

# Abstract

The present thesis deals with the investigation of pressure-induced unusual ground states in different correlated electron systems. This is motivated by the rich diversity of the ground state properties of these compounds which originates from the interplay between microscopic degrees of freedom of the electronic system (charge, orbital, and spin) and their coupling to the lattice. In this respect, external pressure can be used to tune such an interplay/competition between these degrees of freedom by changing the lattice parameters of the system. High pressure measurements of the electrical resistivity and the lattice parameters were performed up to pressures of about 30 GPa on TiOCl,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) and SnO, which represents a nonmagnetic parent compound to the recently discovered Fe-based high temperature superconductors. In addition, high pressure x-ray absorption spectroscopy (XAS) at the Ti K edge,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and measurements of the electrical resistivity in external magnetic fields were done.

The low dimensional  $S = 1/2$  Mott insulator TiOCl ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $3d^1$ ) is of particular interest mainly since it undergoes a spin-Peierls transition at low temperatures ( $T_{\text{SP}} = 67$  K) at which the spin-lattice system dimerizes to a singlet ground state with a spin gap. As it is suggested that TiOCl is close to a insulator to metal transition, it is expected that external pressure may induce a metallic and even superconducting state as observed in other low dimensional systems (e.g.  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  and  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ). Indeed a pressure-induced metallic state has been recently suggested to occur at 12 GPa on the basis of high pressure infrared spectroscopy data. We have investigated the effect of pressure on the electrical transport which showed that the insulating behavior is strongly suppressed with increasing pressure. However, a metallic state of TiOCl could not be induced up to 24 GPa. The pressure dependence of the electrical transport gap  $E_g$  is reduced abruptly at 13 GPa which was explained by a simple model on the basis of the anomalous pressure dependence found for the  $a$ -axis above  $\sim 11$  GPa. Moreover, a qualitative analysis of the high pressure XAS spectra provided evidence for a change of both the local structure around the Ti atoms and the electronic structure.

The system  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  (cubic B20 structure) reveals a variety of interesting electronic and magnetic properties. The undoped sample FeSi is known as a nonmagnetic narrow-gap semiconductor with an electrical transport gap of  $E_g \sim 60$  meV. We found a gradual transition from the semiconducting state to a metallic state in FeSi for  $p \gtrsim 15$  GPa without a corresponding change of the symmetry of the structure. The pressure dependence of  $E_g$  was suggested to be due to the existence of defect states, even present in high quality samples, in the narrow gap of FeSi close to the Fermi level which shift to higher energies and broaden with increasing pressure resulting in a gradual formation of a metallic state. A comparison between previous high pressure resistivity data on FeSi and the present results showed that the controversy of the pressure dependence  $E_g$  is intimately related to the sample

quality, i.e. amount and maybe nature of defect states.

In comparison to FeSi, the investigation of the electronic, magnetic, and structural properties of the doped ferromagnetic samples  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}$  and  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$  are of particular interest regarding the expected pressure-induced magnetic to nonmagnetic transition (quantum phase transition (QPT)) and the associated anomalous metallic ground state near the quantum critical point (QCP). We observed in both samples a gradual suppression of the ferromagnetic state with a QPT at pressures of  $p \sim 11$  GPa and  $p \sim 12$  GPa, respectively, which is not connected with a structural phase transition. A comparison of the critical pressure  $p_c$  for the QPT in the samples to that previously studied ( $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$ ,  $p_c \sim 7$  GPa) gave no clear systematic or trend regarding the strength of the ferromagnetic state with increasing Co concentration. Our  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy measurements at low temperatures showed that the suppression of the ferromagnetic state is rather strongly coupled to their different degree of chemical disorder. It was further observed that regardless of the degree of disorder all samples reveal similar non-Fermi liquid behavior, namely  $\rho(T) \propto T$ . This clearly indicates that the unusual behavior (exponent  $n \sim 1$ ) is not due to the existence of disorder but rather an intrinsic feature of the ground state of the system.

