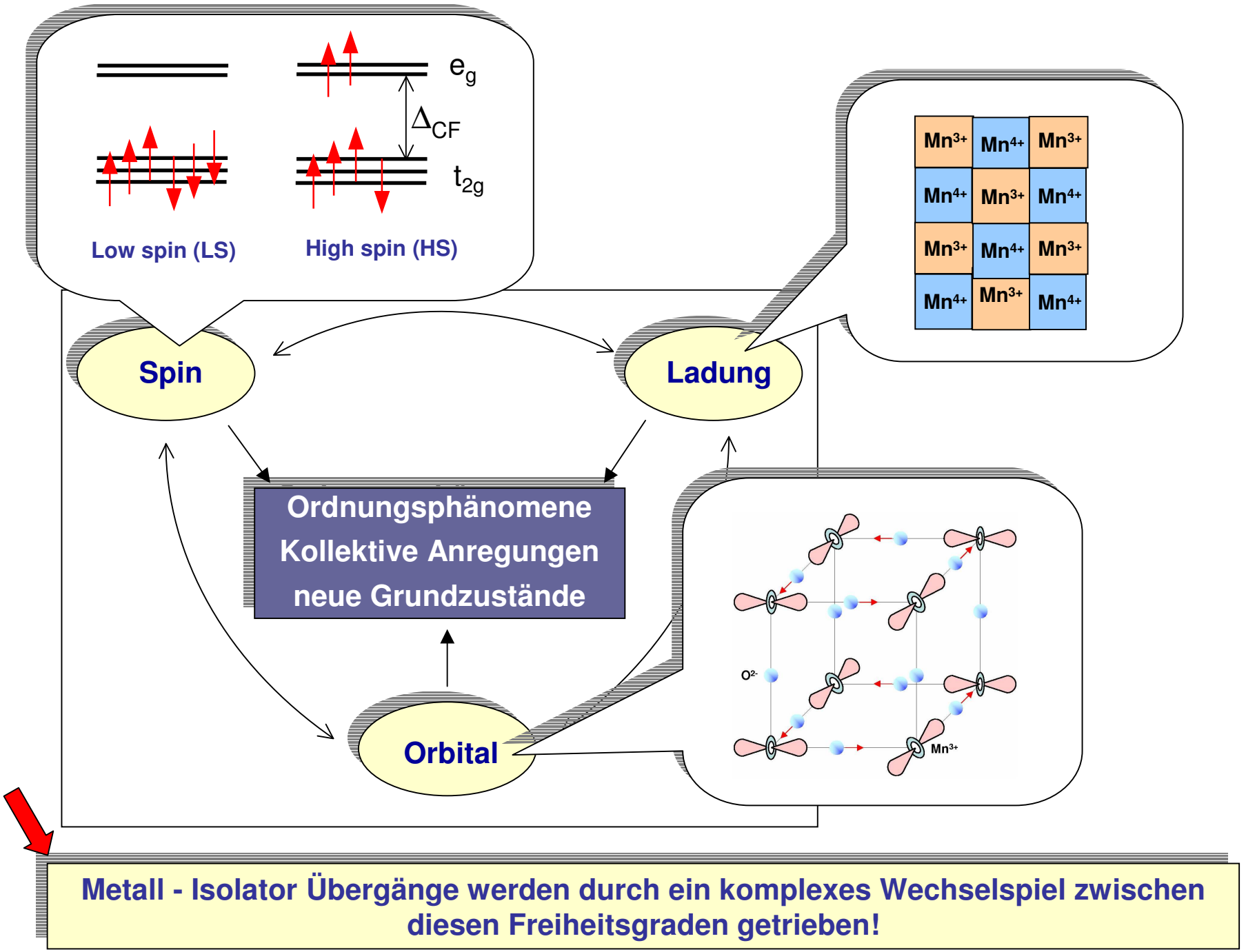
Phasendiagramm für Manganate

H. Y. Hwang et al. *PRB* **52**, 15046 (1995)

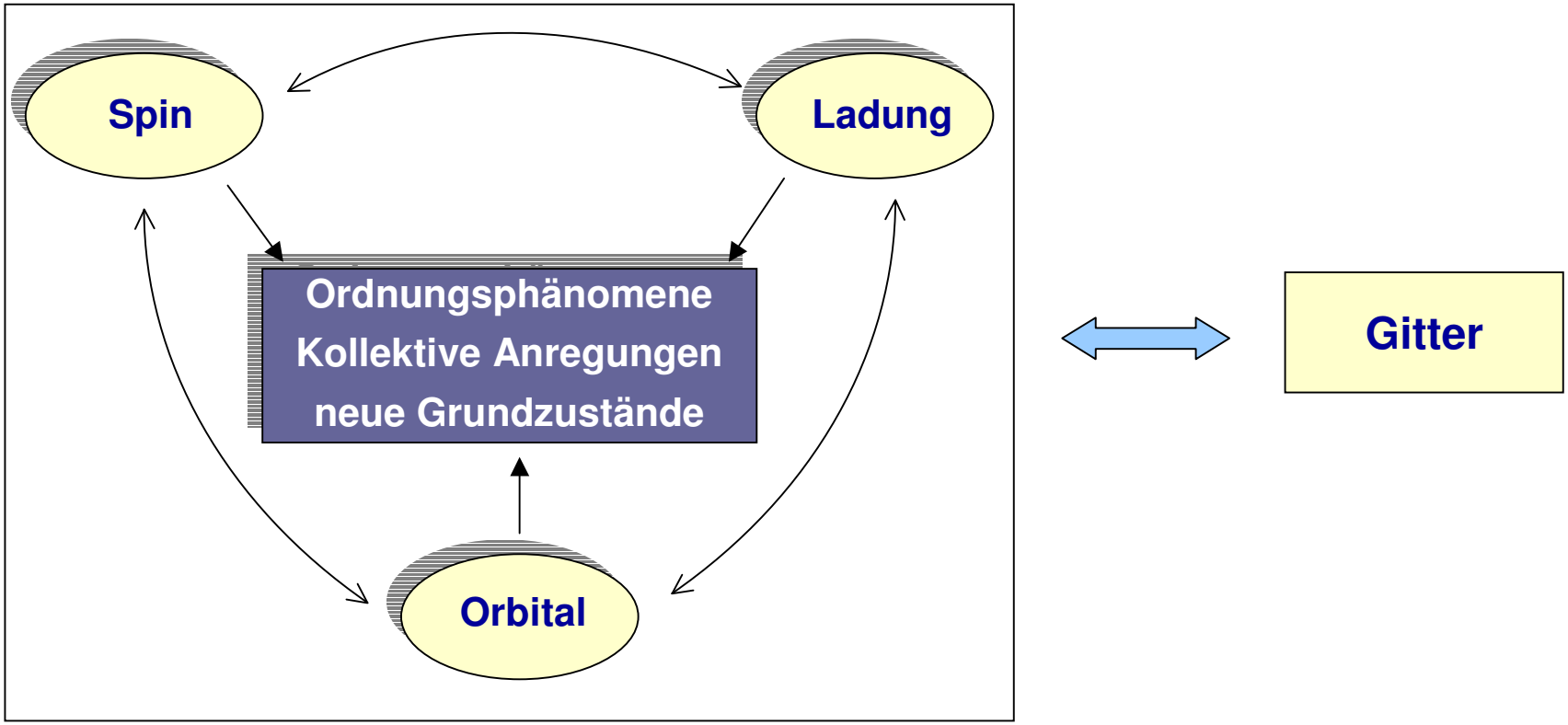


Korrelierte Oxide Spin-, Ladungs- und Orbitalfreiheitsgrade

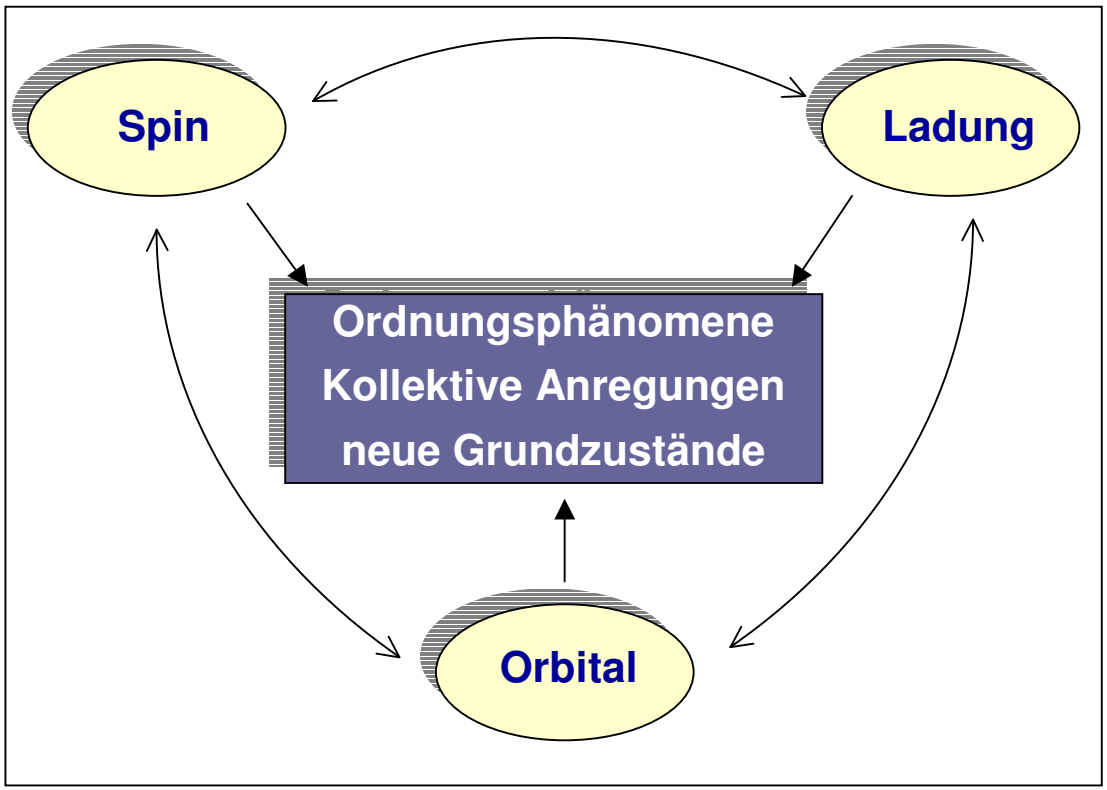


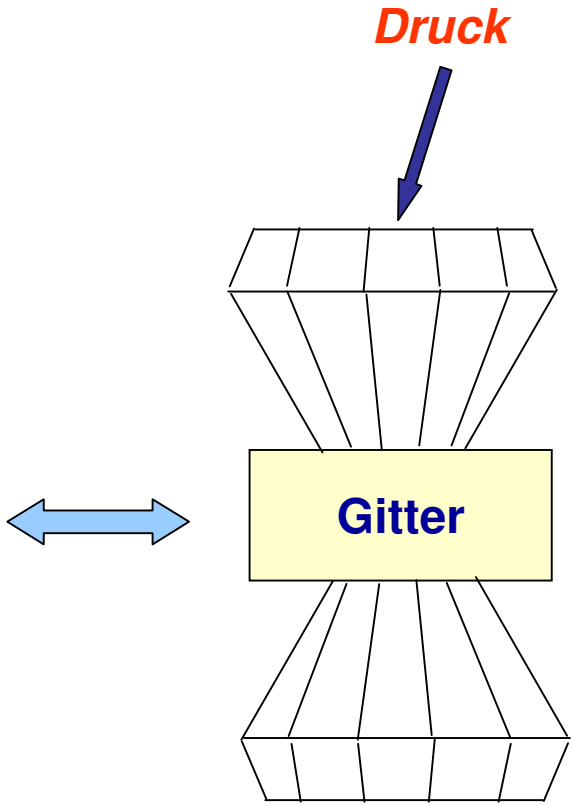

e_g
Δ_{CF}
t_{2g}
Low spin (LS)
High spin (HS)
Mn3+ Mn4+ Mn3+
Mn4+ Mn3+ Mn4+
Mn3+ Mn4+ Mn3+
Mn4+ Mn3+ Mn4+
Spin
Ladung
Ordnungsphänomene
Kollektive Anregungen
neue Grundzustände
Orbital
O2-
Mn3+
Metall - Isolator Übergänge werden durch ein komplexes Wechselspiel zwischen diesen Freiheitsgraden getrieben!

