

Kurzfassung in Englisch

Rich physical properties of transition metal oxides originate from the cooperative behaviors of charge, spin, orbital as well as their couplings to the lattice. Transition metal oxides can be good insulators, semiconductors, metals, or even superconductors, and some of them exhibit a metal-insulator transition. The competitive electronic phases/states are often within an energy range of several meVs, which can be controlled by external parameters such as temperature, physical pressure, chemical pressure, and applied field (magnetic or electric). This, of course, gives scientists many opportunities to understand the underlying mechanisms and to explore new phenomena. In fact, trying to understand transition metal oxides has largely challenged our conventional view of solid state physics.

This electronic complexity has been regarded as a crucial role to understand many epochal phenomena such as superconductivity, colossal magnetoresistance, multiferroics, metal-insulator transitions and so on. Both experimental and theoretical developments have been progressing in the past decades, but still there are many underlying mechanisms far from clear. Therefore, direct probings of charge, spin, and orbital states in these systems can greatly help one to understand the underlying physics of these novel phenomena.

The well-developed soft x-ray absorption spectroscopy is extremely sensitive to the local electronic structure, including charge, spin, and orbital states of the ground state. Further, resonant soft x-ray diffraction delivers the ordered (structure-selective) information; only the spatially coherent contributions from the respective order are detected. Thanks to synchrotron light sources, photons in a wide energy range from several eVs to thousands of eVs and highly bright x-rays are provided, which greatly help to perform spectroscopic experiments in a convenient way and largely save experimental time. One can tune photon energies as wished such that the interested absorption edges of investigated materials can be reached; for example Oxygen *K*-edge ($1s-2p$, ~ 530 eV) and transition metal *L*-edges

($2p$ - $3d$, ~ 400 - 1000 eV), etc.. The aim of this thesis is to directly probe these electronic phases and states in some interesting transition metal oxides by using synchrotron-based spectroscopies such as soft x-ray absorption, resonant soft x-ray diffraction, and photoemission. This is also combined with configuration-interaction cluster calculations and density-functional calculations.

Kurzfassung in Deutsch

Die Vielfalt an physikalischen Eigenschaften, die Übergangsmetalloxide zeigen, haben ihren Ursprung im Zusammenwirken von Ladung, Spin und Orbitalen sowie deren Kopplung an das Gitter. Übergangsmetalloxide können gute Isolatoren, Halbleiter, Metalle oder sogar Supraleiter sein; einige zeigen einen Metall-Isolator-Übergang. Die verschiedenen elektronischen Phasen/Zustände sind oftmals nur wenige meV von einander entfernt, so dass man diese durch externe Parameter wie Temperatur, mechanischer Druck, chemischer Druck oder äußeres (magnetisches oder elektrisches) Feld kontrollieren kann. Damit hat man als Wissenschaftler viele Möglichkeiten, die zugrunde liegenden Mechanismen zu verstehen und neue Phänomene zu erforschen. In der Tat hat der Versuch, Übergangsmetalloxide zu verstehen, unser konventionelles Bild der Festkörperphysik stark in Frage gestellt.

Allgemein wird die komplexe elektronische Struktur als essentiell angesehen für das Verständnis vieler herausragender Phänomene wie Supraleitung, kolossaler Magnetowiderstand, Multiferroizität und Metall-Isolator-Übergänge. Trotz Fortschritten in der experimentellen als auch die theoretischen Entwicklung in den vergangenen Jahrzehnten, sind viele der zugrunde liegenden Mechanismen bei weitem noch nicht verstanden. Somit kann die direkte Untersuchung der Ladungs-, Spin- und Orbitalzustände eine große Hilfe beim Verständnis der zugrunde liegenden Physik dieser neuartigen Phänomene sein.

Die weit entwickelte Technik der Röntgenabsorptionsspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung ist extrem empfindlich auf die lokale Struktur, einschließlich des Ladungs-, Spin- und Orbitalzustands des Grundzustands. Zusätzlich liefert die resonante weiche Röntgenbeugung (struktureselektiv) Informationen über die Ordnung; nur die räumlich kohärenten Beiträge der gewünschten Ordnung werden detektiert. An Synchrotronstrahlungsquellen steht intensive Röntgenstrahlung im großen Energiebereich von einigen eV bis hin zu Tausenden von eV zur Verfügung, was stark dabei hilft, spektroskopische Experimente bequem durchzuführen und viel Zeit beim Expe-

rimentieren spart. Man kann die Photonenenergie nach Wunsch einstellen, so dass die gewünschte Absorptionskante des untersuchten Materials erreicht werden kann; beispielsweise die Sauerstoff-*K*-Kante ($1s-2p$, ~ 530 eV) oder die Übergangsmetall-*L*-Kanten ($2p-3d$, $\sim 400-1000$ eV). Das Ziel dieser Dissertation ist es, die elektronischen Phasen und Zustände in einigen interessanten Übergangsmetalloxiden mit Synchrotronbasierten Spektroskopien wie weicher Röntgenabsorption, resonanter weicher Röntgenbeugung und Photoemission direkt zu messen. Dies wird kombiniert mit Konfigurationsinteraktions-Clusterrechnungen und Dichtefunktionalrechnungen, um an weitere quantitative Informationen zu kommen.