

**Pressure-induced metal-insulator transition
in La- and Tm-doped SmS
by exciton condensation**

Doctoral dissertation

submitted to the

Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

by

Anatol Jung



Dipl.-Phys. (University of Freiburg i.Br.),

born on May 26, 1966,

in Berlin

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Peter Wachter, examiner,

and Prof. Dr. Ernst Bauer, coexaminer

1998

I. Prologue

1.1. Abstract

For a solid, *Mott's theory* of excitonic insulation predicts a bound state between conducting electrons and valence holes. The insulating phase depends on a critical interatomic distance and the free carrier concentration. Both parameters can be tuned in high-pressure experiments with an impact on lattice constants and band gaps. The excited quasi-particles, called *excitons*, transport energy and no charge. They give rise to a drop in electrical conductivity upon cooling.

In analogy with well-known Tm-Te-Se alloys, $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ and $\text{Sm}_{1-y}\text{Tm}_y\text{S}$, with $x = (0.10, 0.25, 0.35)$ and $y = (0.10, 0.15, 0.25)$, have also turned out as excitonic insulators under high pressure and at low temperature.

The formation of excitons results from strong *Coulomb attraction* between 4f holes and 5d conduction electrons, which is enhanced by external hydrostatic pressure. Hybridization in the *intermediate-valent* ground state disperses the 4f states and lends the holes a *high effective mass*. Thus the exciton mobility is reduced, and *low temperature* prevents their thermal dissociation. A sufficient density provided, the excitons subject to the Bose statistics condense into a coherent phase.

In the cryogenic range, the electrical resistivity of the pressurized samples indicates a *gap* of meV order of magnitude, corresponding to the dissociation energy of the excitons in the condensed phase. Further pressure being applied closes the gap continuously, since ever more valence electrons pass into the

conduction band and *screen* the hole-electron interaction. Finally the integer-valent metallic phase is reached.

Compressibility measurements confirm the pressure-induced valence transitions evident in the transport behaviour. Moreover they contribute to the exact determination of the elastic constants and establish intermediate valence as an *electronic* effect, which does not require external or chemical pressure.

The pressure dependence of the bulk susceptibility does not point to a noticeable suppression of the ground-state paramagnetism in the insulating regime.

1.2. Kurzfassung

Die *Mott-Theorie* über exzitonische Isolation sagt einen gebundenen Zustand zwischen Leitungselektronen und Valenzlöchern in Festkörpern voraus. Die isolierende Phase hängt ab von einem kritischen Atomabstand und von der Konzentration der freien Ladungsträger. Beide Parameter lassen sich in Hochdruckexperimenten mit Einfluß auf Gitterkonstanten und Bandlücken abstimmen. Die angeregten Quasiteilchen, die *Exzitonen*, transportieren Energie und keine Ladung. Sie sind verantwortlich für den Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit bei Abkühlung.

In Analogie mit wohlbekanntem Tm-Se-Te-Legierungen werden unter Druck und bei niedrigen Temperaturen auch $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{S}$ und $\text{Sm}_{1-y}\text{Tm}_y\text{S}$, mit $x = (0.10, 0.25, 0.35)$ und $y = (0.10, 0.15, 0.25)$, zu exzitonischen Isolatoren.

Die Bildung von Exzitonen beruht auf der starken *Coulomb-Anziehung* zwischen 4f-Löchern und 5d-Elektronen. Sie wird verstärkt durch äußeren hydrostatischen *Hochdruck*. Hybridisierung im *zwischenvalenten* Grundzustand verbreitert die 4f-Zustände und verleiht den Löchern eine *hohe effektive Masse*. Auf diese Weise wird die Beweglichkeit der Exzitonen eingeschränkt, während *Tief-temperatur* ihre thermische Dissoziation verhindert. Bei ausreichender Dichte kondensieren die Exzitonen, die der Bose-Verteilung unterliegen, in eine kohärente Phase.

Im Tieftemperaturbereich zeigt der elektrische Widerstand der unter Druck gesetzten Proben eine *Bandlücke* in meV-Größenordnung an. Sie entspricht der Dissoziationsenergie der Exzitonen in der kondensierten Phase. Unter weiter erhöhtem Druck schließt sich die Lücke kontinuierlich, da immer mehr Valenzelektronen ins Leitungsband angeregt werden und die Elektron-Loch-Wechselwirkung *abschirmen*. Schließlich wird die reinvalente metallische Phase erreicht.

Kompressibilitätsmessungen bestätigen die druckinduzierten Valenzübergänge, die im Transportverhalten offensichtlich sind. Außerdem ermöglichen sie die exakte Bestimmung der elastischen Konstanten. Dabei erweist sich die *elektronische* Natur der Zwischenvalenz, die a priori keines äußeren oder chemischen Drucks bedarf.

Die Druckabhängigkeit der Volumenssuszeptibilitäten deutet nicht auf eine meßbare Unterdrückung des paramagnetischen Ausgangszustandes im isolierenden Regime hin.