Spin-, Ladungs- und Orbitalfreiheitsgrade über das Gitter miteinander verknüpft



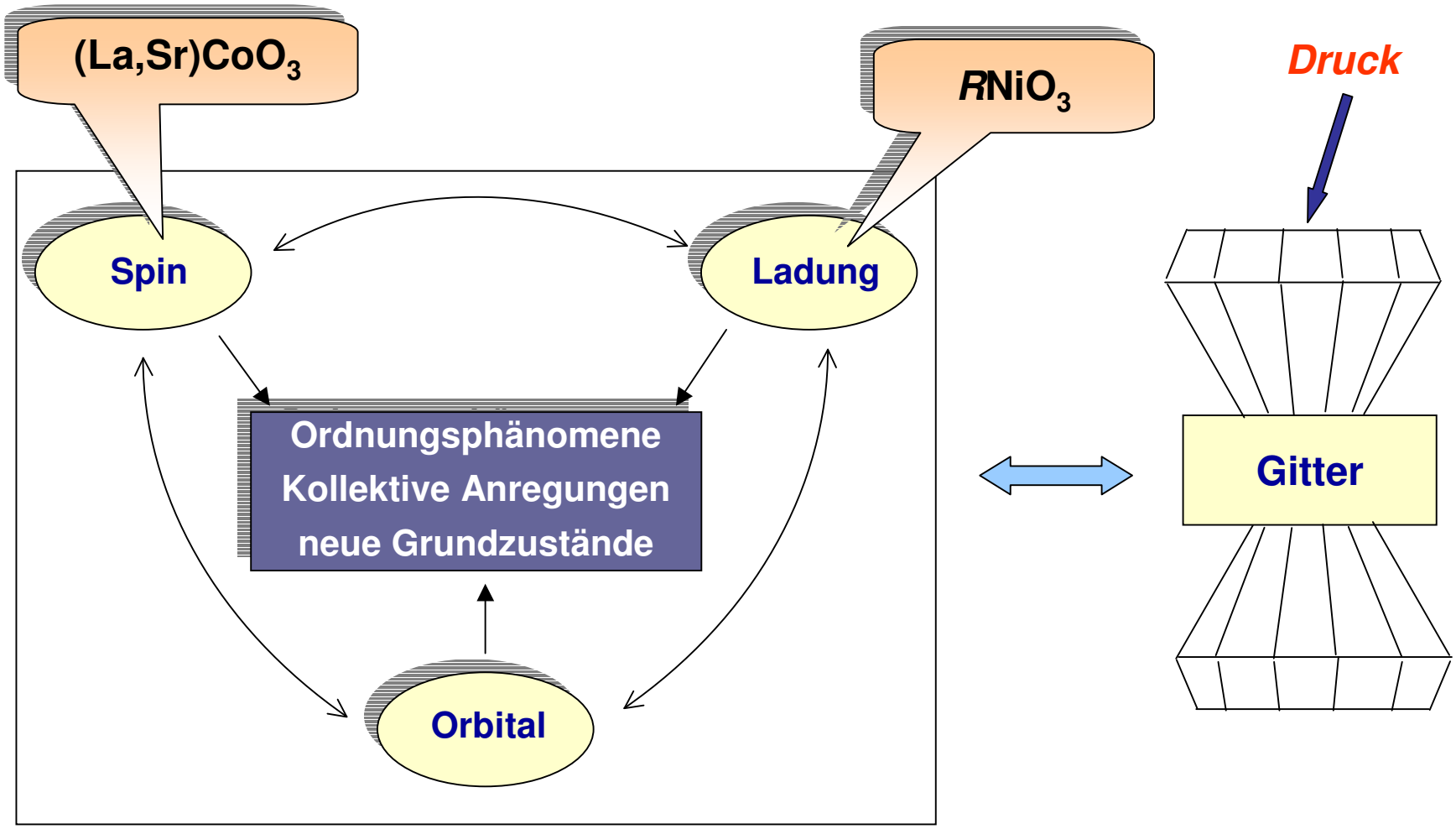
Äußerer Druck beeinflusst das Zusammenspiel dieser drei Freiheitsgrade





ermöglicht Untersuchung der Ursachen des Metall-Isolator Übergangs

Ausgewählte Systeme



Untersuchung der Ursachen des Metall-Isolator Übergangs

$RNiO_3$

Mott - Isolator mit Ladungsfreiheitsgrad

(R= La Lu)

RNiO$_3$ Perovskit (R = seltene Erden 3+ Ion: La Lu)

Grundlegende Eigenschaften:

- **Ni^{3+}:** t_{2g}^6 e_g^1, low spin (S = ½) Zustand
  JT-aktiv, aber keine JT Verzerrung
  Orbital entartetes System

- alle seltene Erden ($R \neq$ La) sind Isolatoren mit sehr kleinen Energielücken (Δ ~ 100 meV).

$\Rightarrow$ Der Metall-Isolator Übergang kann durch die Größe der R^{3+}-Ionen (chemischer Druck) oder die Temperatur beeinflusst werden.

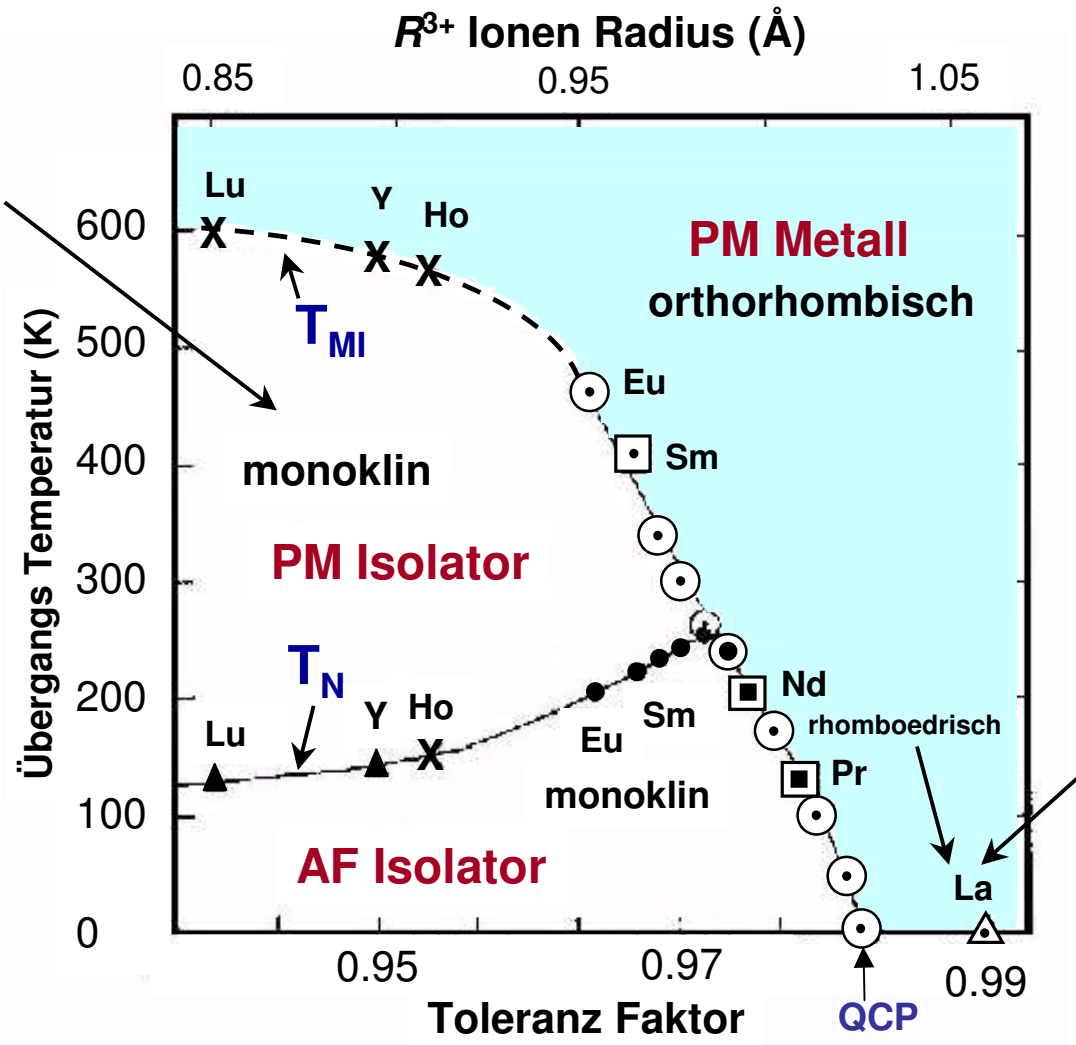
- isolierender Grundzustand ist ladungsgeordnet

- Grundzustand ($R \neq$ La): **antiferromagnetischer Isolator**

$RNiO_3$ Phasendiagramm

Curie-Weiss paramagnetischer Isolator

Ladungsordnung:
$2Ni^{3+} \quad Ni^{3+\delta} + Ni^{3-\delta}$
$(\delta \approx 0.35)$

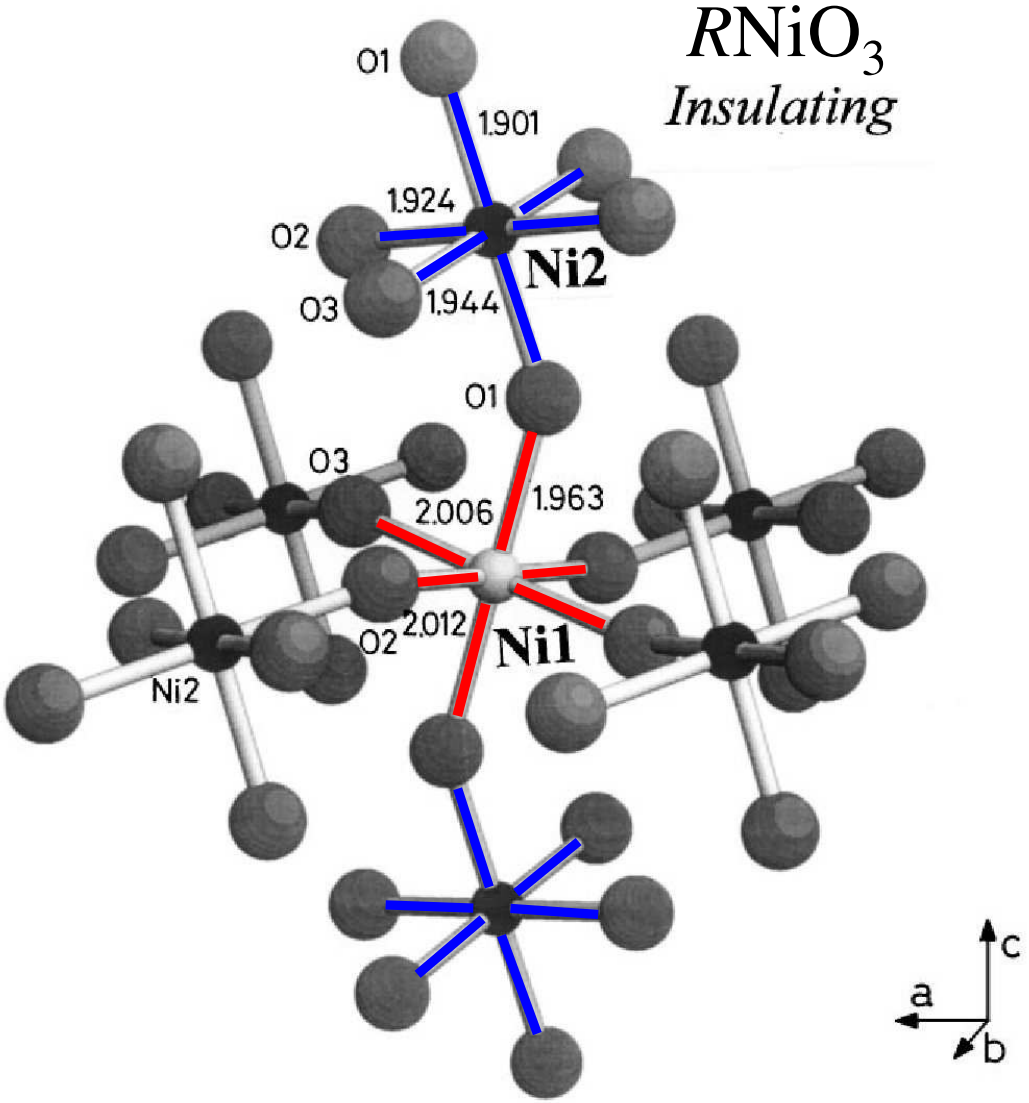


Pauli paramagnetisches Metall

Temperaturinduzierter Isolator - Metall Übergang Verbunden mit:

- **Struktureller Phasenübergang / Ladungsordnung**
- **Crossover vom isolierend-mangetischen zum metallisch-unmagnetischen Zustand!**

Struktur der RNiO$_3$



Untersuchte Systeme für Hochdruckmessungen

$SmNiO_3$ und $LuNiO_3$

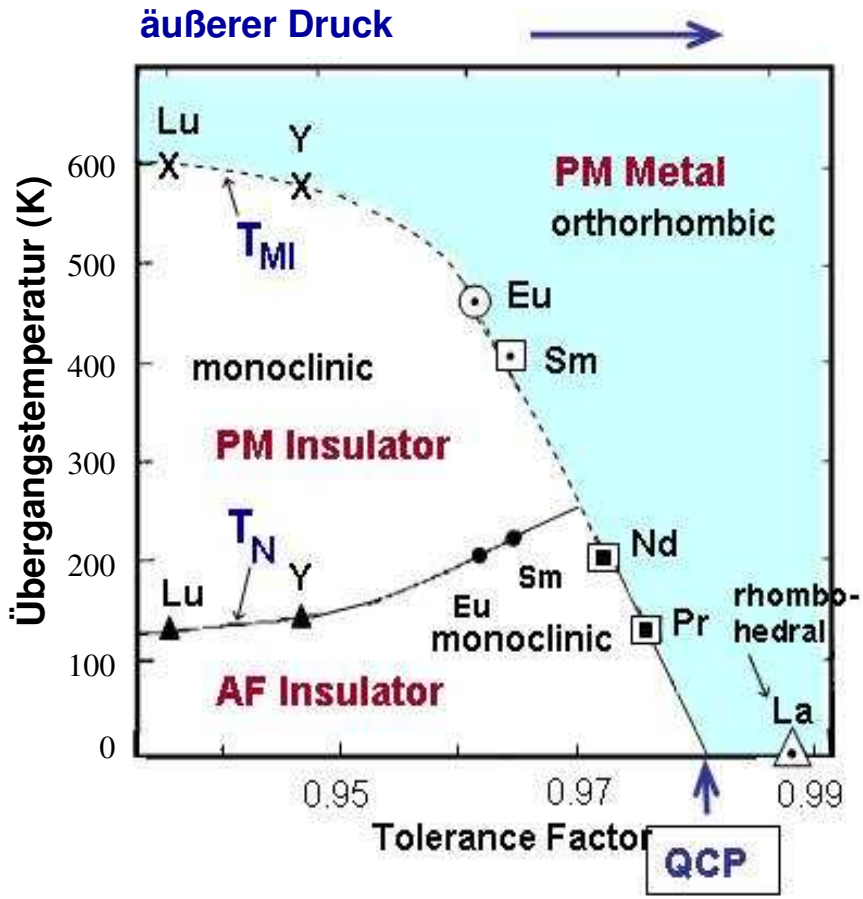
Erwartung:

Druckinduzierter Isolator - Metall Übergang

Fragen: **- Strukturänderung?**

- Crossover magnetischer Isolator - unmagnetisches Metall?

