



Doctoral Thesis

## Groundstate properties of electrons on the triangular lattice

**Author(s):**

Brühwiler, Markus E.

**Publication Date:**

2006

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005270370> →

**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. 16730

# Groundstate Properties of Electrons on the Triangular Lattice

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
MARKUS E. BRÜHWILER  
Dipl. Physiker ETH  
born 24 February 1976  
citizen of Fischingen TG

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. B. Batlogg, examiner  
Prof. Dr. M. Sigrist, co-examiner

2006

# Abstract

In this thesis, properties of electrons in materials based on the triangular lattice have been investigated. Of particular interest in these systems are metallic compounds, where the electrons, or at least a part of the electrons, are delocalized. It is a question of much current interest to what degree and how charge, spin, and lattice degrees of freedom are coupled in metallic systems and how they influence each other. A detailed and comprehensive understanding of these systems is still lacking. Such systems are thus expected to provide new insights into the physics of correlated condensed matter. We have investigated two important representatives in this class, the layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  and the pyrochlore  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , where  $A$  stands for either K or Rb.

Both of these compounds exhibit a structural geometry which causes interactions to be frustrated. In the case of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , the spin-carrying metal ions form a two-dimensional triangular lattice. In  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , the spins are arranged in a three-dimensional tetrahedral fashion, which leads to frustration as well.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  is the parent compound of the prominent superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . The family of the  $\beta$ -pyrochlores  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  also superconducts. It has been thought that a spin liquid groundstate (GS) resulting from frustration in these structures might favor superconductivity through singlet pairing by a resonating valence bond. [And73] Therefore, a detailed characterization of the GS and the low-energy excitations of these material systems is of broad interest.

In order to shed light onto the above mentioned questions connected to these materials, we have performed thermodynamic and transport measurements. Heat capacity, which was measured by an adiabatic relaxation technique, and electrical resistivity measurements were performed using a physical property measurement system (PPMS), while magnetic susceptibility measurements were performed mainly on a magnetic property measurement system (MPMS) equipped with a superconducting quantum interference device (SQUID). Structural characterization of the samples was done on a laboratory x-ray diffraction (XRD) machine and neutron diffraction (ND) and muon spin resonance ( $\mu$ -SR) measurements were carried out at the Paul Scherrer institute (PSI) on selected samples for verification.

The samples characterized in this study were synthesized in-house using either a high pressure setup or low pressure synthesis methods. To determine the actual Na content of our  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  samples, we have performed XRD and elastic ND. There is a systematic relationship between the Na content  $x$  and the ratio of the lattice parameters  $c/a$ .

An extensive analysis technique has been worked out for the extraction of thermodynamic data from two phase samples. It is based on the condensation energy (CE) of a broken symmetry GS of one of the two phases. The analysis enables precise determination of intrinsic properties even if single phase samples are unavailable. In this thesis it has been applied to both  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  and the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  spin density wave (SDW) phase.

The  $\alpha$ -pyrochlore structure is of type  $A_2B_2O_6O'$  with space-group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . In the  $\beta$ -pyrochlores  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ ,  $A$  is the monovalent cation K, Rb, or Cs and  $B$  is the transition metal cation Os octahedrally coordinated by O. It is derived from the parent compound by replacing the  $O'$  atoms by Rb atoms and leaving the 16d site empty ( $AB_2O_6 \equiv \square_2B_2O_6A'$ , where  $\square$  represents a vacancy). The osmium atoms form a network of corner sharing tetrahedra if connected, forming a three dimensional triangular lattice.

Our study of the normal and superconducting states of  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , where  $A=\text{K}$  or  $\text{Rb}$ , reveals interesting features: The superconducting state of  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  can be satisfactorily described by Eliashberg theory if an enhancement additional to the electron-phonon enhancement is taken into account.  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  shows an even stronger enhancement of the density of states (DOS) over the calculated local density approximation (LDA) band mass. Increasing electron correlations, which are possibly linked to the Os-O-Os angle, vary systematically with this mass enhancement. The superconducting state is an intermediate to strong coupling state.

