

University of Groningen

Multiferroic perovskites under epitaxial strain

Daumont, Christophe

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2009

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Daumont, C. (2009). *Multiferroic perovskites under epitaxial strain: the case of TbMnO₃ thin films*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, 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), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift beschrijft het experimenteel onderzoek naar de fysische- en structurele eigenschappen van dunne lagen multiferroisch TbMnO_3 onder epitaxiale spanning. Multiferroische verbindingen maken deel uit van een materiaalklasse waarin spontane elektrische polarisatie en magnetisatie binnen eenzelfde fase naast elkaar bestaan. Dergelijke multiferroische materialen komen slechts in beperkte mate voor in de natuur. Daarom richten onderzoeksinspanningen zich voornamelijk op het in synthetiseren en in kaart brengen van nieuwe multiferroische materialen. Met name binnen de groep multiferroica verwacht men materialen te vinden die beschikken over zeer goede magneto-elektrische respons. Het feit dat de magnetische ordening en elektrische ordening in een dergelijke materiaalklasse gekoppeld zijn, maakt ze interessant voor toepassing in zowel spintronica als in geheugen elementen met vier schakelbare toestanden. De tot dusver gevonden koppelingen zijn echter nog te zwak om van direct nut te zijn in alledaagse toepassingen. De mogelijkheden om de materiaalrespons te optimaliseren, omvatten het aanbrengen van een geschikte dotering, het toepassen van extern aangelegde druk of het teweeg brengen van epitaxiale spanning. De laatste jaren is het begrip van de mechanismen die ten grondslag liggen aan multiferroisch gedrag in een aantal materialen sterk gegroeid. Tegelijkertijd worden op experimenteel en theoretisch vlak de krachten gebundeld, niet alleen om nieuwe systemen te vinden met verbeterde magneto(di)elektrische respons, of om bestaande materialen aan te passen, waarbij beoogd wordt een verbeterde magneto-elektrische koppeling te bereiken, maar ook om totaal nieuwe multiferroica te ontwikkelen.

Dit proefschrift richt zich in het bijzonder op de invloed van epitaxiale spanning op een multiferroisch materiaal. Hierbij besteden we met name aandacht aan een van

de meest bestudeerde multiferroïsche materialen, TbMnO_3 . In dit materiaal wordt de spontane elektrische polarisatie veroorzaakt door spin spiraal ordening waarmee tevens een sterke magnetoelektrische koppeling wordt gegenereerd. Bovendien kan in een dergelijk systeem een grote invloed worden verwacht van epitaxiale spanning die het resultaat is van een subtiel evenwicht van magnetische interacties en de daaraan inherente sterke magnetische frustratie. Er waren bij aanvang van dit onderzoek geen gerapporteerde resultaten beschikbaar die het gedrag van TbMnO_3 onder epitaxiale spanning beschrijven, ondanks hun onschatbare waarde. We hebben de structuur en eigenschappen van dunne lagen van TbMnO_3 onder drukspanning, met een laagdikte van minder dan 100nm, bestudeerd.

In hoofdstuk 1, maken we allereerst kennis met multiferroïsche- en magnetoelektrische materialen en het belang van deze materialen in een brede context. Dit zal worden belicht vanuit zowel een fundamenteel wetenschappelijk perspectief als ook vanuit de invalshoek van het toepassingsveld. We zullen in het bijzonder aandacht besteden aan TbMnO_3 , het materiaal dat centraal staat in dit proefschrift. We beschrijven de kristalstructuur en de magnetische ordening van dit bulk materiaal. We brengen de algemene redenen naar voren om een dunne lagen van deze materialen te groeien en motiveren waarom wij in het bijzonder hebben gekozen voor de groei van dunne lagen TbMnO_3 . Tot slot behandelen we recente experimentele resultaten van enkele epitaxiaal gegroeide zeldzame-aard manganaten, in het bijzonder van manganaten die een verschil vertonen tussen nul-veld gekoelde en veldgekoelde magnetisatie curves. Deze opsplitsing van magnetisatiecurves wordt doorgaans niet waargenomen in de antiferromagnetische bulk materialen. Verschillende verklaringen zijn hiervoor geopperd, maar een duidelijke verklaring is thans nog niet gevonden.

In hoofdstuk 2, behandelen we het instrumentarium om dunne lagen te groeien en ze vervolgens te bestuderen. Dit omvat het groeien van dunne lagen met behulp van gepulste laser depositie, hoge resolutie Röntgen diffractie met zowel laboratorium als synchrotron stralingsbronnen, Röntgen fotoelektron spectroscopie (XPS), atoomkrachtmicroscopie (AFM) en magnetische en diëlektrische karakterisatie. We

zullen niet dieper ingaan op de overige technieken die wel in dit proefschrift aan bod komen, maar door collega's werden toegepast zoals Transmissie Elektronen Microscopie (TEM) of embedded cluster berekeningen.