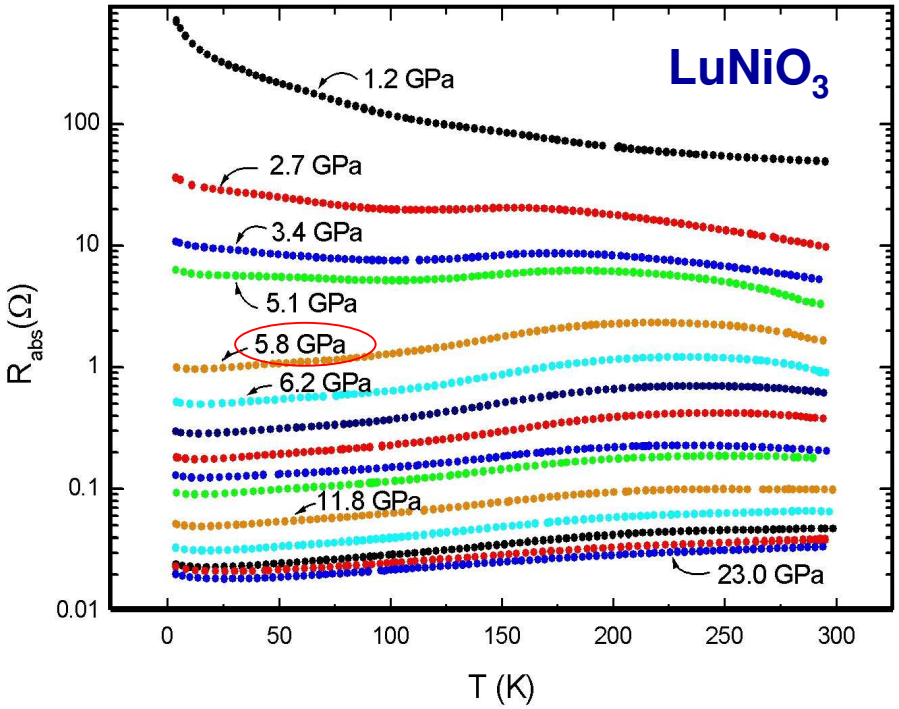
⇒ Natur des metallischen Zustands?



Ergebnis: Druckinduzierter Isolator-Metall Übergang

Elektrischer Widerstand: (in einer Diamond Anvil Cell (DAC) gemessen)

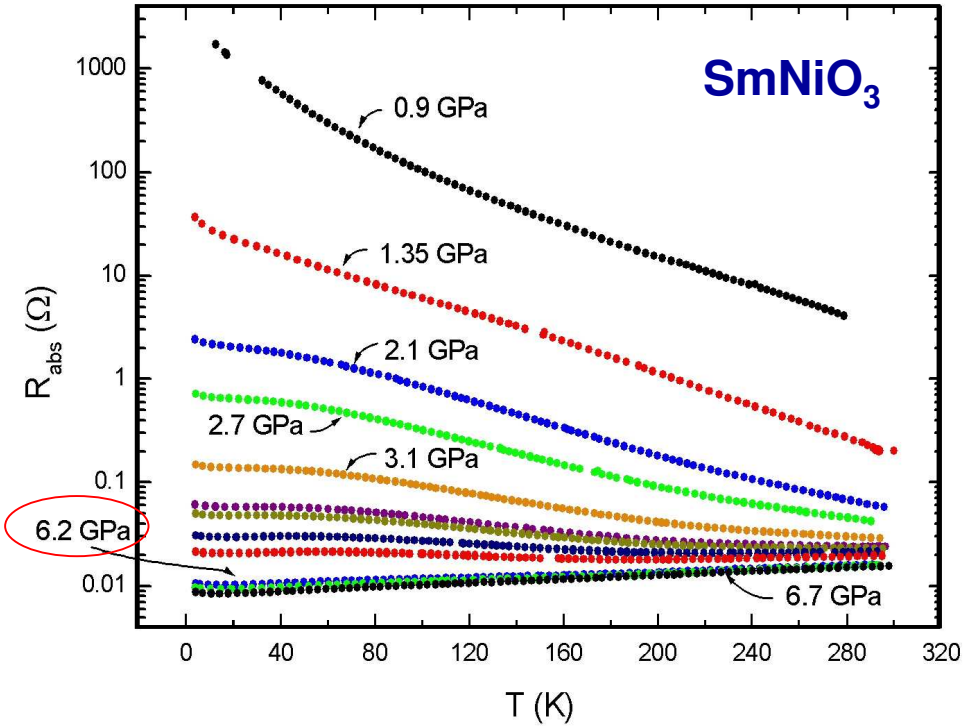
R. Lengsdorf et al. (2005)



Isolator - Metall Übergang bei tiefen Temperaturen

$p > 6$ GPa

R. Lengsdorf et al. (2005)



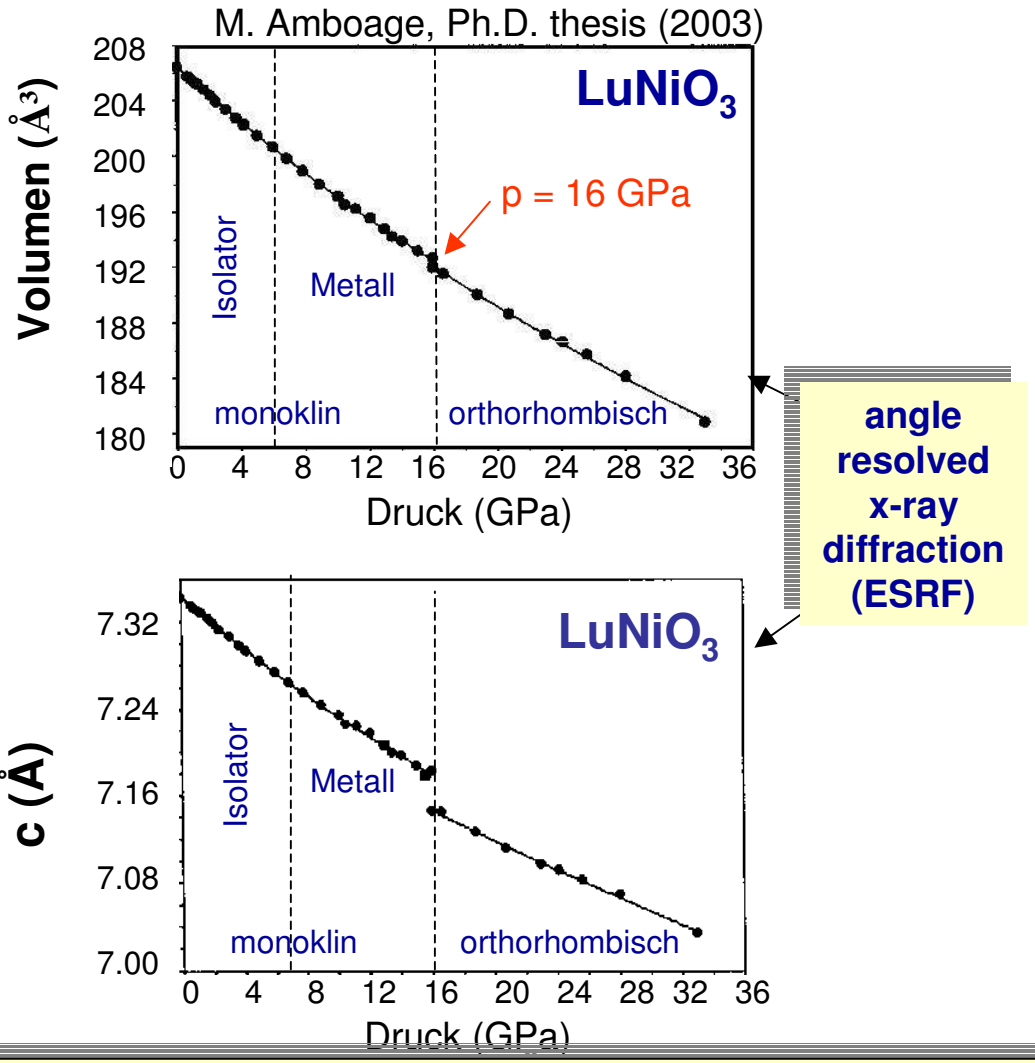
Isolator - Metall Übergang bei

$p \geq 6{,}2$ GPa

Stabilität der Struktur: - keine Strukturänderung beim Metall-Isolator Übergang

- keine Strukturanomalie!

- Strukturänderung von Monoklin Orthorhombisch bei 16 GPa

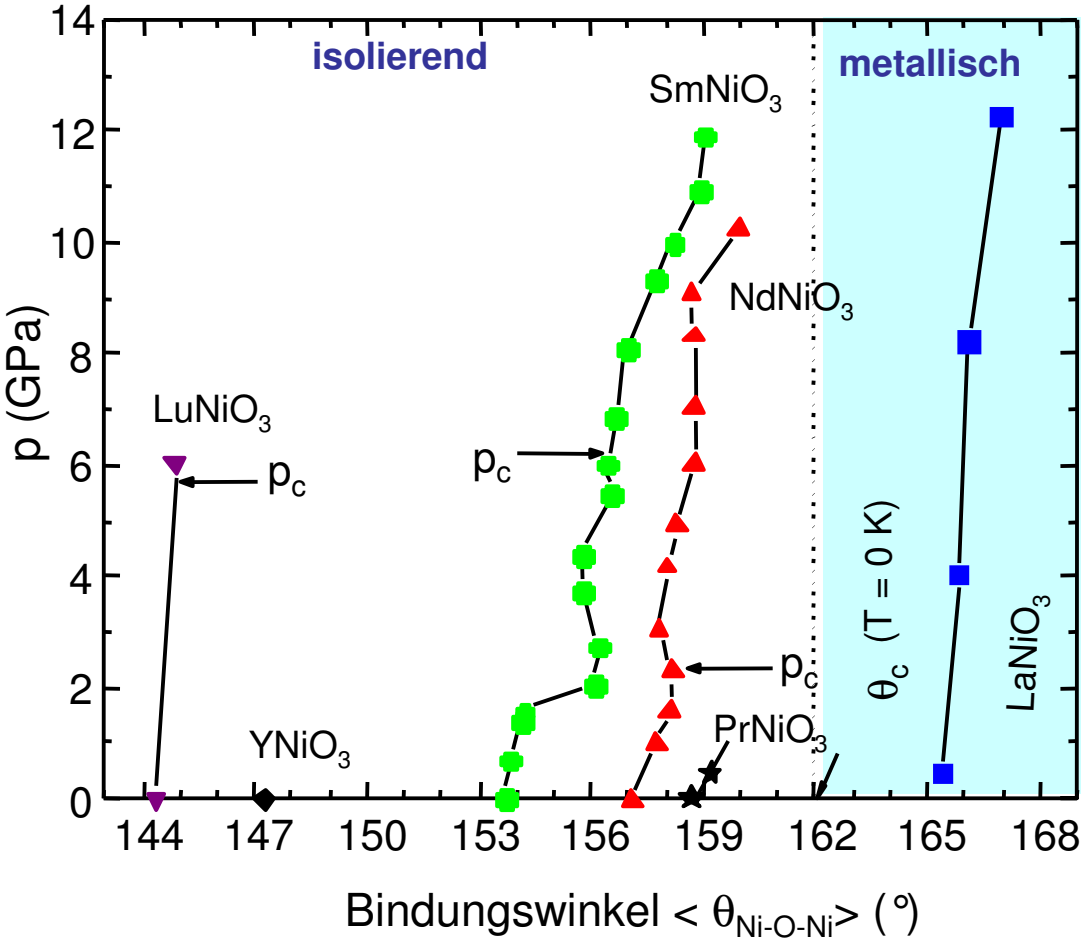


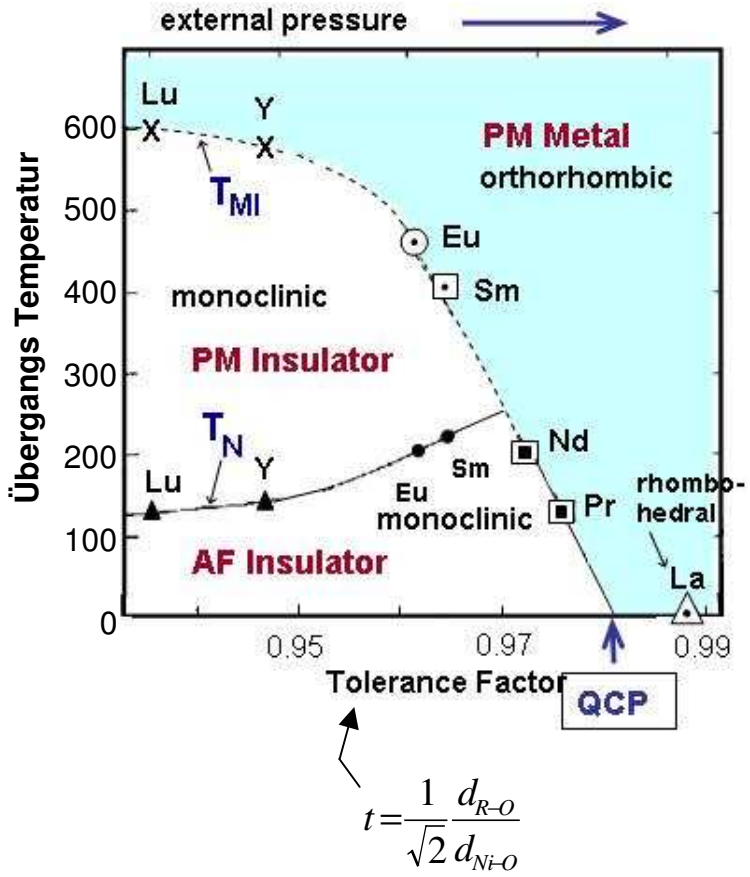
angle resolved x-ray diffraction (ESRF)

⇨ Druckinduzierter Isolator - Metall Übergang nicht verknüpft mit einem strukturellen Phasenübergang!