The heat capacity of  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  contains an Einstein mode with three modes per Rb associated with the rattling motion of these alkali ions. A similar fit to data from  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  results in less than 1.5 modes per K. The motion possibly freezes out at low temperature. The dynamics of the alkali ion influences the scattering of the charge carriers which causes a downturn in the resistivity.

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  is a layered structure in which sodium ions are sandwiched in between  $\text{CoO}_6$  octahedra. The octahedra are arranged in a tiled way such that the oxygen and cobalt atoms form a two dimensional triangular lattice. We have mapped out parts of the phase diagram as a function of band filling of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (varying Na content  $x$ ).

Around  $x \approx 0.7$  we find the existence of peculiar low-energy excitations of the electrons. At low temperatures, the specific heat is enhanced due to magnetic low-energy excitations. These fluctuations are suppressed in a magnetic field, reducing the Sommerfeld coefficient towards its LDA band structure value. The entropy associated with the field-suppressed heat capacity is transferred to degrees of freedom in the uniform magnetization channel,

suggesting that the magnetic field changes the nature of the fluctuations from antiferromagnetic to ferromagnetic. There is no magnetic long range order (LRO) in these systems down to 0.4 K. Together with a typical Curie-Weiss temperature  $\Theta_{CW} \approx -100$  K, the frustration parameter  $f$  is therefore  $\gtrsim 250$ , categorizing  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  with  $x \approx 0.7$  as a strongly frustrated system. This categorization assumes that the Curie-Weiss type behavior seen in the magnetic susceptibility stems from localized moments, which is still under debate.

The systematic study of several samples of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  with a sodium content from  $x = 0.75$  to  $x = 0.9$  shows that  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  for  $x \geq 0.75$  is made of two phases. Elastic ND and laboratory XRD give similar results regarding the structure of the phases. The model used in these refinements shows that the samples consist of a hexagonal phase and an orthorhombic phase which is responsible for the SDW. The hexagonal phase is probably sodium poor, while the SDW phase seems sodium rich. The phase is neither identical with the orthorhombic phase at  $x = 0.5$  nor the phases identified so far with  $x = 1$ . Synchrotron data do not agree with ND and laboratory XRD data in the structure model and further studies are necessary in this respect. The transition occurs at  $T_{SDW} \approx 22.7$  K where two gaps open.

The results obtained in this thesis concerning the normal and superconducting state of  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , the implications of the spin fluctuations and the insights gained on the SDW phase in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  contribute significantly to the progress in this field of research. On the basis of these results it is possible to define and tackle further scientific questions to advance the understanding of electrons on a triangular lattice.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Eigenschaften von Elektronen in Materialien mit einer atomaren Dreiecksstruktur. Solche Systeme sind dann von besonderem Interesse, wenn die Elektronen, oder zumindest ein Teil der Elektronen, delokalisiert sind. Die Frage, wie Ladungs-, Spin- und Gitterfreiheitsgrade in solchen metallischen Systemen gekoppelt sind, ist von grossem aktuellem Interesse. Noch fehlt in diesem faszinierenden Gebiet ein allumfassendes und tiefes Verständnis. Aus diesem Grund sind diesbezügliche Forschungsergebnisse von breitem Nutzen und bringen wichtige neue Einsichten in der Physik der korrelierten Elektronensysteme. Wir haben aus der Klasse dieser Materialien zwei Exemplare untersucht, nämlich das geschichtete Material  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  und den Pyrochlor  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , wo A für K oder Rb steht.

