



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Coherent X-ray scattering of charge order dynamics and phase separation in titanates

Shi, B.

Publication date

2017

Document Version

Other version

License

Other

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Shi, B. (2017). *Coherent X-ray scattering of charge order dynamics and phase separation in titanates*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Summary

Oxides of transition metals display a plethora of fundamentally interesting and potentially technologically relevant properties, including metallic, semiconducting, insulating, magnetic and superconducting behavior. The foundations for this flexibility lie in the close balance between the factors controlling the charge, orbital and spin degrees of freedom in such oxides. One characteristic of many complex oxides are phase transitions between different quantum states of matter, for example between a conducting and insulating state or between a paramagnetic and magnetically ordered state. In this thesis, we describe the experiments on the metal-insulator transition (MIT) in a family of doped titanium oxides, $\text{Er}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$. Rather than simply switching between metallic and insulating states, these systems display co-existence of these antagonistic phases, and the investigation of their interplay and dynamics lies at the heart of this thesis project. Advanced X-ray techniques, using both hard and soft X-rays - from storage ring and free electron laser sources - have been adopted and adapted to probe the phase separation occurring near the MIT in the $\text{Er}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ system.

After introducing the contents and scope of the thesis in Chapter 1, the relevant theory is reviewed in Chapter 2. Chapter 3 treats the experimental state-of-the-art. For the Ca doping level studied, there is a first-order like MIT at temperatures around 160 K, which is accompanied by charge and orbital ordering. Much challenging and interesting physics is hidden in both the dynamics of the ordering phenomena during the MIT and in the manner by which the separated phases spontaneously spatially arrange across the transition, and these themes form the basis of Chapters 4 and 5.

Chapter 4 reports a thorough and careful search for the effects of dynamics of this phase separation using the scattering of coherent X-rays. Great effort was expended to improve the stability of advanced coherent X-ray scattering set-ups at synchrotrons and to use the unique capabilities of the X-ray free electron laser source, LCLS. We were successful in pushing the temporal limits for coherent X-ray scattering to capture *equilibrium* charge order dynamics in a solid to only a single second. Nevertheless, the charge order in the Ca-doped titanate is found to be static at thermal equilibrium, although we do show it to display stick-slip dynamics when subjected to a temperature change.

In the final results chapter (Chapter 5), advanced X-ray microdiffraction and related structural probes unexpectedly uncovered beautiful, self-organized, meso-scale patterns of stripes in the co-existing, spatially separated metallic and insulator phases occurring at and close-to the metal-insulator transition. Their significance in this case and also as a general phenomenon in other complex oxide MITs is discussed.

Samenvatting

Oxiden van overgangsmetalen hebben uiteenlopende fundamenteel interessante en mogelijk technologisch relevante eigenschappen, waaronder metallisch, halfgeleidend, isolerend, magnetisch en supergeleidend gedrag. De fundamenteen voor deze flexibiliteit liggen in het evenwicht tussen de factoren die invloed hebben op de lading, baan en spin vrijheidsgraden in deze oxiden. Een karakteristieke eigenschap van veel complexe oxiden is een faseovergang tussen verschillende kwantum toestanden van materie, bijvoorbeeld tussen een geleidende en een isolerende toestand of tussen een paramagnetische en een magnetisch geordende toestand. In deze scriptie beschrijven we experimenten op een metaal-isolator transitie (MIT) in een familie van gedoteerde titanium oxiden, $\text{Er}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$. In plaats van simpelweg te schakelen tussen metallische en isolerende toestanden, bestaan deze antagonistische fases naast elkaar. Het onderzoek naar de wisselwerking en dynamica van deze systemen staat centraal in dit project. Geavanceerde Röntgen technieken, met zowel harde als zachte Röntgen straling afkomstig van een synchrotron en vrije elektron laser, zijn gebruikt en aangepast om de fasescheiding tijdens de MIT van $\text{Er}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_3$ te onderzoeken. Na een introductie van de scriptie in hoofdstuk 1, wordt de relevante theorie besproken in hoofdstuk 2. Hoofdstuk 3 behandelt de experimentele state-of-the-art. Het Ca doteringsniveau wat hier bestudeerd is geeft een eerste orde MIT bij een temperatuur van ongeveer 160 K, welke is vergezeld van lading en baan ordening. Veel uitdagende en interessante fysica is verborgen in de dynamica en ordening fenomenen bij de MIT en in de manier waarop de gescheiden fasen zich spontaan ruimtelijk verdelen gedurende deze overgang. Dit vormt de basis voor hoofdstukken 4 en 5. Hoofdstuk 4 rapporteert een grondige en nauwkeurige zoektocht naar de effecten van de dynamica van deze fase overgang met behulp van coherente Röntgen verstrooiing. Er is veel moeite genomen om de stabiliteit van geavanceerde coherente Röntgen verstrooiing opstellingen van synchrotrons te verbeteren en om de unieke eigenschappen van de vrije elektron X-ray laser (LCLS) te gebruiken. We hebben de temporale limieten van coherente Röntgen verstrooiing opgerekt om succesvol evenwicht lading order dynamica vast te leggen in de vaste stof in een enkele seconde. Desondanks is gevonden dat de ladingsordening in deze Ca gedoteerde titanaat statisch is bij thermisch evenwicht, hoewel we wel 'stick-

slip' dynamica aantonen bij temperatuur verandering. In het laatste hoofdstuk (hoofdstuk 5) tonen geavanceerde Röntgen microdiffractie en andere gerelateerde structurele probes onverwachts mooie, zelf georganiseerde, meso schaal streep patronen in de naast elkaar bestaande, ruimtelijk gescheiden metallisch en isolerende fasen in en nabij de metaal-isolator overgang. De significantie hiervan in dit geval en ook in een algemeen geval voor andere complexe oxiden MITs wordt besproken.