Druckabhängigkeit der RNiO$_3$ Bindungswinkel

R. Lengsdorf et al. (2006)

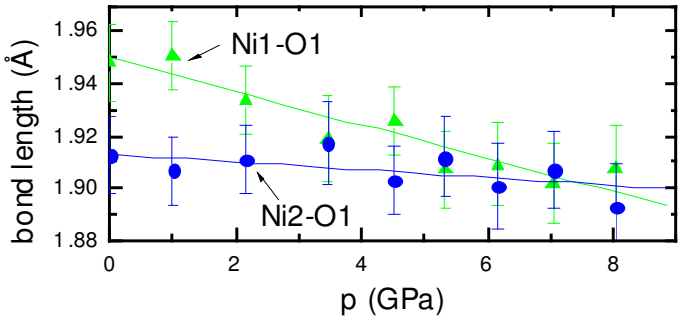


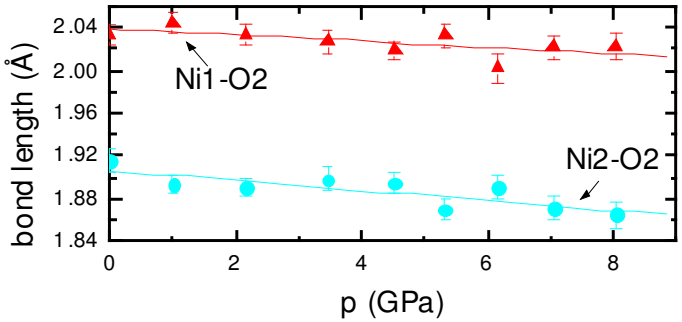


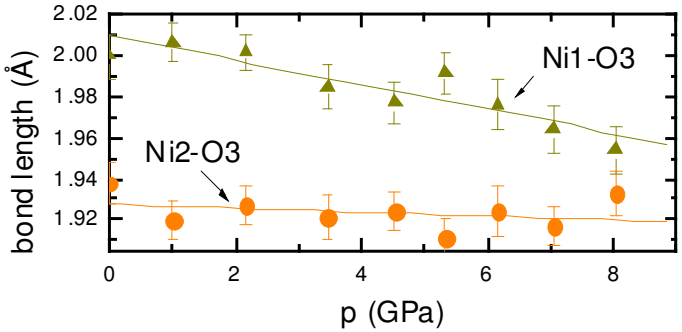
θ für kleine RNiO$_3$ entfernt von θ$_{critical}$ Bindungswinkeländerung verursacht nicht den Isolator - Metall Übergang

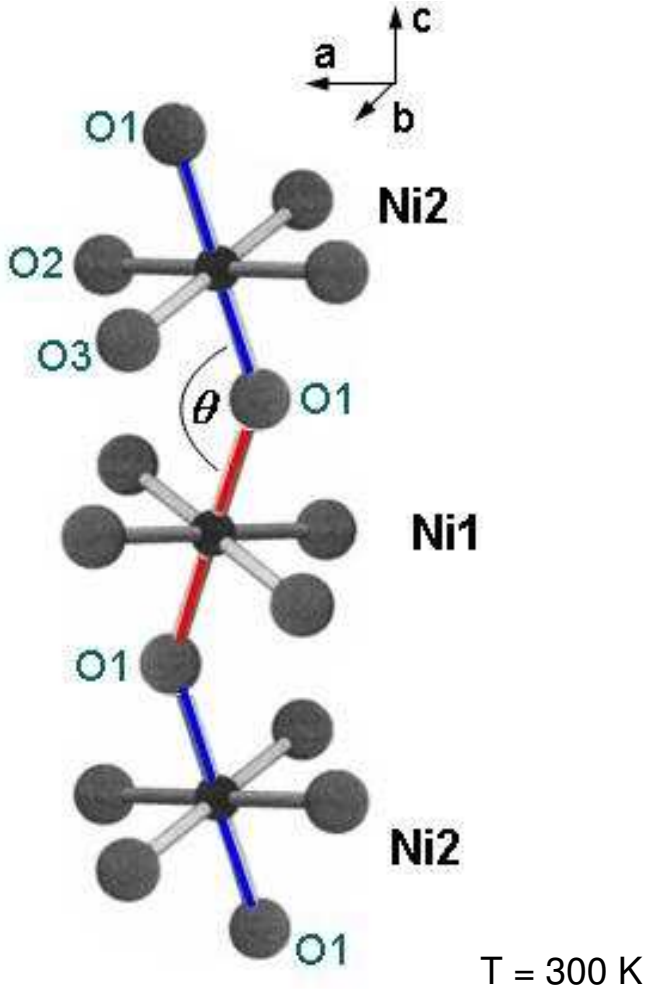
Bindungslänge

hoch auflösende Pulver Neutronen Diffraktionsmessungen an $LuNiO_3$ von ISIS (Oxford)









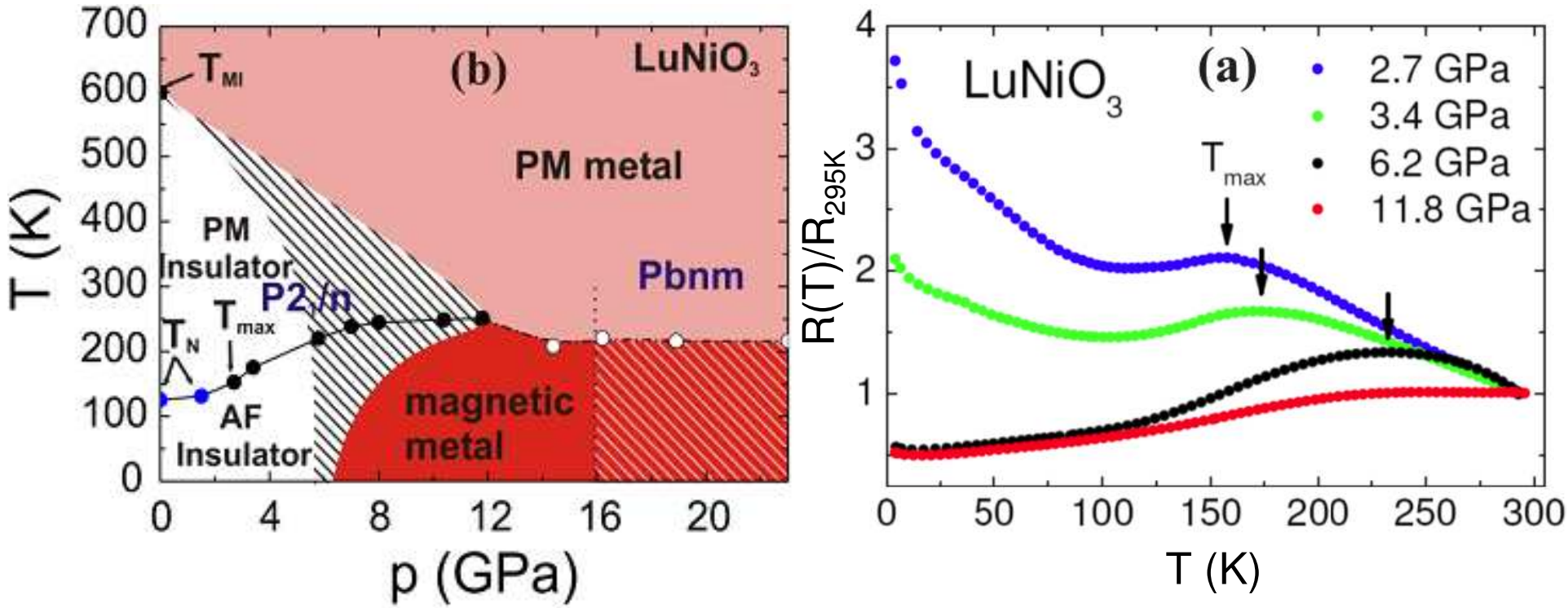
T = 300 K

I.I. Mazin, et al., PRL (2007)

Die Bindungslänge der (Ni1O6)- und (Ni2O6)- Oktaeder ändern sich unterschiedlich
monoklinische Symmetrie bleibt erhalten

Vorschlag für das Phasendiagramm von $LuNiO_3$

I.I. Mazin, et al., PRL (2007)



Das System bleibt ladungsgeordnet im metallisch-magnetischem Zustand
→ neuer Zwischenzustand?

Theoretische Berechnungen

Beschreibung mit LDA besser als mit LDA+U
$\rightarrow$ schwache Korrelation!

Lückengröße und die Druckabhängigkeit stimmt mit den Experimenten überein!

Zusammenfassung für RNiO$_3$

Theorie und Experiment → physikalisches Bild:

RNiO$_3$ sind keine „richtigen“ Mott Isolatoren, sondern eher in einem Crossover Regime nah der itineranten Seite → Band Isolatoren (große Bandbreite)!

Konsequenzen:

1. **Aufhebung der Orbitalen Entartung durch Ladungsordnung ist günstiger als JT Verzerrung**
2. **unter Druck, wird diese Bandlücke kleiner und die Ladungsordnung ändert sich nicht wesentlich, so bleibt das System ladungsgeordnet im metallischen Zustand**

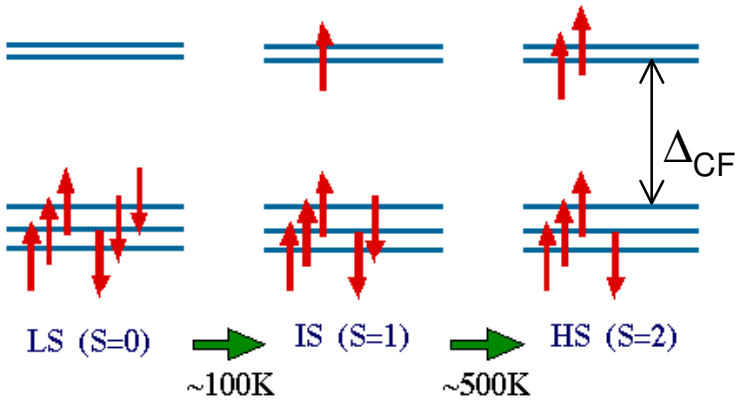
$La_{1-x}Sr_xCoO_3$

$\Rightarrow$ Übergangsmetalloxid (Perovskit Struktur)
mit Spinfreiheitsgrad

$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ rhomboedrisch verzerrte Perovskit Struktur

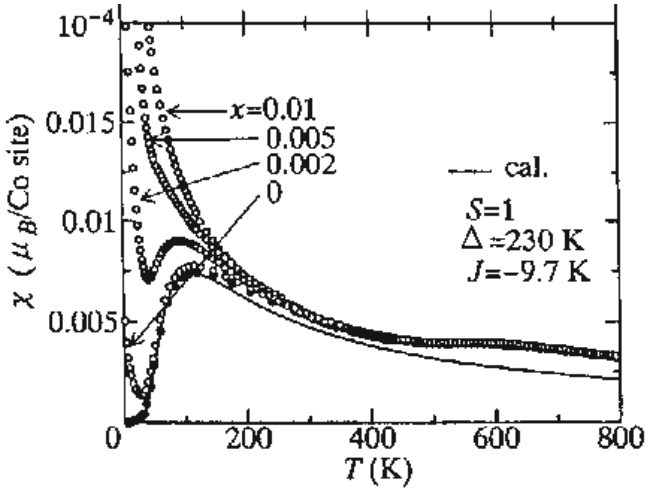
$LaCoO_3$: (undotiert)

- Co^{3+}, $3d^6$, Low-Spin (LS) Zustand ($S = 0$)
- Grundzustand: unmagnetisch, isolierend
- Spinzustand - temperaturabhängig (T ~ 100K)
- Temperaturabhängiger Isolator-Metall Übergang (T ~ 500K)



$La_{1-x}Sr_xCoO_3$: (dotiert)