The main interesting aspect of the present high pressure study on the diamagnetic semiconductor SnO is that it exhibits the same structural properties and a similar electronic structure (in the metallic state for  $p \gtrsim 5$  GPa) to the recently discovered  $\beta$ -FeSe superconductor with  $T_c = 8$  K at ambient pressure. Thus, the investigation of possible pressure-induced superconductivity in SnO should provide an answer to the question whether compounds with the simple  $\alpha$ -PbO structure but which do not contain Fe would exhibit superconductivity. We found that SnO undergoes a transition to a metallic and superconducting state for  $p \gtrsim 6$  GPa with a maximum superconducting transition temperature  $T_c \approx 1.4$  K at 9 GPa. The pressure dependence of  $T_c$  revealed a dome-like behavior (with vanishing  $T_c$  for  $p > 16$  GPa) resembles of that reported for other FeAs superconductors, in particular for  $\beta$ -FeSe. Pressure-dependent band structure calculations demonstrate that the Fermi surface topology and nesting properties of SnO are common features with FeAs superconductors and possibly responsible for the observed pressure-induced superconductivity in SnO. In such a case, the low  $T_c$  value of superconducting SnO could be explained in the weak coupling scenario by direct pair hopping between electron and hole pockets rather than by spin fluctuations which usually lead to strong electron correlations and, thereby, higher values of  $T_c$ .

# Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss von äußerem Druck  $p$  auf die Grundzustandseigenschaften ausgesuchter elektronisch korrelierter Materialien zu untersuchen. Hintergrund ist dabei, dass die Grundzustandseigenschaften dieser durch konkurrierende Freiheitsgrade (Spin, Ladung, Orbitale) bestimmt sind, die auf Grund ihrer Kopplung an den Gitterfreiheitsgrad durch äußeren Druck beeinflusst werden können. Dies kann zur Ausbildung ungewöhnlicher Grundzustände unter hohem Druck führen. Für die Untersuchungen wurden vornehmlich Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands und der Gitterparameter an den Verbindungen TiOCl,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) und SnO bei verschiedenen Drücken bis zu 30 GPa durchgeführt. SnO wurde dabei aufgrund der Ähnlichkeit seiner strukturellen Eigenschaften und der elektronischen Struktur zu denen der kürzlich entdeckten Fe-basierten Hochtemperatur-Supraleiter ausgewählt. Zusätzlich zu den Widerstandsmessungen und zur Röntgendiffraktion wurden Messungen der Feinstruktur oberhalb der Ti K Absorptionskante,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-Spektroskopie und Magnetwiderstandsmessungen in äußeren magnetischen Feldern bis 8 T durchgeführt.

Der niedrigdimensionale Mott Isolator TiOCl ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $3d^1$ ) zeigt einen ungewöhnlichen Spin-Peierls Übergang und orbitale Ordnung, was auf eine starke Kopplung an den Gitterfreiheitsgrad hinweist. Besonders interessant ist die Möglichkeit eines druckinduzierten metallischen und eventuell supraleitenden Zustands vor dem Hintergrund der Entdeckung von druckinduzierter Supraleitung in anderen niedrigdimensionalen Systemen, wie z.B.  $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Tatsächlich zeigten die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen an TiOCl in dieser Arbeit eine dramatische Abnahme des spezifischen Widerstands und des isolierenden Verhaltens mit zunehmenden Druck, allerdings wurde ein metallischer Zustand von TiOCl auch bei 24.2 GPa nicht erreicht. Die abrupte Abnahme der Druckabhängigkeit der Energielücke  $E_g$  bei 13 GPa steht in Zusammenhang mit der anomalen Druckabhängigkeit der  $a$ -Achse oberhalb von 11 GPa, da sie die druckinduzierte Zunahme des Hüpfens von Elektronen entlang dieser Achse oberhalb von 11 GPa blockiert. Die mit der anomalen Druckabhängigkeit von  $a$  einhergehende Änderung der lokalen Struktur um das  $\text{Ti}^{3+}$  Ion sowie die Änderung der elektronischen Eigenschaften konnten durch spektroskopische Messungen an der Ti K Absorptionskante nachgewiesen werden.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der interessanten Reihe  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ), deren Mitglieder alle in der kubischen B20-Struktur kristallisieren. In der Ausgangssubstanz FeSi führt die Korrelation der  $3d$ -Elektronen zu einer bemerkenswert scharf strukturierten Bandstruktur mit einer kleinen Energielücke  $E_g \approx 60$  meV an der Fermikante, die von schmalen Bändern mit hoher Zustandsdichte umgeben ist. Diese Situation führt zu interessanten magnetischen, thermischen und elektronischen Eigenschaften. Der hier untersuchte Aspekt sind die

