ETH zürich

ETH Library

Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Rare-Earth Nickel Oxide Perovskites

Doctoral Thesis

Author(s):
Korosec, Lukas

Publication date:
2019

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000381880

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. 26170

Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Rare-Earth Nickel Oxide Perovskites

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

LUKAS ALEXANDER KOROSEC

MSc ETH Physics, ETH Zürich

born on 20.03.1993

citizen of
Austria

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. J. F. Mesot, examiner
Prof. em. Dr. H.-R. Ott, co-examiner
Prof. Dr. J.-M. Triscone, co-examiner

2019

Abstract

The rare-earth nickel oxide perovskites $RE\mathrm{NiO_3}$ are a well-known family of materials with strong electronic correlations. While $\mathrm{LaNiO_3}$ is a paramagnetic metal down to at least liquid helium temperatures, all other stoichiometric compounds in this class show a metal–insulator transition (MIT) at a composition-dependent temperature T_{MI} between 0 and 600 K. Within the insulating phase, antiferromagnetic order occurs below the Néel temperature $T_\mathrm{N} \approx 130-221\,\mathrm{K}$. Both T_{MI} and T_N depend continuously on the radius of the RE^{3+} ion.

This thesis discusses a series of experiments using local-probe techniques, mainly nuclear magnetic resonance (NMR) but also muon spin rotation (μSR) and nuclear quadrupolar resonance (NQR), performed in different regions of the temperature–composition phase diagram of $RE\mathrm{NiO_3}$.

In chapter 1, a brief introduction places this thesis in the context of the physics of materials with strongly correlated electrons. An introduction to the experimental techniques is given in chapter 2. The physical properties of $RE\mathrm{NiO_3}$ are shortly reviewed in chapter 3.

Chapter 4 contains a mathematical discussion of the relaxation of nuclear spins greater than 1/2 in systems which are relevant to solid state physics. After some known formulae are re-derived, new results, such as a functional form for longitudinal relaxation in antiferromagnetically ordered powders, are obtained. These theoretical results will be used for data analysis in the subsequent chapters.

A series of ^{17}O-NMR experiments in ten different $RE\mathrm{NiO_3}$ materials is presented in chapter 5. The variation of the electric field gradient at the ^{17}O nucleus across the $RE\mathrm{NiO_3}$ series is shown to be likely inconsistent with complete charge disproportionation ($2\,\mathrm{Ni}^{3+} \longrightarrow \mathrm{Ni}^{2+} + \mathrm{Ni}^{4+}$). Temperature-dependent experiments in $\mathrm{LaNiO_3}$ from room temperature down to 5 K show paramagnetic Fermi liquid behaviour, thus disproving a recent controversial claim of antiferromagnetic order in this material. Measurements in $\mathrm{YNiO_3}$ reveal a gapped magnetic excitation spectrum in the antiferromagnetic phase. In $\mathrm{SmNiO_3}$, variable-temperature experiments were performed both below and above room temperature, in order to access both T_N and T_{MI}. Here, the relaxation behaviour above T_{MI} is inconsistent with a Fermi liquid picture, and instead seems to imply the presence of localised spins in

the NiO_6 octahedra. No maximum of the NMR relaxation rate T_1^{-1} is found at T_{MI}, ruling out that the MIT is driven by magnetic fluctuations. Instead, T_1^{-1} is enhanced only below T_{MI}, demonstrating that the insulating phase is required by the magnetic fluctuations which cause the antiferromagnetic transition at lower temperature. Finally, $PrNiO_3$ is studied as an example for a system with $T_N = T_{MI}$. Also here, the magnetic fluctuations do not peak at the phase transition, which rules out its description as a spin-density wave transition.

In chapter 6, ^{205}Tl- and ^{203}Tl-NMR as well as μSR measurements in $TlNiO_3$ are described. This compound is closely related to the rare-earth nickelates. Here, in addition to the known transition at T_N, a second magnetic phase transition was discovered.

First experiments on ^{175}Lu-NQR in $LuNiO_3$ are described in chapter 7. The data seem to indicate the presence of two slightly inequivalent sites of Lu, however this interpretation is highly speculative. If the speculation is correct, this would imply that all crystallographic studies published thus far have missed a very weak distortion of the lattice. Unfortunately, no high-quality sample of $LuNiO_3$ has become available by the end of this thesis project, and future measurements on a higher-purity sample will be required to test the suggested interpretation.

Zusammenfassung

Die Seltenerd-Nickel-Oxid Perowskite $RE\mathrm{NiO}_3$ sind eine bekannte Reihe von Materialien mit starken elektronischen Korrelationen. Während LaNiO_3 mindestens bis zur Temperatur von flüssigem Helium ein paramagnetisches Metall bleibt, haben sämtliche anderen stöchiometrischen $RE\mathrm{NiO}_3$ Verbindungen einen Metall–Isolator Phasenübergang bei einer Temperatur T_{MI} zwischen 0 und 600 K, deren Wert von der Zusammensetzung abhängt. Innerhalb der isolierenden Phase tritt antiferromagnetische Ordnung unterhalb der Néel-Temperatur $T_\mathrm{N} \approx 130 - 221\,\mathrm{K}$ auf. Sowohl T_{MI} als auch T_N hängen stetig vom Radius des RE^{3+}-Ions ab.