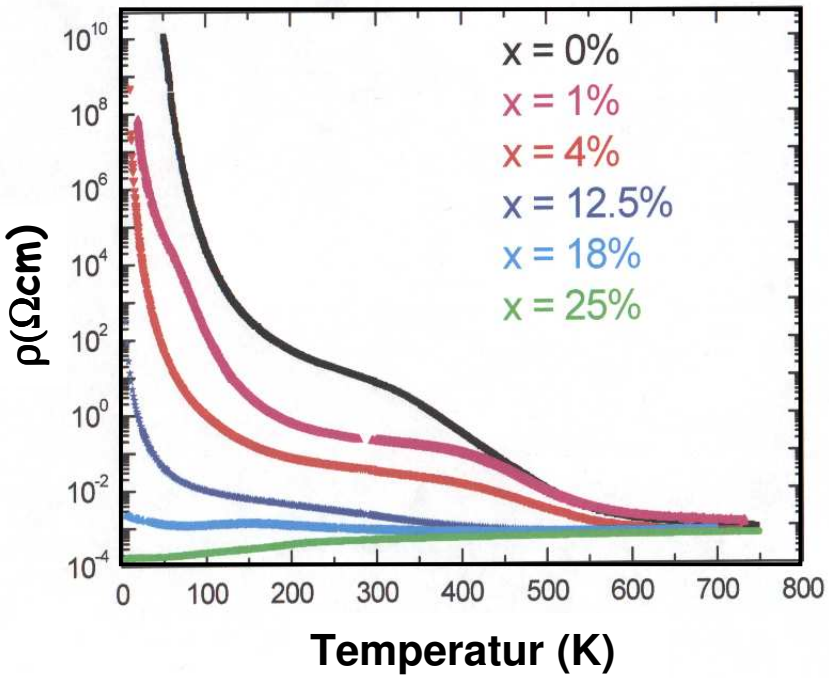
- $Co^{3+} \rightarrow Co^{4+}$ ($3d^5$) erhöht die Ladung durch Sr^{2+} (Loch-) Dotierung
- Grundzustand: LS-Zustand ist unterdrückt: unmagnetisch → spin glass → $x \geq 0{,}18$ ferromagnetisch
- Isolator-Metall Übergang bei $x \geq 0{,}18$
- rhomboedrische Verzerrung wächst mit x → Kubisch bei x ~ 0,50



Elektrische und magnetische Eigenschaften von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

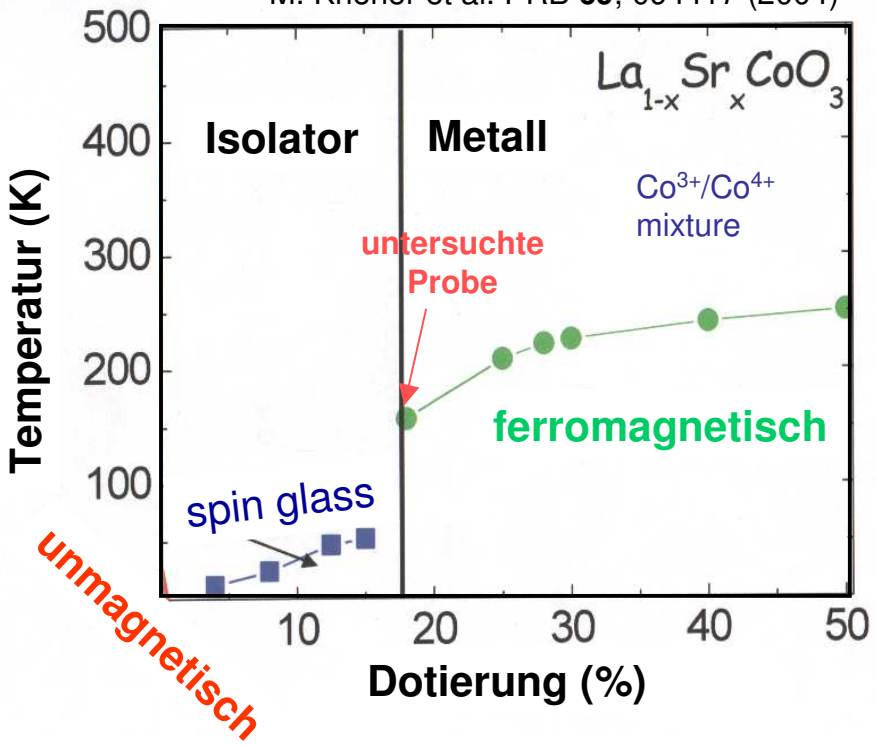
elektrischer Widerstand

Ch. Zobel et al. PRB **66,** 020402 (2002)



Phasendiagramm

M. Kriener et al. PRB **69**, 094417 (2004)



⇒ **Isolator-Metall Übergang bei x ≥ 0,18**

⇒ **Ferromagnetische Ordnung beginnt bei x ≥ 0,18**

Offene Fragen

Wie und in welchem Maße beeinflusst der Spinfreiheitsgrad den Isolator - Metall Übergang?

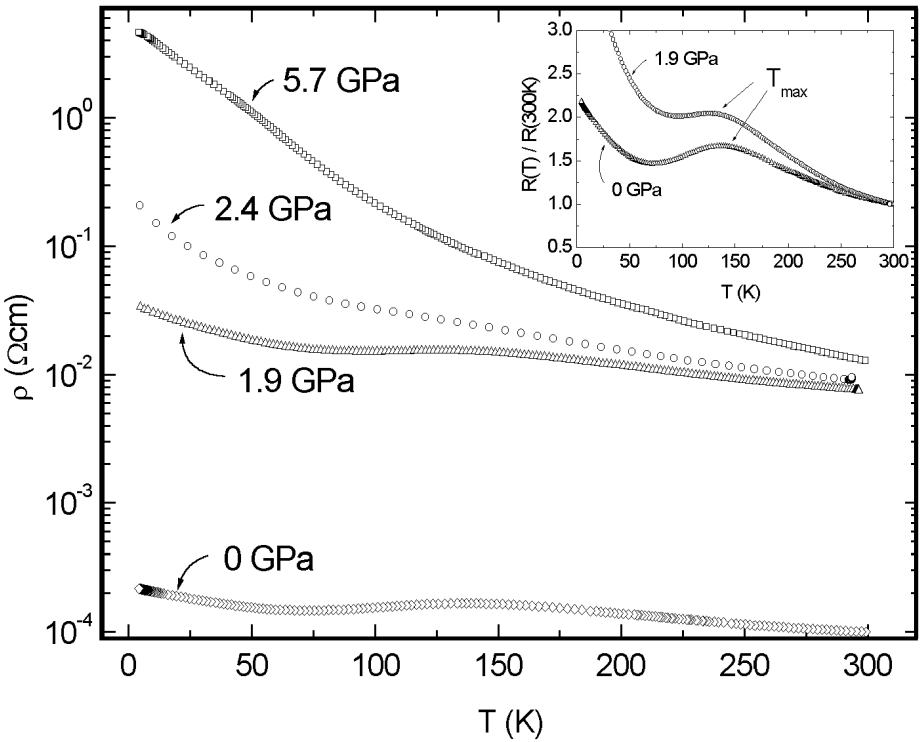
besseres Verständnis von Zusammenhang zwischen dem Isolator-Metall Übergang und dem Beginn der ferromagnetischen Ordnung

Experimente: Einkristall $La_{0,82}Sr_{0,18}CoO_3$ nahe an der Isolator - Metall Grenze:

- elektrischer Widerstand
- Magnetisierung
- Röntgen Emissions Spektroskopie

Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $La_{0,82}Sr_{0,18}CoO_3$

elektrischer Transport ρ(T,p):

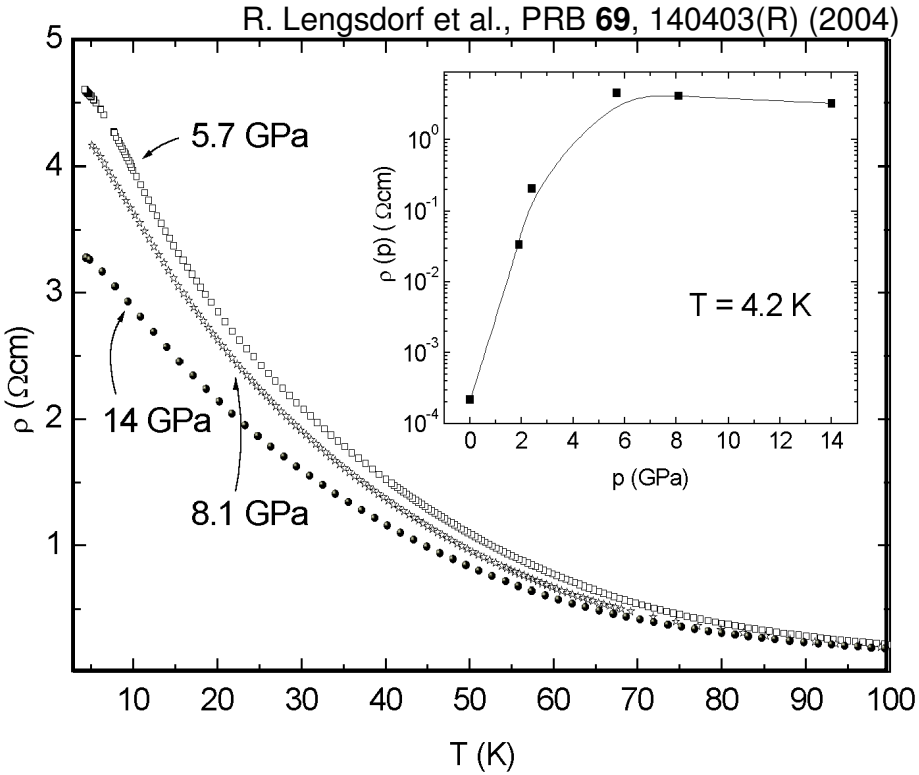


0 ≤ p ≤ 5,7 GPa

⇒ Elektrischer Widerstand nimmt um circa 4 Größenordnungen zu

⇒ starke Reduzierung der Elektronenbeweglichkeit

R. Lengsdorf et al., PRB **69**, 140403(R) (2004)



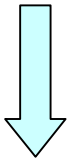
5,7 ≤ p ≤ 14 GPa

⇒ kein weiterer Zuwachs des elektrischen Widerstands

⇒ ρ(T,p) nimmt sogar um 30% ab

⇒ Unterschiedliches Verhalten bei niedrigeren Drücken

Wie kann man so ein unterschiedliches Verhalten zu den bekannten 3d - korrelierten Systemen verstehen?

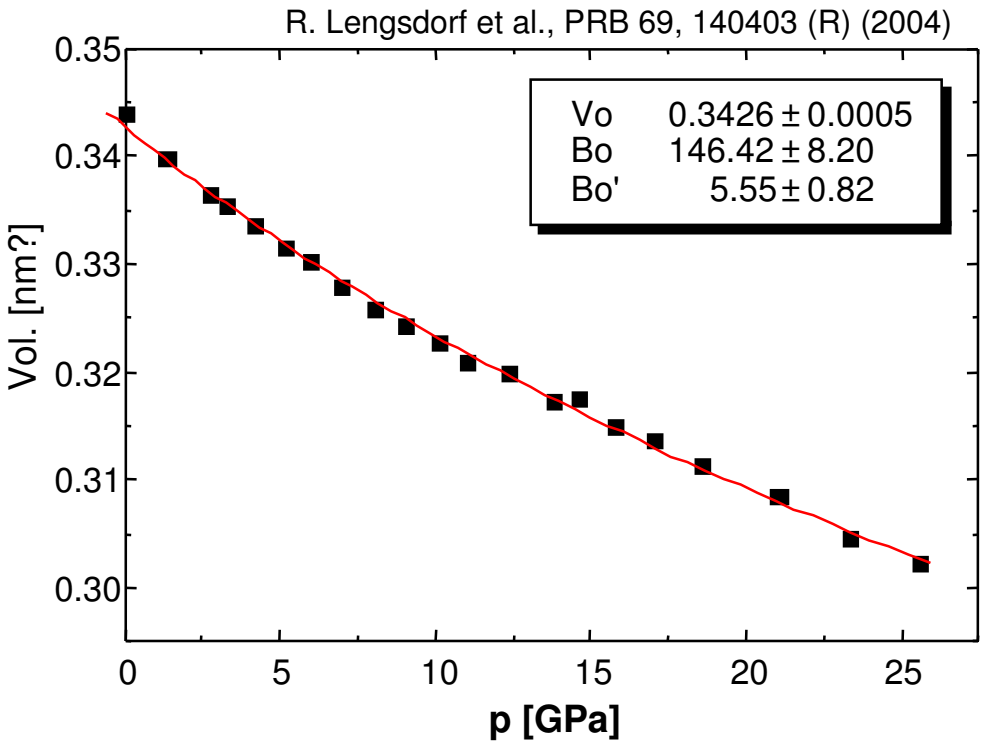


Unterdrückung der Elektronenbeweglichkeit und Reduktion von T_C

- ungewöhnliche Änderung der Struktur? (lokale Struktur?)
- Änderung des Co^{3+} Spinzustands?

