

## Abstract

The effect of external pressure on the electronic, magnetic and structural properties of two novel types of transition metal oxides ( $\text{RNiO}_3$  and  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ ) that allows one to investigate the influence of charge ordering, spin-state transition, magnetic ordering and structure on the electrical transport and in particular the mechanism of the metal insulator (MI) transition. The applied experimental methods were electrical resistance, x-ray diffraction,  $^{151}\text{Eu}$  nuclear resonance scattering, magnetization, neutron diffraction and  $\text{K}\beta$  x-ray emission spectroscopy.

The major part of this thesis was devoted to the high pressure investigation of the  $\text{RNiO}_3$  series ( $\text{R} = \text{Sm, Eu, Y and Lu}$ ), in which the temperature-induced MI transition (at a temperature  $T_{MI}$  is connected with an orthorhombic-monoclinic structural phase transition and simultaneous charge ordering of the  $\text{Ni}^{3+}$  ions. At temperatures lower than  $T_{MI}$ , all these compounds undergo antiferromagnetic ordering. In all investigated compounds we find a pressure-induced insulator metal (IM) transition for  $5.4 \leq p \leq 6.2$  GPa, which is in contrast to the temperature-induced MI transition, is not connected with a structural phase transition. The puzzle of the observation of the pressure-induced metallic state in a monoclinic symmetry, where a charge ordered state exists has been unraveled by performing high resolution neutron diffraction measurements on  $\text{LuNiO}_3$  under high pressure. The analysis of the (Ni-O) bond length of the two Ni-sites (Ni1 and Ni2) in  $\text{LuNiO}_3$  reveals that the bond lengths along the  $c$ -axis become nearly equal at 6 GPa which leads to a partial melting of the charge ordering that triggers the IM transition.

The second part of this thesis describes the high pressure study on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  in which the  $\text{Co}^{3+}$  ions exhibit the possibility to change their spin-state. The ground state of the undoped insulating system is the low-spin (LS,  $S = 0$ ) configuration. For doped samples ( $x \geq 0.2$ ) the conductivity and ferromagnetic coupling are suggested to be related to the double exchange of LS  $\text{Co}^{4+}$  and intermediate-spin (IS,  $S = 1$ )  $\text{Co}^{3+}$  states. We have investigated the effect of pressure on the electronic, magnetic and structural properties on a single crystal sample of conducting, ferromagnetic  $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ . Contrary to the results reported on related systems, we find a transition from the conducting to an insulating state and a reduction of the magnetic ordering temperature  $T_C$  with increasing pressure while the lattice structure remains unchanged. The investigation of the effect of pressure on the Co magnetic moment both by magnetization measurements and Co  $\text{K}\beta$  x-ray emission spectroscopy prove that the pressure-induced metal insulator transition is driven by a gradual change of the spin-state of  $\text{Co}^{3+}$  ions from magnetic IS to nonmagnetic LS state.

## Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß äußeren Druckes auf die elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften einiger ausgewählter Übergangsmetalloxid-Verbindungen ( $\text{RNiO}_3$  und  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ ) zu untersuchen. Hauptaugenmerk galt hierbei dem Einfluß der Ladungsordnung, der Spin-Zustandsänderung, magnetischen Ordnung und Struktur auf den elektrischen Transport und insbesondere den Mechanismus des Metall-Isolator (MI)-Übergangs zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden an diesen Verbindungen elektrische Widerstandsmessungen, Röntgen-Diffraktometrie, kernresonante Streuung an  $^{151}\text{Eu}$ , Magnetisierungsmessungen, Neutronen-Diffraktometrie und  $\text{K}\beta$  Röntgenemissionsmessungen durchgeführt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der  $RNiO_3$  ( $R = Sm, Eu, Y$  und  $Lu$ ) Serie, in welcher der temperatur-induzierte MI-Übergang (bei einer Temperatur  $T_{MI}$ ) verknüpft ist mit einem strukturellen Phasenübergang (orthorhombisch-monoklin) und gleichzeitig auftretender Ladungsordnung der  $Ni^{3+}$  Ionen. Darüberhinaus zeigen alle Verbindungen unterhalb  $T_{MI}$  antiferromagnetische Ordnung. Es zeigte sich bei den untersuchten Systemen ein druckinduzierter Isolator-Metall (IM)-Übergang (5 - 7 GPa), der nicht mit einem strukturellen Phasenübergang verknüpft ist. Das Rätsel, daß ein metallischer Zustand in einer monoklinen Struktur auftritt, in der Ladungsordnung existiert, wurde mittels hochauflösender Neutronen-Diffraktometrie an  $LuNiO_3$  gelöst: Die Analyse der (Ni-O) Bindungslänge der zwei  $NiO_6$ -Oktaeder ( $Ni1O_6$  und  $Ni2O_6$ ) zeigt, daß sich die Bindungslängen beider Oktaeder entlang der  $c$ -Achse unter Druck angleichen, was zu einem partiellen Schmelzen der Ladungsordnung führt und den IM-Übergang bewirkt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Hochdruckuntersuchungen der Verbindungsreihe  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ , die den Freiheitsgrad der Spin-Zustandsänderung von  $Co^{3+}$  Ionen hat. Im Grundzustand liegt das undotierte System im Low-Spin (LS,  $S = 0$ ) Zustand vor. Bei Dotierung mit  $Sr^{2+}$  Ionen ( $x \geq 0.2$ ) wird angenommen, daß das Einsetzen der metallischen Leitfähigkeit und ferromagnetischen Kopplung durch den Doppelaustausch zwischen  $Co^{4+}$  (LS) und  $Co^{3+}$  Intermediate-Spin (IS,  $S = 1$ ) Ionen hervorgerufen wird. Bei der Hochdruckuntersuchung an einem metallischen, ferromagnetischen Einkristall  $La_{0.82}Sr_{0.18}CoO_3$ , wurde ein Übergang von einem leitenden in einen isolierenden Zustand sowie eine Reduzierung der magnetischen Ordnungstemperatur  $T_C$  mit zunehmenden Druck festgestellt, wobei die Kristallstruktur unverändert bleibt. Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Beobachtungen an verwandten Übergangsmetalloxiden. Die Beobachtung des druckinduzierten isolierenden Zustands wird durch eine graduelle Änderung des  $Co^{3+}$  Spin-Zustands von einem magnetischen IS- zu einem unmagnetischen LS-Zustand erklärt. Den mikroskopischen Beweis für einen druckinduzierten Spinübergang liefert die druckabhängige Untersuchung mittels Co  $K\beta$  Röntgenemission-Spektroskopie.