



Doctoral Thesis

Neutronendiffraktion und Neutronenspektroskopie an Seltenen Erd-Nickelaten RNiO_3 (R= Seltene Erde)

Author(s):

Rosenkranz, Stephan Guido

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001717144> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

DISS. ETH Nr. 11853

**Neutronendiffraktion und Neutronenspektroskopie an
Seltene Erd-Nickelaten $RNiO_3$ (R = Seltene Erde)**

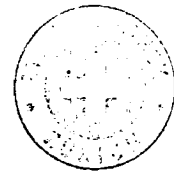
ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Stephan Guido Rosenkranz
Dipl. Phys. ETH Zürich

geboren am 20. Dezember 1966
von Bad Ragaz, SG



Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. A. Furrer , Referent
Prof. Dr. K. A. Müller , Korreferent

1996



Kurzfassung

Die Reihe der Seltenen Erd-Nickelate $RNiO_3$ ($R =$ Seltene Erde) liefert die einmalige Gelegenheit, die Korrelation zwischen strukturellen Änderungen und elektronischen Transporteigenschaften zu untersuchen. In diesen Systemen, die zu den wenigen Perowskiten mit metallischer Leitfähigkeit gehören, wird als Funktion der Temperatur ein sehr abrupter Metall-Isolator Übergang beobachtet. Die Übergangstemperatur ist korreliert mit der Abweichung von der ideal kubischen Perowskitstruktur. Über die Reihe der Seltenen Erden wird gleichzeitig mit der Zunahme dieser Abweichung eine Zunahme der Metall-Isolator Übergangstemperatur beobachtet.

Die strukturellen Eigenschaften der Seltenen Erd Nickelate wurden in dieser Arbeit sehr detailliert mittels elastischer Neutronenstreuung untersucht. Die Verwendung der Neutronenstreuung ist für eine genaue Bestimmung der Sauerstoffpositionen in den Perowskitstrukturen mit den viel schwereren Seltenen Erden und Übergangsmetallen unerlässlich. In $Pr_{1-x}La_xNiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$) wurde die Abhängigkeit der strukturellen Parameter von der Temperatur und vom inneren Druck (Substitution der Praseodymionen durch die grösseren Lanthanionen) untersucht. Über diese Reihe wird neben dem Metall-Isolator Übergang ($x \sim 0.2$) auch ein struktureller Phasenübergang ($x \sim 0.7$) beobachtet. Das Verhalten der strukturellen Parameter unter äusserem Druck wurde in $PrNiO_3$ und $NdNiO_3$ untersucht. Zusammen mit den strukturellen Untersuchungen an $EuNiO_3$ und $SmNiO_3$ resultiert ein vollständiges Phasendiagramm der Seltenen Erd-Nickelate. Die in diesen Experimenten gefundene Abhängigkeit der Metall-Isolator Übergangstemperatur vom Nickel-Sauerstoff Bindungswinkel und der Nickel-Sauerstoff Distanz ist in Übereinstimmung mit einer Interpretation des Metall-Isolator Übergangs als Ladungstransfer-Mechanismus von Sauerstoff zu Nickel. Dieses Modell erklärt auch die ungewöhnlich hohe Druckabhängigkeit der Metall-Isolator Übergangstemperatur.

Mit der elastischen Neutronenstreuung können neben den strukturellen auch gleichzeitig die magnetischen Eigenschaften untersucht werden. In $PrNiO_3$ und $NdNiO_3$ wurde zusammen mit dem Metall-Isolator Übergang eine für Perowskite ungewöhnliche magnetische Struktur der Nickelionen beobachtet. In $SmNiO_3$ hingegen ist die Néel-Temperatur viel tiefer als die Metall-Isolator Übergangstemperatur. Die Neutronendiffraktionsmessungen zeigen nun, dass die ungewöhnliche Ordnung der Nickelionen allein eine Eigenschaft des isolierenden Zustandes ist. Der einzige Einfluss des Metall-Isolator Überganges in $PrNiO_3$ und $NdNiO_3$ ist die Unterdrückung der magnetischen Ordnung im metallischen Zustand.

In NdNiO_3 wurden mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung auch die magnetischen Eigenschaften der Seltenen Erd Ionen untersucht. Dabei wurde neben der Ordnung der elektronischen magnetischen Momente bei tiefen Temperaturen auch eine induzierte Kernspinpolarisation gefunden.