Diese Dissertation beschreibt eine Reihe von Experimenten basierend auf lokalen Techniken, hauptsächlich Kernmagnetresonanz (NMR), aber auch Myonenspin-Rotation (μSR) und Kernquadrupolresonanz (NQR), welche in verschiedenen Bereichen des Phasendiagramms von $RE\mathrm{NiO}_3$ durchgeführt wurden.

Eine kurze Einleitung in Kapitel 1 setzt diese Arbeit in den Kontext der Physik von Materialien mit stark korrelierten Elektronen. Kapitel 2 enthält eine Einführung zu den relevanten experimentellen Techniken. Die physikalischen Eigenschaften von $RE\mathrm{NiO}_3$ werden in Kapitel 3 kurz beschrieben.

Kapitel 4 präsentiert eine mathematische Diskussion der Relaxation von Kernspins grösser als 1/2 in Systemen, welche für die Festkörperphysik relevant sind. Nachdem einige bereits bekannte Formeln neu hergeleitet werden, werden neue theoretische Resultate präsentiert, beispielsweise zur longitudinalen Relaxation in antiferromagnetischen Pulvern. Diese werden in den späteren Kapiteln zur Analyse von experimentellen Daten benutzt.

Eine Serie von ^{17}O-NMR Experimenten an zehn verschiedenen $RE\mathrm{NiO}_3$ Materialien wird in Kapitel 5 diskutiert. Es wird gezeigt, dass die Variation des elektrischen Feldgradienten an der Lage des ^{17}O-Atomkerns über die $RE\mathrm{NiO}_3$ Reihe hinweg inkonsistent scheint mit der Vorhersage von kompletter Ladungsdisproportionierung der Nickel-Ionen in der isolierenden Phase. Temperaturabhängige Experimente an LaNiO_3 zwischen Raumtemperatur und 5 K zeigen dass dieses Material durch eine paramagnetische Fermiflüssigkeit beschrieben werden kann. Dies widerlegt die kürzlich publizierte kontroverse Behauptung, dass LaNiO_3 antiferromagnetisch ordne. Bei Messungen an YNiO_3 wurde eine Bandlücke im magnetischen Anregungs-

spektrum in der antiferromagnetischen Phase gefunden. In $SmNiO_3$ wurden Untersuchungen sowohl unterhalb als auch oberhalb von Raumtemperatur durchgeführt, wobei sowohl über T_N als auch T_{MI} hinweg gemessen wurde. Die Relaxation oberhalb von T_{MI} ist nicht vereinbar mit dem Bild einer Fermiflüssigkeit, und deutet stattdessen auf die Präsenz lokalisierter Spins in den NiO_6 Oktaedern hin. Am Metall–Isolator Phasenübergang wurde anhand der Relaxationsrate T_1^{-1} kein Maximum der magnetischen Fluktuationen gefunden. Somit kann ausgeschlossen werden dass diese den Metall–Isolator Übergang verursachen. Stattdessen nimmt T_1^{-1} erst unterhalb von T_{MI} zu, was zeigt dass die isolierende Phase eine Voraussetzung ist für die magnetischen Fluktuationen, welche bei tieferen Temperaturen zu antiferromagnetischer Ordnung führen. Schlussendlich wird $PrNiO_3$ untersucht als Beispiel für ein System mit $T_N = T_{MI}$. Auch hier wird kein Maximum der magnetischen Fluktuationen beim Phasenübergang gefunden, was dessen Beschreibung als Spindichtewellenübergang ausschliesst.

An $TlNiO_3$, welches eng verwandt ist mit RENiO$_3$, wurden sowohl ^{205}Tl- und ^{203}Tl-NMR als auch μSR Experimente durchgeführt, welche in Kapitel 6 beschrieben werden. Hier wurde zusätzlich zum bereits bekannten Übergang bei T_N ein zweiter magnetischer Phasenübergang entdeckt.

Im letzten Kapitel werden erste ^{175}Lu-NQR Messungen an $LuNiO_3$ präsentiert. Die Daten scheinen auf zwei kristallographisch leicht unterschiedliche Lu-Lagen zu deuten. Falls diese spekulative Interpretation korrekt ist, dann würde dies bedeuten, dass eine sehr schwache Verzerrung des Kristallgitters in allen bisher publizierten strukturellen Untersuchungen übersehen wurde. Die Prüfung dieser Interpretation würde hochreines $LuNiO_3$ benötigen, was bis zum Ende dieses Dissertationsprojekts leider nicht zur Verfügung stand.