(1) Strukturänderungen durch Druck

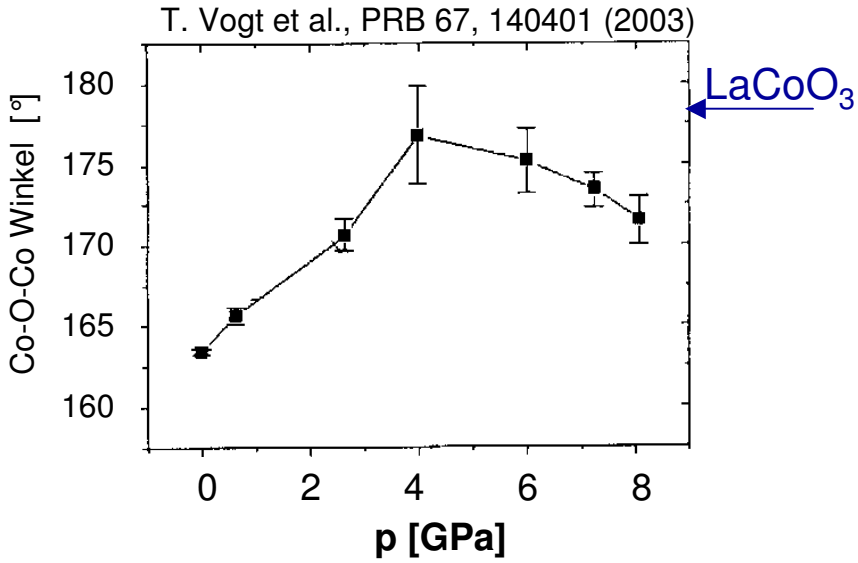
Volumenänderung von $La_{0,82}Sr_{0,18}CoO_3$ als Funktion des Drucks



Struktur stabil bis zu 25 GPa

keine Strukturänderung!

Bindungswinkeländerung von $LaCoO_3$ als Funktion des Drucks



Eine starke Zunahme vom Co-O-Co Bindungswinkel erhöht normalerweise die Elektronenleitfähigkeit metallisches Verhalten

man findet genau das Gegenteil!

(2) Änderung des Co^{3+} Spinzustands

Druckinduzierter IS LS Übergang!

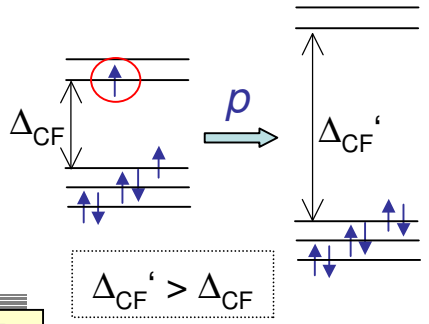
Basierend auf zwei experimentellen Tatsachen:

(a) Ionen Radius von LS Co^{3+} (0,545 Å) ist kleiner als der von HS/IS Co^{3+} (0,61Å)

(b) Kristallfeldaufspaltung (Δ_{CF}) von $LaCoO_3$ steigt mit Druckzunahme

IS - Co^{3+} (S = 1, t_{2g}^5 e_g^1) $\xrightarrow{p}$ LS - Co^{3+} (S = 0, t_{2g}^6 e_g^0)

magnetisch **unmagnetisch**

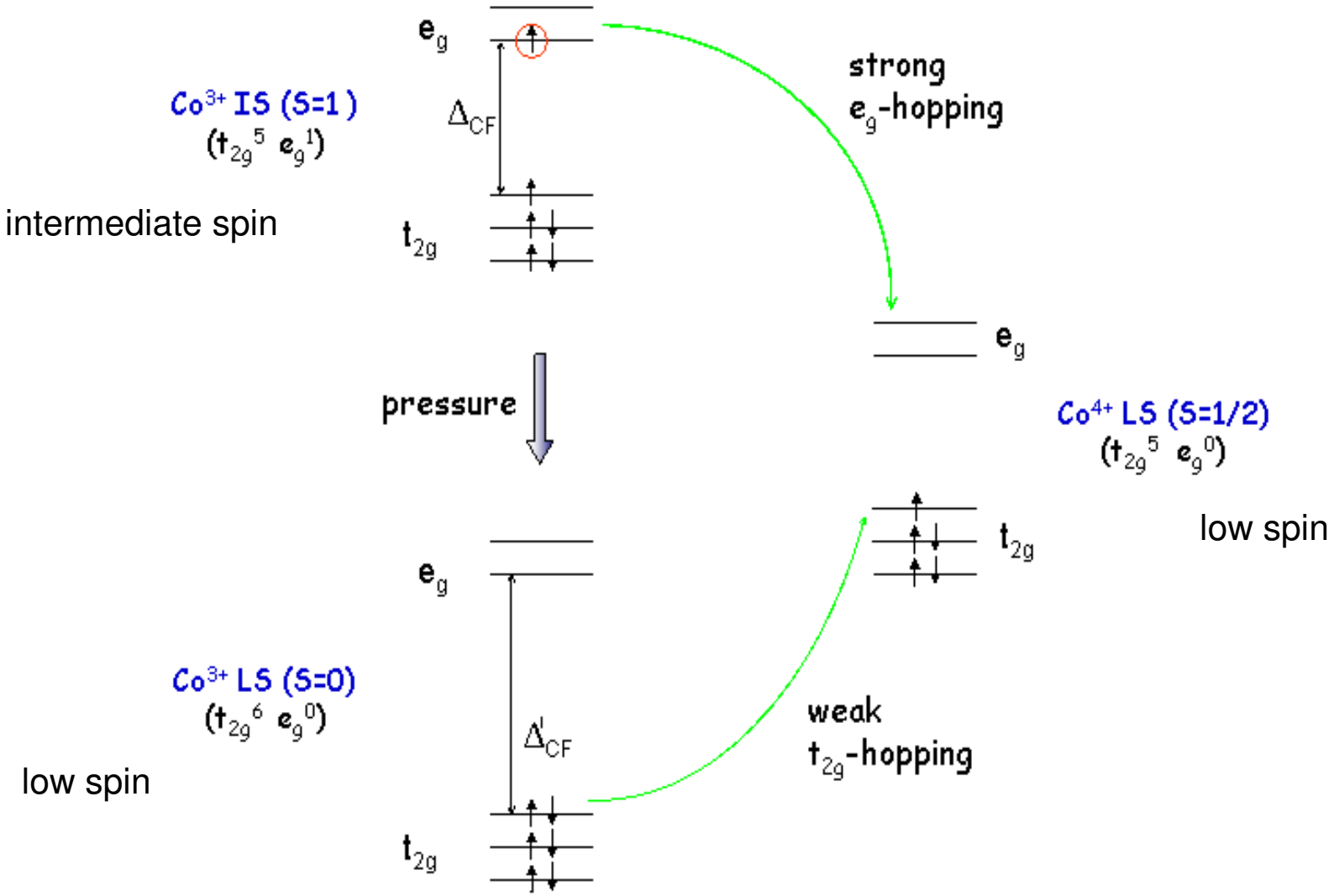


kontinuierliche Entvölkerung des IS Zustands durch Druck

Unterdrückt Elektronen-Hopping und verringert T_C

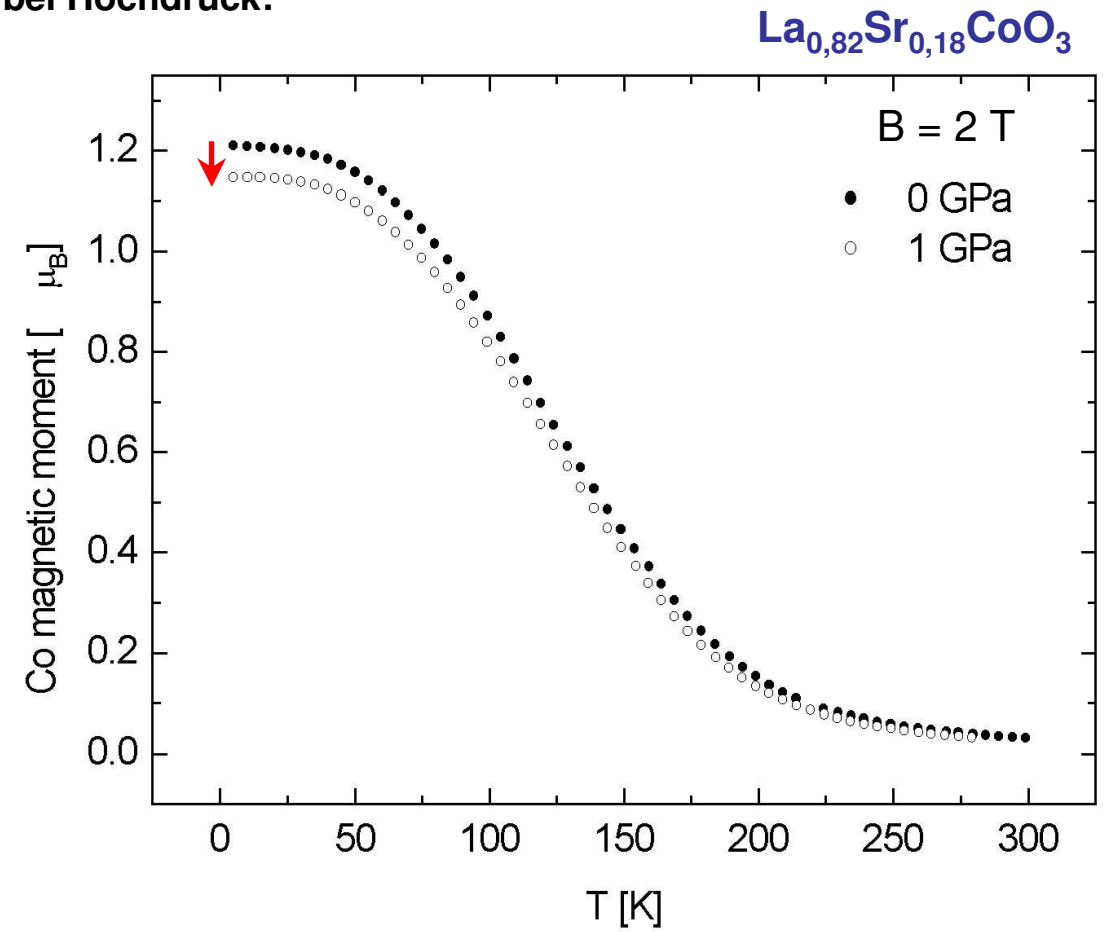
Abnahme von μ_{Co} mit Druckzunahme wird erwartet!

Druckinduzierter IS LS Übergang Unterdrückung der Elektronenbeweglichkeit



Experimenteller Hinweis auf den HS/IS-LS Übergang

Magnetisierung bei Hochdruck:



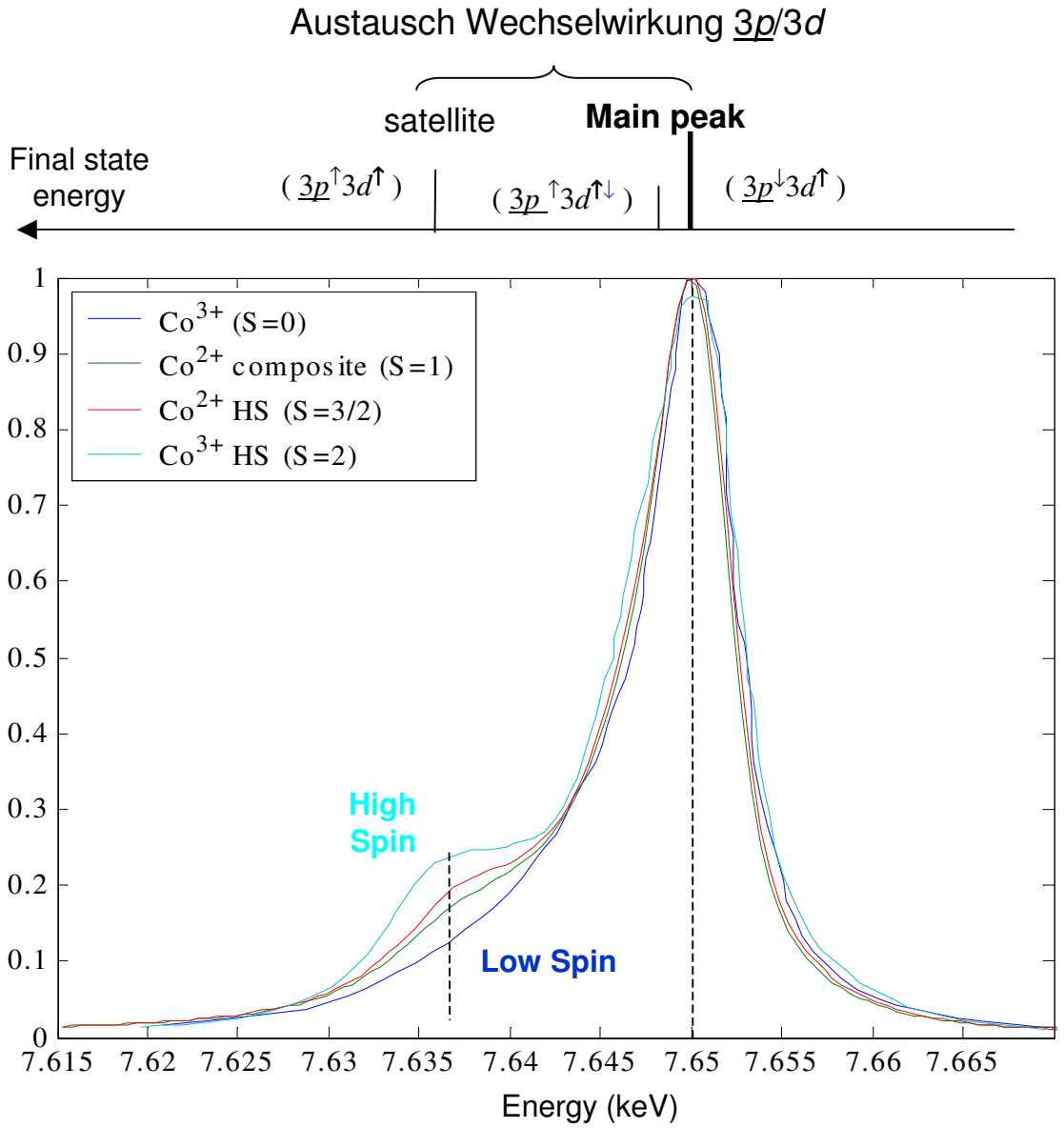
Vermindert μ_{Co} von 1,11(1) μ_B bei Raumdruck zu 1,05(1) μ_B bei 1 GPa,

bzw 5,4 % oder mindestens 30 % bei 5,7 GPa.

