

Abstract

Transition metal oxides are a fascinating class of materials showing a wealth of fascinating properties. These include metal-insulator transition in the early transition metal oxides, the colossal magnetoresistance in the manganates, the occurrence of stripe phases in the nickelates, and the high- T_c superconductivity in the cuprates. The cobaltates form a special subclass in the sense that this single subclass covers a very wide range of different properties. For example, one can find not only giant magnetoresistance in $RENi_{0.3}Co_{0.7}O_3$, and superconductivity in $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$, but also exceptionally high thermopower in $NaCo_2O_4$, and even unique phenomena like the spin-blockade behavior in $HoBaCo_2O_{5.5}$ and $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$.

Much of these spectacular phenomena have their origin in the interplay among the charge, orbital, and spin degrees of freedom of the constituent transition metal ions. Special to the cobaltates with respect to the other subclasses like the cuprates, nickelates and manganates, is that the Co ions possess not only the “spin-up” and “spin-down” degrees of freedom, but also the possibility for a spin-state change: Co^{3+} and Co^{4+} ions can be tuned to have a high spin (HS) ($S=2$; $S=5/2$), a low spin (LS) ($S=0$; $S=1/2$), and an intermediate spin (IS) ($S=1$; $S=3/2$) state. These different spin states have also quite different orbital occupation. This enormous flexibility of the Co ions to have quite different local electronic states forms a challenge for experimentalists and theorists to explain and predict the properties of cobaltates.

In this thesis we investigate the electronic structure of selected cobaltates using X-ray absorption and photoemission spectroscopy combined with configuration-interaction (CI) cluster calculations to further understand their electronic and magnetic properties.

This thesis starts with the study on the spin state of the Co^{3+} ions in $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.63}$, which is claimed to have orbital ordering from the octahedral IS Co^{3+} ions. The Co- $L_{2,3}$ and O- K X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements reveal that Co^{3+} ions at octahedral, pyramidal, and tetrahedral sites are all in the HS state. Then we investigate valence and spin states of Co in $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ to understand its magnetic behavior. Ru- $L_{2,3}$ XAS for $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ clearly reveals a Co^{3+}/Ru^{5+} state, and not a Co^{4+}/Ru^{4+} state. The octahedral Co^{3+} ions are in the unusual HS state, which is consistent with the large Co-O distance obtained from Co- K EXAFS data. Under high pressure the Co $K\beta$ X-ray emission spectra show a collapse of spin moment, reflecting a HS to a LS transition for Co^{3+} ions.

Next we continue to cobalt oxides with a formal valence of 4+. Our study

begins with a Co^{4+} compound with a semiconducting behavior, BaCoO_3 . By comparing the X-ray magnetic circular dichroism spectra with the results of the CI cluster calculations, we find that the LS Co^{4+} ions in BaCoO_3 are in the D_{3d} local symmetry and that the t_{2g} hole is in the e_g^π orbital. Further, we investigate the spin state of the Co ions in Sr_2CoO_4 , which is metallic and ferromagnetic. We find that the Co^{4+} ions in Sr_2CoO_4 are in the unusual IS state, and the IS state is realized because of the negative value of the charge transfer energy, which leads to a ground state that is dominated by the ligand hole configuration. The IS state is further stabilized by the elongated tetragonal distortion associated with the layered crystal structure. The ferromagnetic metallic character of Sr_2CoO_4 can be naturally explained by the presence of this IS state.

After the investigation of the cobalt oxides with single valence, we start to study two mixed-valence systems, Na_xCoO_2 and $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$). First, we investigate the orbital occupation and local symmetry of Co in Na_xCoO_2 . Because of the small hopping integral compared with the energy difference between the XAS final states of Co^{3+} and Co^{4+} , one can describe this mixed valence system as an incoherent sum of Co^{3+} and Co^{4+} signals. We find a good comparison of the XAS spectra to CI calculations based on a local D_{3d} symmetry, which implies a mixture between the cubic t_{2g} and e_g orbitals. We determine that the t_{2g} holes in both compounds, $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ and $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, reside mainly in the a_{1g} orbital. From the study of Na_xCoO_2 , we learn that the valence state of the mixed-valence systems with a narrow band can be determined by XAS studies. Then, we address the unresolved issue concerning the Co valence in the superconducting bilayer hydrated $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) by use of the Co- $L_{2,3}$ and O- K XAS. We find that the Co valence lies in a narrow range from +3.3 to +3.4 for all studied $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ samples, as opposed to +3.65 according to Na content only. Consequently we propose to modify the phase diagram, where the electronic structure of the superconducting phase is quite close to that of the $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ system. This result suggests that the presence of in-plane spin fluctuations could play a key role for the presence of the superconducting behavior.