Beide dieser Verbindungen besitzen eine strukturelle Geometrie, die Wechselwirkungen frustriert. Im Fall von  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  formen die Spin tragenden Ionen ein zweidimensionales Dreiecksgitter. In  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  bilden die Osmium Ionen ein dreidimensionales Gitter aus Tetraedern mit gemeinsamen Ecken, welches ebenfalls zu Frustration führt.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ist das Ausgangsmaterial zur Herstellung des prominenten Supraleiters  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Ebenfalls supraleitend ist die ganze  $\beta$ -Pyrochlor Familie  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ . Es wurde vorgeschlagen, dass aufgrund der Frustration in solchen Systemen ein Spinflüssigkeitsgrundzustand die Supraleitung stabilisieren könnte, indem durch einen "Resonating Valence Bond" Singlets gebildet werden. [And73] Eine detaillierte Charakterisierung der Grundzustandseigenschaften und der tiefenergetischen Anregungen ist deshalb von grosser Wichtigkeit.

Um auf diese Thematik bezogene Antworten zu finden, haben wir thermodynamische und Transportmessungen durchgeführt. Wärmekapazität und elektrischer Widerstand wurden mit einem PPMS gemessen, die Wärmekapazität mittels der adiabatischen Relaxationstechnik. Magnetische Suszeptibilität wurde auf einem mit einem SQUID ausgestatteten MPMS untersucht. Strukturelle Charakterisierung fand mithilfe einer Labor XRD Maschine statt, und ND und  $\mu$ -SR Messungen wurden am PSI an ausgewählten Proben vorgenommen.

Die Proben in dieser Arbeit wurden "in-house" entweder im Hochdruckverfahren oder mittels einer konventionellen Technik hergestellt. Um bei den  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ -Proben den tat-

sächlichen Natriumgehalt  $x$  zu überprüfen, dienen XRD und ND Messungen, da zwischen den Gitterkonstanten  $c/a$  und  $x$  ein systematischer Zusammenhang besteht.

Es wurde eine ausgefeilte Analyseverfahren für thermodynamische Größen bei zweiphasigen Proben ausgearbeitet. Sie basiert auf der Kondensationsenergie eines Grundzustandes mit gebrochener Symmetrie der einen Phase. Die Analyse ermöglicht es, präzise Aussagen über die Eigenschaften eines Materials zu machen, auch wenn keine einphasigen Proben zur Verfügung stehen. In dieser Arbeit wurde die Methode sowohl auf  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  wie auch auf den SDW-Zustand von  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  angewendet.

Die  $\alpha$ -Pyrochlor Struktur ist vom Typ  $A_2B_2O_6O'$  mit Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . In den  $\beta$ -Pyrochloren  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  steht  $A$  für das einwertige Kation K, Rb oder Cs und  $B$  ist das Übergangsmetall Os, welches durch Sauerstoff oktaedrisch koordiniert wird. Es entsteht aus der Mutterverbindung indem die  $O'$  Atome durch Rb Atome ersetzt werden und der 16d Platz leer bleibt ( $AB_2O_6 \equiv \square_2B_2O_6A'$ , wobei  $\square$  eine Leerstelle repräsentiert). Die Osmium Atome bilden ein Netzwerk aus Tetraedern, welche über die Ecken zusammenhängen. Sie bilden also ein dreidimensionales Dreiecksgitter aus Übergangsmetallionen.

Unsere Untersuchungen des Normal- und supraleitenden Zustandes von  $\text{AOs}_2\text{O}_6$ , wobei  $A=\text{K}$  oder Rb, zeigen erstaunliche Resultate: Der supraleitende Zustand von  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  kann mittels Eliashberg Theorie beschrieben werden, wenn eine Erhöhung der Elektronenmasse zusätzlich zum üblichen Elektronen-Phononen Effekt berücksichtigt wird. Bei  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  ist die Erhöhung der DOS über den LDA-Wert sogar noch stärker. Verstärkte Elektronenkorrelationen, welche möglicherweise mit dem Os-O-Os Winkel zusammenhängen, verändern sich systematisch mit der Massenrenormierung. Die Kopplung im supraleitenden Zustand ist von mittlerer bis grosser Stärke.