Mikroskopischer Hinweis für druckinduzierten HS/IS-LS Übergang

Röntgen Emissions Spektroskopie (XES) der K β Linie ESRF, ID16

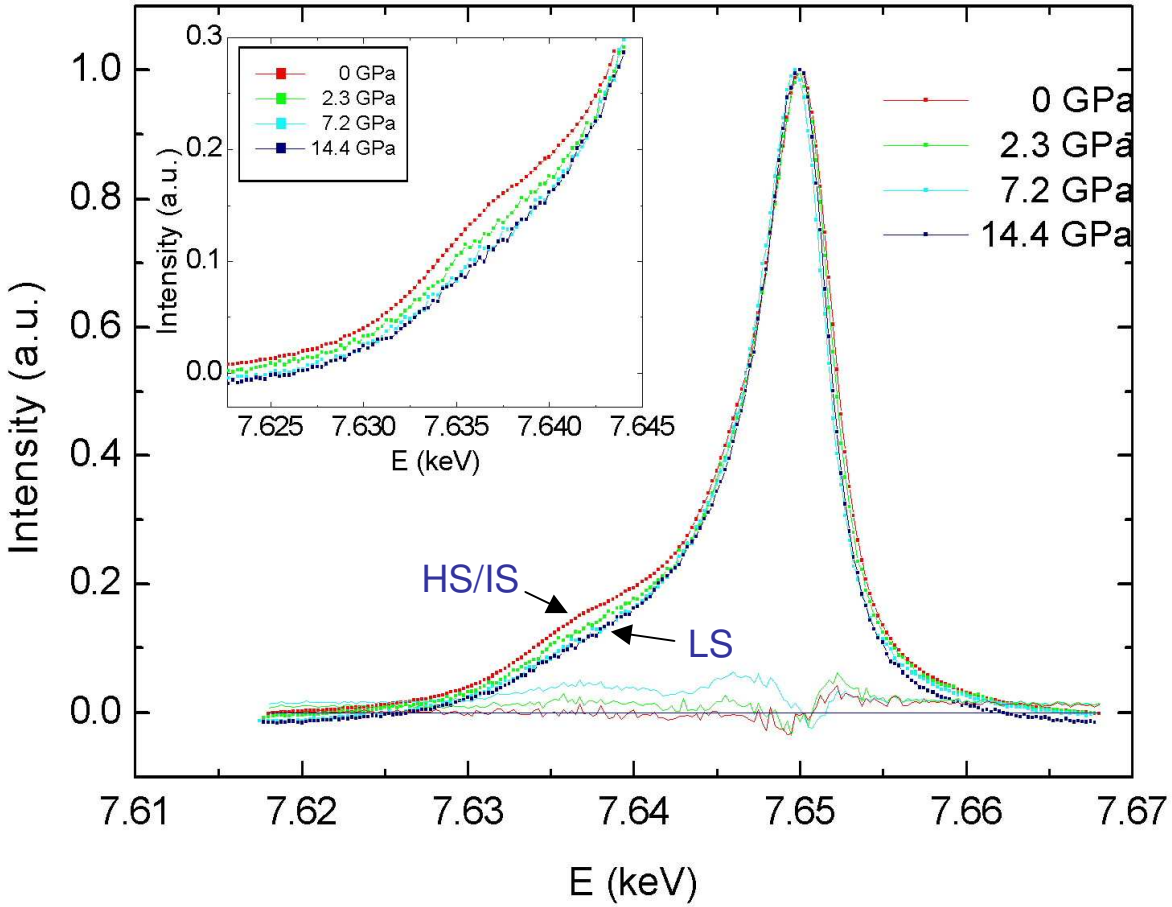
reagiert sehr sensitiv auf den Spinzustand eines Übergangmetalls!



Mikroskopischer Hinweis für druckinduzierten HS/IS-LS Übergang

Kβ Röntgen Emissions Spektroskopie von $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, x=18%, bei T=300K

R. Lengsdorf, et al., PRB (2007)

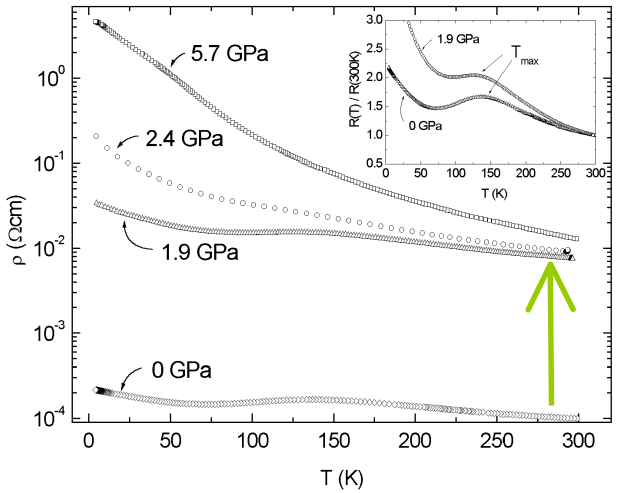


Unterdrückung des Nebenpeaks durch Druck

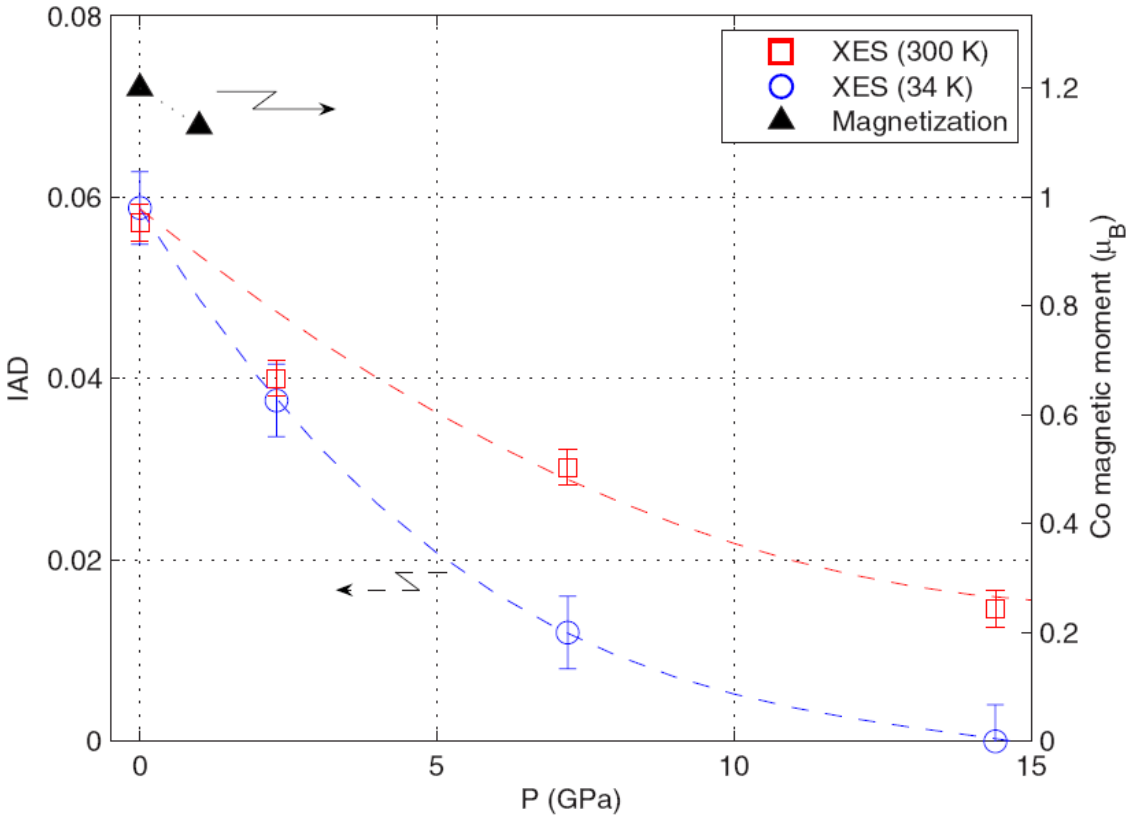
sukzessiver HS/IS LS Übergang

Mikroskopischer Hinweis für druckinduzierten HS/IS-LS Übergang

zu Erinnerung:



integrated absolute difference (IAD)



R. Lengsdorf, et al., PRB (2007)

sukzessiver Übergang von HS/IS zu LS Zustand mit zunehmendem Druck

Zusammenfassung $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

- **Entgegengesetzt** zu den Ergebnissen der Übergangsmetalloxide ($RNiO_3$), finden wir mit ansteigendem Druck einen drastischen **Anstieg** des elektrischen Widerstands und eine **Reduzierung** von T_C

Ursache: Druckinduzierte Spinzustandsänderung

- Experimenteller Hinweis: Magnetisierung μ_{Co} nimmt mit erhöhtem Druck ab

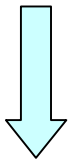
- Mikroskopischer Hinweis: Röntgen Emission Spektroskopie des IS/HS LS Übergangs

Druckinduzierter Metall - Isolator Übergang wird verursacht durch eine Änderung des Spinzustand der Co^{3+} Ionen

Zusammenfassung

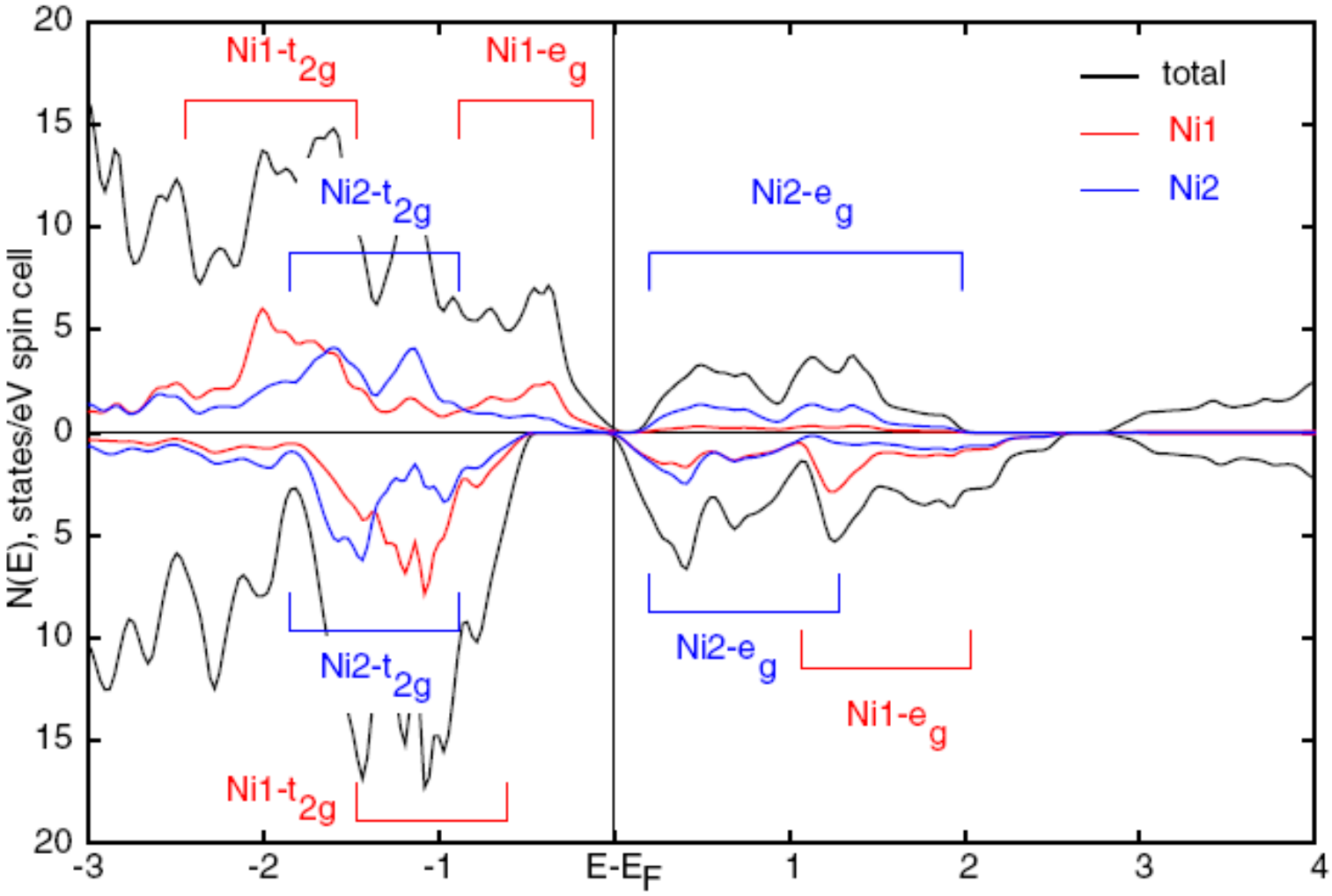
Druckuntersuchungen ermöglichen es:

