



Doctoral Thesis

Electronic and magnetic ordering phenomena at metal-insulator transitions probed by resonant X-ray scattering

Author(s):

Scagnoli, Valerio

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005133594> →

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 No. 16412

ELECTRONIC AND MAGNETIC ORDERING PHENOMENA
AT METAL-INSULATOR TRANSITIONS PROBED BY RESONANT
X-RAY SCATTERING

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
(ETH ZÜRICH)

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

VALERIO SCAGNOLI

Laurea, Università di Roma "La Sapienza"

born October 08, 1976

Italian citizen

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. F. J. van der Veen, examiner
Prof. Dr. M. Altarelli, co-examiner
Dr. U. Staub, co-examiner

2005

Summary

This thesis illustrates how resonant x-ray scattering, a new and powerful technique, can be used to distinguish between charge, magnetic and orbital ordering phenomena.

Materials presenting metal-insulator transitions are particularly well suited to be investigated by this technique, as the charge localization often results in an ordered pattern of ions with distinct valence (not necessarily an integral), with or without an ordering of the valence orbitals and dipole magnetic moments. These ordering phenomena produce weak diffraction peaks compared to the regular charge reflections. Through a careful study of their polarization and azimuthal dependences, valuable understanding on the role of the charge and orbital degrees of freedom can be obtained, which is relevant for the understanding of the electronic and magnetic properties.

Two different samples were investigated by means of resonant x-ray scattering:
NdNiO₃ and La_{1/2}Sr_{3/2}MnO₄.

- NdNiO₃ is a typical perovskite material presenting tilting of the NiO₆ octahedra. Such tilting leads to an orthorhombic structure at room temperature. NdNiO₃ shows a simultaneous metal-insulator and antiferromagnetic transition at $T_{\text{MI}} = T_{\text{N}} = 200$ K. Resonant x-ray scattering spectra collected at the Ni *K*-edge are significantly different above and below the phase transition. Below T_{MI} a clear signal, originating from the difference in the scattering factors of the Ni ions, was measured. This signal is consistent with the presence of two different electronic states of the Ni ion in the crystal. The presence of Ni ions in two different electronic states results in a structural transition to a monoclinic symmetry, which allows two independent Ni sites. Note that the charge ordering (or “charge disproportionation”, since the two Ni valences are not integral) in NdNiO₃ has been confirmed by a careful study of the role of the anisotropy of the tensor of susceptibility. These results are in contrast to those obtained from other materials like manganites and magnetite. In this respect, this nickelate represents the first material in which firm evidence of charge ordering is obtained by means of resonant x-ray scattering.

The antiferromagnetic ordering has been analyzed by resonant x-ray scattering. The magnetic structure of NdNiO₃ is characterized by a peculiar wave vector $(1/2 \ 0 \ 1/2)$. As no magnetic signal was detected at the Ni *K*-edge, additional experiments were performed in the soft x-ray regime at the Ni $L_{2,3}$ -edges. Due to the spin-orbit coupling affecting the 3*d* levels, the signal coming from magnetic

diffraction is expected to be larger and therefore measurable. The magnetic structure of the sample has been determined. In contrast to earlier neutron powder diffraction studies, the Ni magnetic moments present a non-collinear pattern. The magnetic moments lie parallel to the [101] direction. No contribution to the signal measured at the Ni $L_{2,3}$ -edges can be ascribed to orbital scattering. This gives further evidence that the magnetic model suggested by the neutron data, which was based on the presence of orbital ordering, does not correctly describe this system.

Resonant x-ray scattering proves then to be a complementary tool to neutron diffraction in the determination of the magnetic structure and fundamental for those materials that do not grow as single-crystals or are not suitable for neutron diffraction.

- $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ is a layered perovskite belonging to the manganite family.

Two distinct phase transitions take place in this material while cooling from room temperature to low temperatures: first at 240 K a metal-insulator transition, associated with a structural transition, is observed. These concurrent transitions are explained by charge localization on the Mn ions. Concomitant with the charge localization, an orbital ordering occurs. A two-dimensional (in the a,b -plane) magnetic correlation develops at this temperature (240 K). Cooling the sample below 120 K results in the coexistence of two magnetic phases. The first one, called the majority phase, shows a complete three-dimensional antiferromagnetic ordering. The second one, the minority phase, develops a ferromagnetic ordering along the c -axis with an antiferromagnetic ordering in the a,b -plane.

Resonant x-ray scattering at the Mn $L_{2,3}$ -edges was used to study the orbital and magnetic ordering. The azimuthal-angle dependence at the $(1/4 \ 1/4 \ 0)$ reflection is consistent with that recorded at the Mn K -edge, but it is less sensitive to the Jahn-Teller distortion and therefore gives a “direct” proof of the orbital ordering. In addition, below the Néel temperature, the interference with the magnetic scattering was evaluated, leading to the determination of the direction of the Mn magnetic moments. The moments lie in the a,b -plane, tilted by roughly ten degrees from the a -axis (or the b -axis, as the sample is twinned). Finally, a careful study of the temperature dependence of all the spectral features was performed. The remarkable result is that two different order parameters are clearly visible: one, with the same temperature dependence as observed at the Mn K -edge, associated with the Jahn-Teller distortion and a second associated with the orbital ordering. From their temperature dependence, it can be concluded that it is the orbital ordering and not the Jahn-Teller distortion that drives the charge localization transition.

