

Abstract

Transition metal oxides form a fascinating class of materials that offer an abundance of unusual physical phenomena. In this thesis, we examine the relationship between the electronic degrees of freedom and the magnetic properties of selected novel transition-metal oxides. With soft x-ray absorption spectroscopy and its x-ray linear dichroism, the charge and orbital states of the transition metal ions are studied. Bulk magnetization measurements are complemented by x-ray magnetic circular dichroism measurements to study the local magnetic properties. The data are interpreted using cluster calculations that include full atomic multiplet theory.

The magnetic susceptibility of the layered perovskite $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ in a temperature range of 300 to 1000 K is studied with the focus on the spin state of Co^{3+} . The magnetism for lower temperatures can be described by paramagnetic Co^{2+} in the high-spin state and Co^{3+} is in the non-magnetic low-spin state. Above room temperature, an increase in susceptibility compared to the behavior expected from Co^{2+} is seen, which we attribute to a thermally-induced spin-state transition of Co^{3+} . With YBaCo_4O_7 and $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$, two new classes of materials are been studied that are based on the *Swedenborgite* or ‘114’ oxide structure, where the transition metals are coordinated in oxygen tetrahedra constituting kagomé sublattices. $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ and $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ are characterized as frustrated magnetic systems. We find Co^{2+} and Fe^{3+} as charge states. For the mixed-valent cobaltate YBaCo_4O_7 , both the Co^{2+} and Co^{3+} are found to be in the high-spin state. The stability of these high-spin states in tetrahedral coordination is compared with those in the octahedral coordination. $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ is a mixed-valent transition metal oxide having both Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in tetrahedral coordination. We discuss the x-ray linear dichroism, finding that the Fe^{2+} ion in the unusual tetrahedral coordination is Jahn-Teller active having a $x^2 - y^2$ -like electron for the minority spin. There is an appreciable orbital moment of about $L_z = 0.36$ caused by multiplet interactions. For multiferroic MnWO_4 and antiferromagnetic CoWO_4 , we determine the ground states of the magnetic Mn^{2+} and Co^{2+} ions. It is shown that the orbital moment in CoWO_4 is responsible for the collinear antiferromagnetism, while the small size of spin-orbit coupling effects make spiral magnetic order in MnWO_4 possible, enabling the material to be multiferroic. The orbital character of the V 3d shell in YVO_3 is examined by x-ray absorption spectroscopy. We trace the changes in orbital polarization in the different magnetically and orbitally ordered phases. It is indicated that the orbital character is slightly different from what is expected from the local bond lengths, and that long-range crystal field effects may come into play. In the transition metal heavy-fermion compound $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$, the Cu 3d electrons form a rather localized ionic Cu^{2+} state, while the Ru 4d electrons are likely to be of itinerant character. Resonant photoemission spectra on the Cu- L_3 absorption edge show that a small but sizeable amount of Cu 3d states is close to the Fermi level.

Kurzzusammenfassung

Übergangsmetalloxide bilden eine faszinierende Klasse von Materialien und bieten eine Vielfalt an physikalischen Phänomenen. In dieser Doktorarbeit wird der Zusammenhang der elektronischen Freiheitsgrade mit den magnetischen Eigenschaften in ausgesuchten neuartigen Übergangsmetalloxiden untersucht. Mit Röntgenabsorptionsspektroskopie und dem zugehörigen linearem Dichroismus werden die Ladungs- und Orbitalzustände der Übergangsmetallionen untersucht. Mit Magnetisierungsmessungen in Verbindung mit magnetischen zirkularem Dichroismus werden lokale magnetische Eigenschaften studiert. Die experimentellen Daten werden mit Hilfe von Klusterrechnungen interpretiert.

Die magnetische Suszeptibilität der Schichtperovskite $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ wird in einem Temperaturbereich von 300 bis 1000 K untersucht. Für tiefe Temperature kann die Suszeptibilität durch den Paramagnetismus der Co^{2+} -Ionen verstanden werden, wobei sich Co^{3+} hierbei im unmagnetischen Niedrigspinzustand befindet. Die Messungen zeigen über Raumtemperatur eine Zunahme der Magnetisierung im Vergleich zu dem erwarteten Moment für Co^{2+} . Die Zunahme des Moments kann einem temperaturinduzierten Spinübergang der Co^{3+} -Ionen zugeordnet werden. Mit YBaCo_4O_7 und $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ wurden zwei neue Materialklassen untersucht, welche auf der *Swedenborgit*- oder „114“-Oxidstruktur beruhen, in denen die Übergangsmetallionen tetraedrisch koordiniert sind und Kagomé-Untergitter bilden. In der magnetischen Suszeptibilität von $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ und $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ zeigt sich magnetische Frustration, und als Valenzen werden Co^{2+} und Fe^{3+} gefunden. Im gemischtvalenten Kobaltat YBaCo_4O_7 befinden sich sowohl Co^{2+} als auch Co^{3+} im Hochspinzustand. Die Stabilität der Spinzustände in der tetraedrischen Koordination werden mit der oktaedrischen Koordination verglichen. $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$ ist ein gemischtvalentes Übergangsmetalloxid mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in tetraedrischer Koordination. Anhand des linearen Dichroismus zeigt sich dass das Fe^{2+} -Ion in der ungewöhnlichen tetraedrischen Koordination Jahn-Teller-aktiv ist, wobei das $d_{x^2-y^2}$ Orbital im e -Niveau für das Minoritätsspinelektron stabilisiert wird. Fe^{2+} hat ein nennenswertes orbitales Moment von etwa $L_z = 0.36$ als Folge von Multiplet-Wechselwirkungen. Der Orbitalcharakter der V $3d$ -Schale in YVO_3 wird anhand von Röntgenabsorptionsdaten untersucht. Wir verfolgen die Änderung der orbitalen Polarization in den verschiedenen magnetischen und orbitalgeordneten Phasen. Es zeigt sich dass der orbitale Charakter sich von den Erwartungen, denen die lokalen Bindungslängen zu Grunde liegen, unterscheidet, und dass damit langreichweitige Kristallfeldefekte aktiv sein könnten. Im Schwerfermionen-Übergangsmetalloxid $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ befinden die Cu- $3d$ -Elektronen sich in einem eher lokalisierten ionischen Cu^{2+} Zustand, während die Ru- $4d$ -Elektronen einen itineranten Charakter haben. Resonante Photoemission and der Cu- L_3 -Absorptionskante zeigt dass ein nennenswerter Teil der Cu- $3d$ -Zustände nahe an der Fermikante liegt.