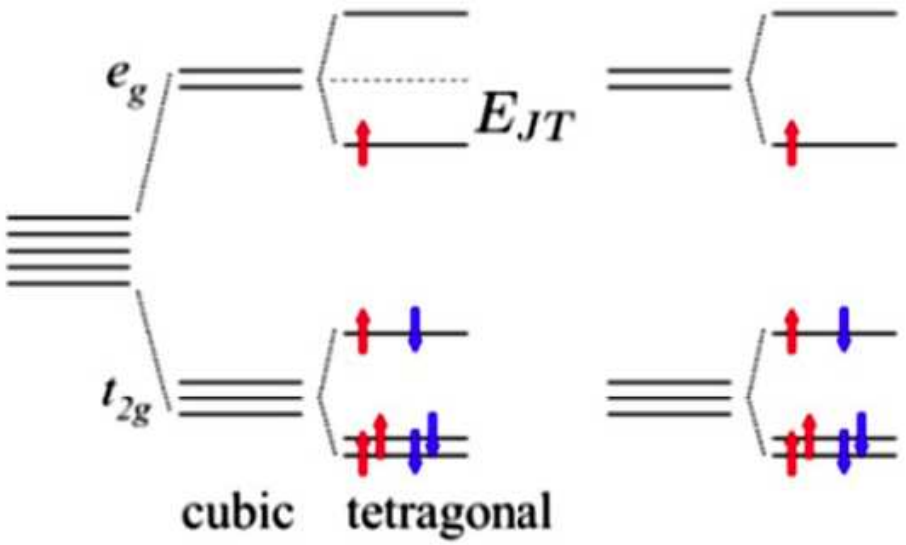
1) Informationen über den Phasenübergang zu erhalten
2) Die Mechanismen gezielt zu beeinflussen



Völlig unterschiedliche Ursachen bei (La,Sr)CoO_3 und *R*NiO_3 rufen den Metall - Isolator Übergang hervor

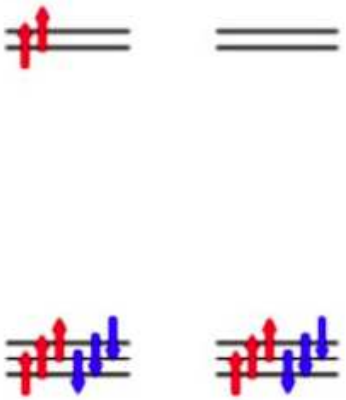
I.I. Mazin, et al., PRL (2007)





a) no CO, but JT

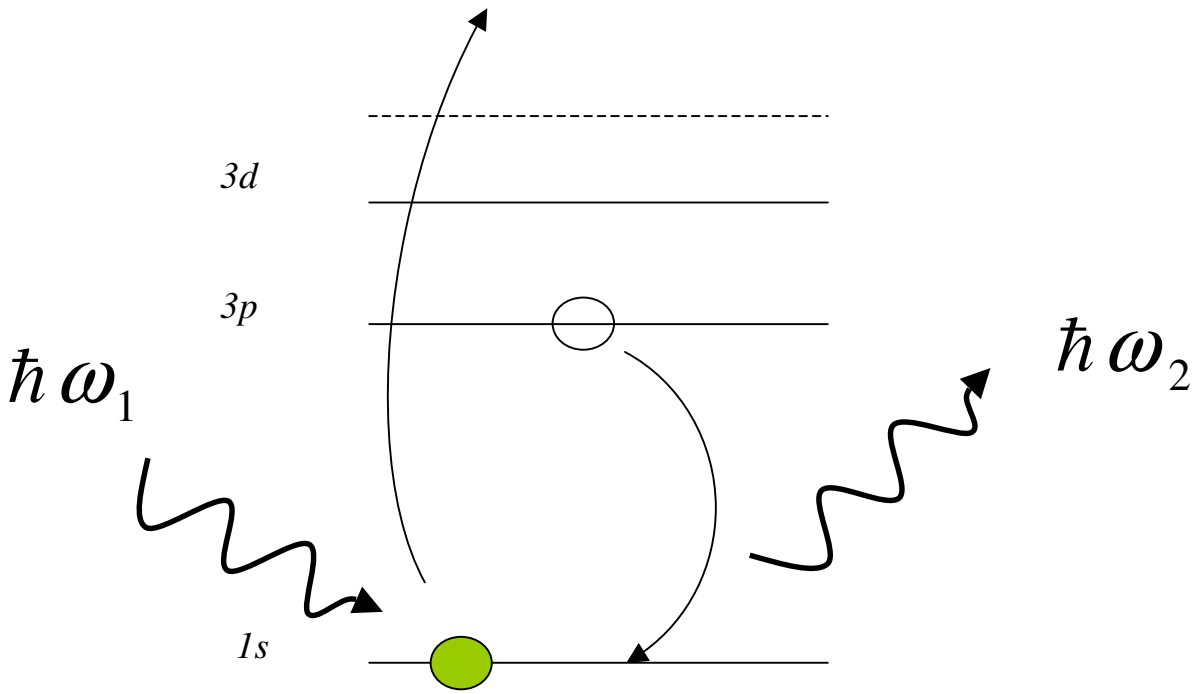
$E = -2E_{JT}$



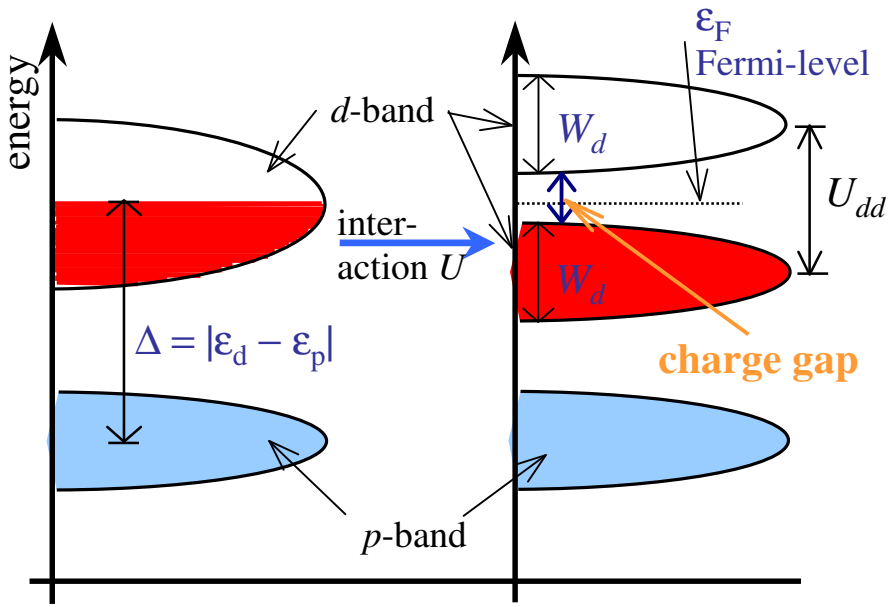
b) with CO

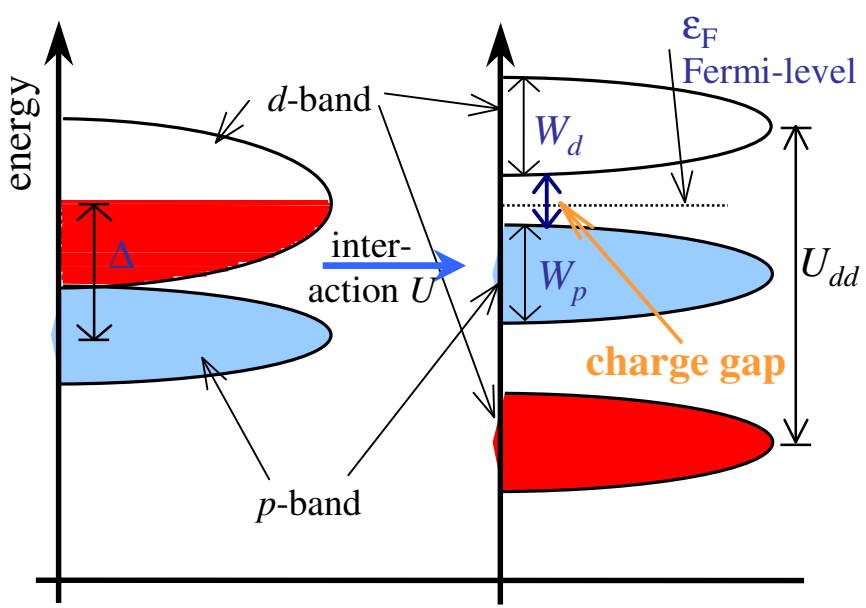
$E = U - 2E_b - J_H$

Kβ emission process



Mott-Isolatoren





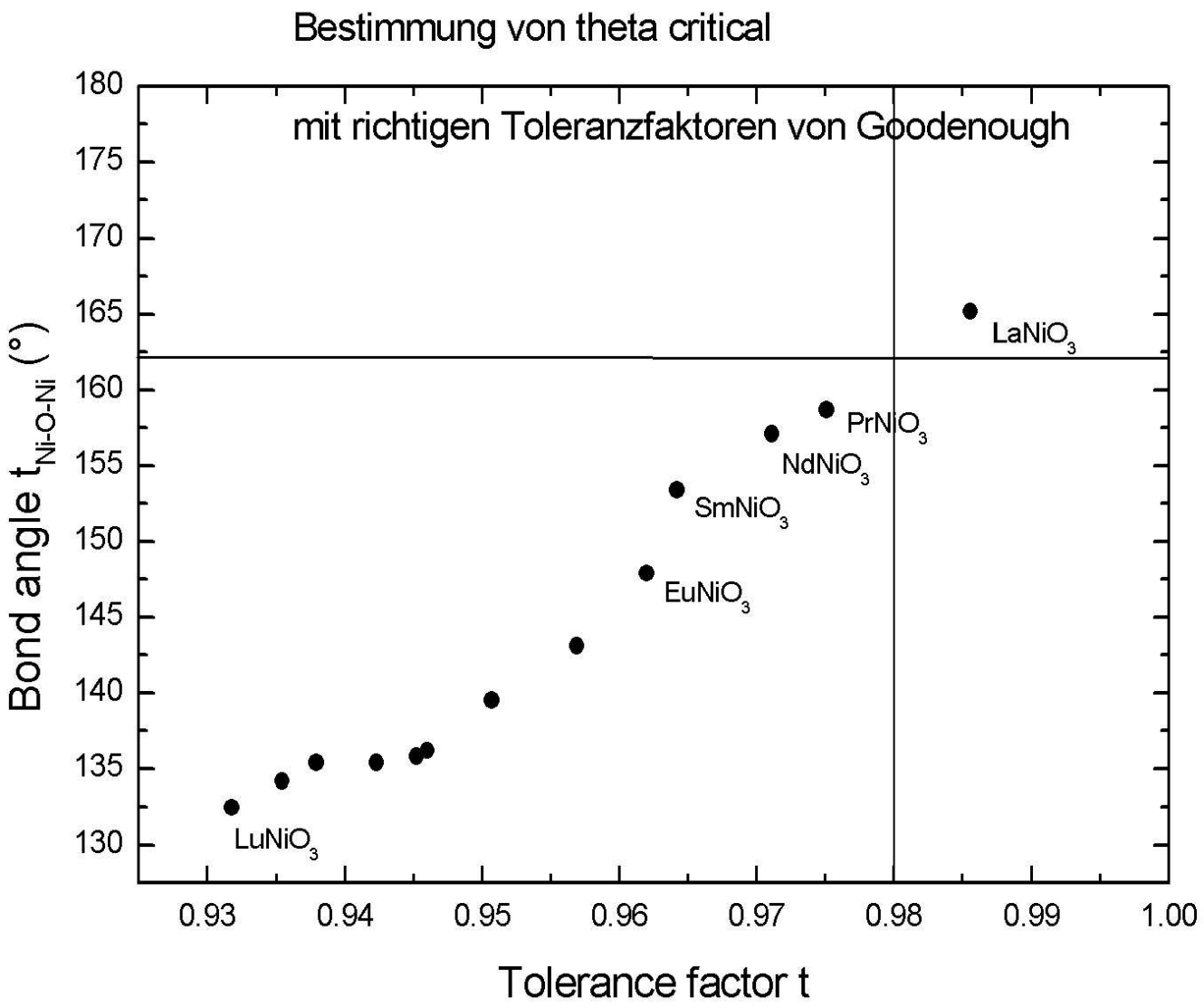
(a) Mott-Hubbard Isolator: **(b) Charge-transfer Isolator:**

U, on-site Coulomb interaction

Δ, charge transfer energy

W, bandwidth; (hopping t)

Druck ändert Bindungswinkel und Bindungslänge


Bestimmung von theta critical
mit richtigen Toleranzfaktoren von Goodenough
Bond angle t_Ni-O-Ni (°)
Tolerance factor t
180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
0.93
0.94
0.95
0.96
0.97
0.98
0.99
1.00
LaNiO3
PrNiO3
NdNiO3
SmNiO3
EuNiO3
LuNiO3