widersprüchlichen Berichte über die Druckabhängigkeit der Energielücke  $E_g$  in einem begrenzten Druckbereich ( $\lesssim 9$  GPa). Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Metall-Isolator (MI) Übergang in einer hochwertigen FeSi-Probe bei 15 GPa nachgewiesen. Die Druckabhängigkeit von  $E_g$  wurde auf den Einfluss von unvermeidbaren Defektzuständen an der Fermi-Kante zurückgeführt. Messungen des Magnetwiderstandes in der metallischen Hochdruckphase weisen außerdem auf eine itinerante Natur der  $3d$ -Elektronen hin.

Durch Ersetzen von Fe Atomen mit Co Atomen (Elektronendotierung) wird die interessante Reihe  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  erhalten, in der für  $0.05 \leq x \leq 0.7$  eine helikale magnetische Ordnung beobachtet wird, die der in MnSi und FeGe ähnlich ist. Besonders interessant ist die Beobachtung eines Quantenphasenübergangs in  $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Si}$  ( $T_C \sim 43$  K) bei etwa 7 GPa, bei dem eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes beobachtet wurde ( $\rho \propto T$ ). In der vorliegenden Arbeit zeigten druckabhängige Widerstandsmessungen an  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}$  ( $T_C \sim 11$  K) und  $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$  ( $T_C \sim 32$  K) einen Quantenphasenübergang bei beiden Verbindungen bei etwa 11 GPa bzw. 12.5 GPa. Die Beobachtung der gleichen ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei  $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}$  beweist, dass es sich dabei um eine intrinsische Eigenschaft von  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  handelt, die nicht durch die durch Dotierung verursachte Unordnung beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu konnte mittels  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-Spektroskopie gezeigt werden, dass die zunehmende Unordnung ursächlich für die beobachtete zunehmende Instabilität des Magnetismus mit zunehmender Dotierung in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  ist.

Der unmagnetische Halbleiter SnO weist starke Ähnlichkeit seiner strukturellen Eigenschaften und der elektronischen Struktur mit denen der neuen Fe-basierten Hochtemperatur-Supraleitern auf. Dies wirft direkt die Fragestellung auf, ob ein supraleitender Grundzustand in SnO herbeigeführt werden kann. Durch die Abwesenheit von einem magnetischen Atom (Fe) in SnO würden erhebliche theoretische Einsichten in den Mechanismus von Hochtemperatur-Supraleitung erwartet. Eine zusätzliche Motivation stellt die Beobachtung eines MI Übergangs bei 5 GPa durch Reflektivitätsmessungen und Bandstrukturechnungen unter Druck dar. Tatsächlich zeigten die vorliegenden Widerstandsmessungen einen druckinduzierten metallischen Zustand von SnO für  $p \geq 5.8$  GPa der außerdem vom Auftreten einer supraleitenden Phase unterhalb von etwa 1.4 K begleitet wird. Es wurde festgestellt, dass die Sprungtemperatur  $T_c$  für 9.3 GPa ein Maximum zeigt und bei Druckerhöhung auf 16.2 GPa beinahe unterdrückt wird. Da die Fe-basierten Hochtemperatur-Supraleiter ein ähnliches Verhalten der Sprungtemperatur mit Druck aufweisen, erscheint eine Ähnlichkeit der zu Grunde liegenden Mechanismen für die Supraleitung möglich. Tatsächlich zeigten Berechnungen der Fermiflächen und der Nestingeigenschaften von SnO eine Ähnlichkeit zu denen der Fe-basierten Hochtemperatur-Supraleitern. Die Möglichkeiten zur Beschreibung der Supraleitung in SnO und der beobachteten niedrigen Werte von  $T_c$  für SnO wurden diskutiert.