Mittels inelastischer Neutronenstreuung wurde die Kristallfeldwechselwirkung am Ort der Seltenen Erde für $R = \text{Pr}, \text{Pr}_{1-x}\text{La}_x, \text{Nd}, \text{Sm}$ und Eu untersucht. Die Kristallfeldwechselwirkung als lokale Sonde kann wichtige Information über die elektronische Ladungsverteilung und somit der elektronischen Eigenschaften liefern. Aus der Analyse der beobachteten Kristallfeld- und Intermultiplett-Übergänge (SmNiO_3 und EuNiO_3) resultiert eine über die ganze Reihe der Seltenen Erden konsistente Parametrisierung der Kristallfeldwechselwirkung. Eine mit dem Ladungstransfermodell übereinstimmende Interpretation der resultierenden Kristallfeldparameter durch ein einfaches elektrostatisches Modell ist jedoch aufgrund der starken kovalenten Effekte in den Seltenen Erd-Nickelaten nicht möglich. Die detaillierte Kenntnis der Kristallfeldwechselwirkung liefert aber auch Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften der Seltenen Erden; insbesondere ist sie sehr wichtig für die Interpretation der magnetischen Ordnung der Neodymionen in NdNiO_3 .

Abstract

The series of the rare-earth nickelates $RNiO_3$ ($R = \text{rare earth}$) provide the remarkable opportunity to study the correlation between structural changes and electronic transport properties. In these systems, which belong to the few families of oxides showing metallic conductivity, a very sharp metal-insulator transition occurs as a function of temperature. The metal-insulator transition temperature is strongly correlated with the deviation from the ideal perovskite structure. Over the rare-earth series, an increase of this deviation accompanied by an increase of the metal-insulator transition temperature is observed.

In this work, the structural properties of the rare-earth nickelates have been studied in detail using elastic neutron scattering. Elastic neutron scattering is the experimental technique of choice in order to obtain accurate values of the oxygen positions in the perovskite structure with the presence of the much heavier rare-earth and transition metal ions. In $Pr_{1-x}La_xNiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.7$), the dependence of the structural parameters with internal pressure (substitution of praseodymium by the larger lanthanum) and temperature has been studied. Apart from the metal-insulator transition ($x \sim 0.2$), a structural phase transition is observed in this series ($x \sim 0.7$). The variation of the structural parameters with external pressure has been investigated in $PrNiO_3$ and $NdNiO_3$. These investigations, together with the structural studies of $SmNiO_3$ and $EuNiO_3$, result in a complete phase diagram of the rare-earth nickelates. The dependence of the metal-insulator transition temperature on the nickel-oxygen bond angle and the nickel-oxygen distance found in these experiments is in accordance with the explanation of the metal-insulator transition induced by a charge transfer from oxygen to nickel. This model also explains the unusual high pressure dependence of the metal-insulator transition temperature.

Elastic neutron scattering does not only provide a tool to study structural properties, but allows at the same time to investigate in detail the magnetic properties as well. In $PrNiO_3$ and $NdNiO_3$, an unusual long-range magnetic ordering of the nickel sublattice is observed below the metal-insulator transition. In contrary to this, the Néel-temperature in $SmNiO_3$ is much lower than the metal-insulator transition temperature. However, the neutron diffraction experiments reveal that the unusual magnetic ordering of the nickel sublattice is a property of the insulating state alone. The only influence of the metal-insulator transition in $PrNiO_3$ and $NdNiO_3$ therefore is the suppression of the magnetic ordering in the metallic region.

Using elastic and inelastic neutron scattering, the magnetic properties of the rare-earth ions have been studied in detail in NdNiO₃. Apart from the ordering of the electronic magnetic moments in the exchange field created by the ordered nickel moments, a hyperfine induced nuclear polarisation has been observed at low temperatures.

Using inelastic neutron scattering, the crystalline-electric-field interaction at the rare-earth site has been studied for R = Pr, Pr_{1-x}La_x, Nd, Sm and Eu. The crystalline electric field as a local probe may contain important information on the electronic charge distribution around the rare-earth ions. From the analysis of the observed crystal-field and intermultiplet transitions (SmNiO₃ and EuNiO₃), a parametrization of the crystalline-electric-field interaction consistent over the whole series of rare-earth ions is obtained. However, the interpretation of the crystal-field parameters using a simple electrostatic model is incompatible with the charge transfer model. This failure is most probably due to the strong influence of covalency in the rare-earth nickelates. A detailed knowledge of the crystalline-electric-field interaction furthermore provides the thermodynamic properties of the rare-earth ions which is crucial for the interpretation of the ordering of the rare-earth magnetic moments in NdNiO₃.