In der Wärmekapazität von  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  ist ein Einstein Beitrag mit drei Moden pro Rb enthalten. Es liegt daher nahe, diesen Beitrag der vibrierenden Bewegung der Rubidium Ionen zuzuschreiben. Ein ähnlicher Fit der  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ -Daten resultiert in weniger als 1.5 Moden pro Kalium. Möglicherweise friert diese Bewegung bei tiefen Temperaturen ein. Die Dynamik der Alkali Ionen beeinflusst die Streuung der Ladungsträger und verursacht einen Widerstand mit einer deutlichen Abwärtskrümmung.

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ist eine geschichtete Struktur, die abwechselnd aus einer Natrium Ionen Ebene und einer Ebenen aus  $\text{CoO}_6$  Oktaedern besteht. Die Oktaeder sind gekippt angeordnet, so dass die Kobalt und Sauerstoffatome ein zweidimensionales Dreiecksgitter bilden. Wir haben einen Teil des Phasendiagramms als Funktion der Bandfüllung (Natriumgehalt  $x$ ) ausgemessen.

Um  $x \approx 0.7$  messen wir eigenartige tiefenergetische Anregungen der Elektronen. Diese Fluktuationen verursachen eine verstärkte Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen. Sie werden durch ein magnetisches Feld unterdrückt, so dass der Sommerfeld Koeffizient

auf seinen LDA Bandstruktur Wert reduziert wird. Die Entropie, die mit dieser Unterdrückung der Wärmekapazität assoziiert ist, wird auf Freiheitsgrade in der uniformen Magnetisierung transferiert. Dies legt nahe, dass das Magnetfeld die Natur der Fluktuationen von antiferromagnetisch hin zu ferromagnetisch ändert. Die Proben mit  $x \approx 0.7$  zeigen bis hinunter zu einer Temperatur von 0.4 K keine magnetische LRO. Zusammen mit einer typischen Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{CW} \approx -100$  K ist deshalb der Frustrationsparameter  $f \gtrsim 250$ . Folglich gehört  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  mit  $x \approx 0.7$  zur Klasse der stark frustrierten Systeme. Diese Einteilung setzt allerdings voraus, dass das Curie-Weiss-Verhalten von lokalen Momenten herrührt, was noch immer zur Diskussion steht.

Die systematische Untersuchung von mehreren  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  Proben mit einem Natriumgehalt von  $x = 0.75$  bis  $x = 0.9$  zeigt, dass  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  für  $x \geq 0.75$  aus zwei Phasen besteht. Elastische ND und Labor XRD liefern ähnliche Resultate bezüglich der Struktur der Phasen. Das Strukturmodell, welches im Refinement zur Anwendung kommt, besteht aus einer hexagonalen und einer orthorhombischen Phase, wobei letztere für die SDW verantwortlich ist. Die hexagonale Phase ist wahrscheinlich Natrium-arm, während die SDW-Phase viel Natrium enthält. Die SDW-Phase ist weder identisch mit der orthorhombischen Phase um  $x = 0.5$  noch den Phasen mit  $x = 1$ , die bis jetzt identifiziert worden sind. Synchrotron-Daten stimmen allerdings nicht überein mit jenen der ND und Labor-XRD Strukturmodelle, was weitere Studien in diese Richtung notwendig macht. Der Übergang in die SDW-Phase findet bei  $T_{SDW} \approx 22.7$  K statt, wo sich zwei Lücken öffnen.

Sowohl die Resultate zum supra- und normalleitenden Zustand von  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  wie auch die Auswirkungen der Spinfluktuationen und die Erkenntnisse betreffend der SDW Phase in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  tragen einen wesentlichen Beitrag zum Fortschritt in diesem Forschungsgebiet bei. Auf ihrer Basis ist es möglich, weiterführende Fragestellungen vertieft anzugehen, um das Verständnis von Elektronen auf einem Dreiecksgitter weiter zu vervollständigen.