

## 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 druck-induzierten 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.