We also study the orbital polarization of Mn^{3+} ions in orthorhombic DyMnO_3 single crystals. We observe a very strong polarization dependence in the Mn $L_{2,3}$ X-ray absorption spectra, which indicates a distinct anisotropic orbital occupation. *Ab initio* electronic-structure calculations propose the existence of a strong orbital polarization in the e_g band with a staggered $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ -type ordering pattern in the ab plane. This finding excellently agrees with our quantitative analysis of the spectra.

Kurzzusammenfassung

Übergangsmetalloxide bilden eine faszinierende Klasse von Materialien mit einer Fülle an faszinierenden Eigenschaften. Diese beinhalten Metall-Isolatorübergänge in den frühen Übergangsmetalloxiden, den kolossalen Magnetwiderstand in Manganaten, das Vorkommen von Streifenphasen in Nickelaten und die Hochtemperatursupraleitung in Kupraten. Kobaltate bilden hierbei eine spezielle Unterklasse, die alleine einen sehr weiten Bereich von verschiedenen Eigenschaften abdecken. So findet man zum Beispiel nicht nur riesige Magnetwiderstände in $RENi_{0.3}Co_{0.7}O_3$ sowie Supraleitung in der Verbindung $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$, sondern auch außergewöhnlich hohe Thermokraft in $NaCo_2O_4$ und sogar einzigartige Phänomene wie das Spinblockadeverhalten in $HoBaCo_2O_{5.5}$ und $La_{1.5}Sr_{0.5}CoO_4$.

Viele dieser spektakulären Phänomene haben ihren Ursprung in dem Zwischenspiel von Ladungs-, Orbital- und Spinfreiheitsgraden der enthaltenen Übergangsmetallionen. Als Spezialität bei den Kobaltaten im Vergleich zu den Kupraten, Nickelaten und Manganaten, haben Kobaltionen für den Spin nicht nur den Freiheitsgrad für „hoch“ und „runter“, sondern auch die Möglichkeit ihren Spinzustand zu ändern: Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen können in den High-Spin- (HS) ($S=2$; $S=5/2$), den Low-Spin- (LS) ($S=0$; $S=1/2$) und den Intermediate-Spin-Zustand (IS) ($S=1$; $S=3/2$) gebracht werden. Die verschiedenen Spinzustände haben auch verschiedene orbitale Besetzungen. Diese enorme Flexibilität der Kobaltionen in ihrer lokalen elektronischen Struktur bildet eine Herausforderung für Experimentalisten und Theoretiker, die Eigenschaften der Kobaltate zu erklären und vorherzusagen.

In dieser Arbeit untersuchen wir die elektronische Struktur von ausgesuchten Kobaltaten mit Röntgenabsorptions- und Photoelektronenspektroskopie, kombiniert mit Configuration-Interaction-Klusterrechnungen (CI) zum tieferen Verständnis ihrer elektronischen und magnetischen Eigenschaften.

Diese Arbeit beginnt mit der Studie des Spinzustands der Co^{3+} -Ionen in $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.63}$, welches orbitale Ordnung von oktaedrisch koordinierten IS Co^{3+} -Ionen aufweisen soll. Die Co- $L_{2,3}$ - und O- K -Röntgenabsorptionsspektren (XAS) enthüllen dass sich die Co^{3+} -Ionen in oktaedrischen, pyramidalen und tetraedrischen Gitterplätzen alle im HS-Zustand befinden. Dann untersuchen wir Valenz und Spinzustände von Kobalt in $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ zum Verständnis der magnetischen Eigenschaften. Ru- $L_{2,3}$ -XAS-Spektren von $SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_3$ zeigt eindeutig einen Co^{3+}/Ru^{5+} -Zustand, und nicht etwa einen Co^{4+}/Ru^{4+} -Zustand. Die oktaedrisch koordinierten Co^{3+} -Ionen befinden sich in dem ungewöhnlichen HS Zustand, was mit den in Co- K

EXAFS gefundenen langen Co-O Abständen übereinstimmt. Unter hohem Druck zeigen Co $K\beta$ Röntgenemissionsspektren eine starke Reduzierung des Spinmoments, ein Zeichen eines Übergang der Kobaltionen vom HS- in den LS-Zustand.