Sommario

Questa tesi illustra come la diffrazione risonante dei raggi X, una nuova e promettente tecnica sperimentale, possa essere utilizzata per distinguere fenomeni di ordinamento di carica, di orbitali e magnetico. I materiali che presentano transizioni metallo isolante sono particolarmente indicati per essere investigati con questa tecnica sperimentale poichè la localizzazione di carica dá spesso origine ad un reticolo di ioni che presentano una valenza differente (non necessariamente rappresentata da un numero intero) con o senza un ordinamento degli orbitali di valenza e dei momenti magnetici. Questi fenomeni di ordinamento producono deboli picchi di diffrazione, se confrontati con l'intensità ottenuta dai picchi derivanti dalla diffusione operata dagli elettroni che circondano gli atomi nel cristallo. Attraverso un attento studio in funzione della rotazione del campione attorno al vettore che rappresenta il momento trasferito e della dipendenza in polarizzazione, si possono ottenere importanti informazioni nella comprensione delle proprietà elettroniche e magnetiche del campione.

Due differenti campioni sono stati l'oggetto dello studio eseguito per mezzo della diffrazione risonante dei raggi X: NdNiO_3 and $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$.

- Il NdNiO_3 è un materiale appartenente alla famiglia delle perovskiti e presenta un'inclinazione degli ottaedri NiO_6 rispetto agli assi cristallografici. L'inclinazione degli ottaedri comporta una struttura ortorombica a temperatura ambiente per questo materiale. Il NdNiO_3 mostra due simultanee transizioni di fase alla temperatura $T_{\text{MI}} = T_{\text{N}} = 200$ K: una transizione metallo isolante ed una antiferromagnetica. Spettri di diffrazione risonante dei raggi X ottenuti alla soglia K del nichel, al di sopra e al di sotto della transizione di fase, sono estremamente differenti. Al di sotto della temperatura T_{MI} è stato misurato un segnale originato dalla differenza nel fattore di diffusione degli ioni di nichel. Questo segnale fornisce indicazioni sulla presenza di due differenti stati elettronici associati con gli ioni di nichel nel cristallo. La presenza di nichel in due distinti stati elettronici produce una transizione strutturale che determina una struttura cristallina monoclinica, che è consistente con l'esistenza di due siti indipendenti per il nichel nella cella di base. Da sottolineare è il fatto che la presenza di questo ordinamento di carica (con valori di valenza non interi per i due differenti siti) nel NdNiO_3 è stato confermato con un attento studio del ruolo dell'anisotropia del tensore della suscettibilità. Questo risultato è particolarmente importante perchè in contrasto con quanto misurato in altri materiali come le manganiti e la magnetite. Da questo punto di vista questo nichelato rappresenta il primo materiale in cui una definitiva conferma dell'ordinamento

di carica viene dimostrato per mezzo della diffrazione risonante dei raggi X.

La diffrazione risonante dei raggi X è stata utilizzata anche per risolvere la struttura magnetica associata all'ordinamento antiferromagnetico. La struttura magnetica del NdNiO_3 è caratterizzata da un vettore d'onda non comune, il $(1/2\ 0\ 1/2)$. Constatata l'assenza di segnale di diffrazione magnetica negli esperimenti alla soglia K del nichel, ulteriori esperimenti sono stati effettuati con i raggi X "deboli" alle soglie L_3 e L_2 del nichel. L'accoppiamento tra lo spin e il momento magnetico angolare dell'elettrone che caratterizza i livelli elettronici $3d$, origina un segnale proveniente dalla diffrazione magnetica più forte e quindi misurabile. La struttura magnetica del campione è stata determinata. Si tratta di una struttura non lineare che contrasta con i precedenti modelli proposti da studi di diffrazione di neutroni. I momenti magnetici giacciono paralleli alla direzione $[101]$. Non è stato osservato alcun contributo originato dalla diffrazione dovuta all'ordinamento di orbitali. L'assenza dell'ordinamento di orbitali, su cui è basato il modello magnetico ottenuto con i neutroni, fornisce ulteriori evidenze che questo modello non descrive correttamente l'ordine magnetico del campione.

- $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ appartiene alla famiglia delle perovskiti a strati. Questo materiale mostra due distinte transizioni di fase che avvengono durante il raffreddamento del campione a basse temperature: la prima, a 240 K, una transizione metallo isolante, associata con una transizione strutturale. Il fenomeno di localizzazione della carica è accompagnato anche da un ordinamento degli orbitali elettronici di valenza. Anche una correlazione magnetica bidimensionale (nel piano ab) si sviluppa a questa temperatura. Raffreddando il campione al di sotto di 120 K produce un ordinamento magnetico tridimensionale. Due differenti ordinamenti magnetici sono presenti; il primo, la fase maggioritaria, consiste in un ordinamento antiferromagnetico tridimensionale mentre la fase minoritaria presenta un ordinamento ferromagnetico lungo l'asse c con un ordinamento antiferromagnetico nel piano ab .

La diffrazione risonante alle soglie L_3 e L_2 della manganese è stata utilizzata per studiare l'ordinamento degli orbitali e quello magnetico. La dipendenza azimutale del picco di diffrazione $(1/4\ 1/4\ 0)$ conferma i risultati ottenuti in studi precedenti alla soglia K della manganese, con il vantaggio di essere meno sensibile alle distorsioni di tipo Jahn-Teller. Dunque si tratta di una prova "diretta" dell'ordinamento degli orbitali. Inoltre è stata studiata, al di sotto della temperatura di Néel, l'interferenza con la diffrazione di origine magnetica, che ha permesso di determinare la direzione dei momenti magnetici. I momenti giacciono nel piano ab e si discostano di circa dieci gradi dall'asse a . Infine è stato effettuato un accurato studio della dipendenza in funzione della temperatura di tutti i picchi presenti negli spettri. Questo studio ha rivelato la presenza di due differenti parametri d'ordine. Comparando la loro evoluzione in funzione della temperatura è stato possibile stabilire che è l'ordinamento degli orbitali e non le distorsioni di tipo Jahn-Teller ad essere responsabile del processo di localizzazione di carica.