Daraufhin fahren wir mit Kobaltoxiden in der formalen Valenz 4+ fort. Unsere Studie beginnt mit einer Co^{4+} -Verbindung mit halbleitendem Verhalten, BaCoO_3 . Durch den Vergleich des zirkularen magnetischen Dichroismus mit den Ergebnissen der CI-Klusterrechnungen finden wir einen LS-Zustand der Co^{4+} -Ionen in BaCoO_3 mit der lokalen Symmetrie D_{3d} und dem t_{2g} -Loch im e_g^π -Orbital. Desweiteren untersuchen wir den Spinzustand der Kobaltionen in Sr_2CoO_4 , welches metallisch und ferromagnetisch ist. Wir finden für die Co^{4+} -Ionen in Sr_2CoO_4 den ungewöhnlichen IS-Zustand, welcher durch eine negativen Ladungstransferenergie verursacht wird, was zu einem durch eine Liganden-Loch-Konfiguration dominierten Grundzustand führt. Der IS-Zustand wird zudem durch die elongierte tetragonale Verzerrung stabilisiert, welche mit der geschichteten Kristallstruktur zusammenhängt. Der ferromagnetische metallische Charakter von Sr_2CoO_4 kann mit der Präsenz dieses IS-Zustands auf natürliche Weise erklärt werden.

Nach den Untersuchungen der Kobaltoxide mit nur einer Valenz wenden wir uns gemischtvalenten Systemen zu, Na_xCoO_2 und $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$). Zunächst betrachten wir die orbitale Besetzung und die lokale Symmetrie von Kobalt in Na_xCoO_2 . Aufgrund des im Vergleich zu den Energieabständen im XAS-Endzustand kleinen Hüpfintegrals zwischen Co^{3+} und Co^{4+} kann man dieses gemischtvalente System als inkohärente Summe von Co^{3+} und Co^{4+} beschreiben. Wir finden eine gute Übereinstimmung der XAS-Spektren mit den CI-Rechnungen basierend auf einer lokalen D_{3d} -Symmetrie, was eine Mischung von t_{2g} - und e_g -Orbitalen impliziert. Wir ermitteln dass die t_{2g} -Löcher beider Verbindungen, $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ und $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, sich hauptsächlich im a_{1g} -Orbital befinden. Die Studie von Na_xCoO_2 zeigt dass man den Valenzzustand von gemischtvalenten Systemen mit schmalen Bandbreiten mit XAS bestimmen kann. Dann wenden wir uns dem ungeklärten Sachverhalt bezüglich der Kobaltvalenz in supraleitenden zweischichtigen hydrierten $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) mit Hilfe von Co- $L_{2,3}$ - und O- K -XAS zu. Wir finden für die Kobaltvalenz aller untersuchten Proben von $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ einen schmalen Bereich von +3.3 bis +3.4, im Gegensatz zu einem dem Na-Gehalt entsprechenden Wert von +3.65. Folglich schlagen wir eine Modifikation des Phasendiagramms vor, wobei die elektronische Struktur der supraleitenden Phase recht nahe bei der von $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ liegt. Dieses Resultat deutet an, dass die Präsenz von Spinfluktuationen in der Ebene eine Schlüsselrolle für die Existenz der supraleitenden Phase spielen könnte.

Wir untersuchen auch die orbitale Besetzung von Mn^{3+} -Ionen in ortho-

rhombischen DyMnO_3 -Einkristallen. Wir finden eine sehr starke Polarisationsabhängigkeit in den Mn $L_{2,3}$ -XAS-Spektren, ein Zeichen für eine ausgeprägt anisotrope orbitale Besetzung. *Ab-initio*-Rechnungen der elektronischen Struktur deuten die Existenz einer starken orbitalen Polarisation im e_g -Band an, mit einem abwechselnden $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$ -Muster in der orbitalen Ordnung der ab -Ebene. Dieses Resultat stimmt sehr gut mit unserer quantitativen Analyse der Spektren überein.