Hoofdstuk 3 start met een discussie over het groeien en de kristalstructuur van TbMnO_3 onder drukspanning op monokristallijne en atomair vlakke SrTiO_3 substraten. We tonen aan dat de groei twee dimensionaal aanvangt als lage zuurstofdrukken van 0.25mbar worden toegepast en dat het beginstadium van de kristalgroei driedimensionaal verloopt indien de films bij 0.9mbar gegroeid worden. In beide gevallen vertoont de structuur van de dunne lagen echter dezelfde ontwikkeling: Voor dunne lagen die slechts 2nm (ongeveer 3 eenheidcellen) dik zijn, wordt een tetragonale eenheidscel gevonden. Boven deze laagdikte verschijnt een orthorhombische vervorming die met laagdikte in omvang toeneemt, maar de uit-het-vlak vlakafstand constant houdt. Boven een kritieke dikte van ongeveer 60-80nm (dit hangt af van de zuurstofdruk tijdens het groeien), relaxeren de films plotseling naar de bulk roosterparameters, waarbij gespannen en ontspannen gedeelten naast elkaar bestaan. Bovendien hebben we gevonden dat de viervoudige symmetrie van kubisch SrTiO_3 leidt tot de vorming van vier equivalente orthorhombische domeinen, zoals bevestigd met TEM experimenten. De TEM afbeeldingen onthullen een hoge domeinwanddichtheid en kleine domeinen waarvan de grootte toeneemt met toenemende laagdikte. Aan de hand van de afbeeldingen hebben we de domeinwanddichtheid afgeschat, die geschaald kan worden aan de reciproke dikte van de dunne lagen onder volledige spanning, maar van dit gedrag wordt afgeweken in gedeeltelijk ontspannen films. De belangrijkste resultaten van dit hoofdstuk omvatten: Het -voor het eerst- succesvol stabiliseren van dunne lagen TbMnO_3 onder drukspanning op SrTiO_3 substraten; Het gecontroleerd beïnvloeden van orthorhombiciteit met behulp van laagdikte; en beïnvloeding van domeingrootte (of de domeinwanddichtheid) met behulp van dikte.

In hoofdstuk 4 wordt de magnetische karakterisatie van de dunne lagen die in hoofdstuk 3 aan de orde zijn geweest, tesamen met de Röntgen fotoelektron spectroscopie (XPS) metingen en de embedded cluster berekeningen besproken. In de XPS metingen

komt een grotere toename van Mn_{3s} exchange opsplitsing naar voren dan op grond van de berekingen op voorhand voor Mn^{3+} verwacht mag worden. De oorzaak van de toegenomen exchange opsplitsing hebben we nader onderzocht aan de hand van embedded cluster berekingen en kan worden toegeschreven aan de ioniciteit van de dunne laag ten opzichte van het substraat materiaal. We tonen aan dat de antiferromagnetische interacties het sterkst zijn, net zoals in het bulk materiaal. Daarentegen zijn beneden de Néel temperatuur in dunne lagen ferromagnetische interacties actief die tot uitdrukking komen in een opsplitsing tussen veld gekoelde en nulveld gekoelde magnetisatie karakteristieken. De geïnduceerde magnetisatie, ofwel de omvang van de veld gekoelde tegen nulveld opsplitsing, is bestudeerd voor variërende laagdikte en volgt dezelfde tendens die eerder naar voren kwam voor de domeinwanddichtheden en orthorhombische roostervorming (pseudo kubische hoek) die aanwezig zijn in de dunne lagen: $\propto d^{-1}$. Beiden kunnen het geobserveerde ferromagnetisme dat optreedt in de dunne lagen in principe goed verklaren. Echter, de magnetisatie die loodrecht op het vlak staat, vertoont eveneens een opsplitsing tussen veldkoeling en nulveldkoeling bij ongeveer 40K. Dit verschilt wezenlijk van de verwachte antiferromagnetische koppeling langs deze richting en doet vermoeden dat niet de kristalroostervorming, maar de aanwezigheid van domeinwanden het geobserveerde ferromagnetisme veroorzaakt.

In hoofdstuk 5 bespreken we de dielektrische karakterisatie van dunne lagen. De intrede van elektrische polarisatie in het bulk materiaal bij 27K wordt waargenomen als een dielektrische anomalie, die niet tot uitdrukking komt in dunne lagen onder volledige spanning en ontstaat ten gevolge van een overgang van een sinusoidale naar spiraal magnetische ordeningstoestand. De anomalie verschijnt echter wel weer in dunne lagen waarin een gespannen deel en een gerelaxeerd deel naast elkaar bestaan. We voeren aan dat de beperkte domeingrootte en het grote aantal domeinwanden, de magnetische ordening op uitgebreide lengteschalen en daarmee ook de daaraan inherente elektrische ordening verhindert. Impedantie analyse maakt het mogelijk om de verschillende bijdragen aan de dielektrische respons van elkaar te onderscheiden

en onthult twee Debye relaxatie mechanismen. Het ene mechanisme is gebaseerd op polaron hopping terwijl het andere mechanisme toegeschreven kan worden aan het relaxeren van domeinwanden. Magnetocapaciteitsmetingen tonen aan dat de dunne lagen magnetoelektrisch zijn door de grote magnetoweerstand van de domeinwanden. De relaxatie tijd van de domeinwanden vertoont een verandering van helling ter hoogte van de ferroelektrische faseovergang ($T_c=27\text{K}$) in het bulk materiaal. Dit doet vermoeden dat de lokale ferroelektrische ordening de relaxatie van domeinwanden verstoort. De resultaten die in dit hoofdstuk naar voren worden gebracht, tonen een schat aan informatie die gewonnen kan worden uit dielektrische metingen aan de dunne lagen. Deze informatie verschaft ons het inzicht dat de functionele eigenschappen van de dunne lagen worden bepaald door de domeinwanden. Dit biedt perspectieven voor vervolgonderzoek naar het gerichte gebruik van domeinwanden voor toepassingen (in het bijzonder in situaties waar schaalverkleinig vereist is).

In hoofdstuk 6, bespreken we de voorlopige resultaten van de groei en karakterisatie van dunne lagen TbMnO_3 op een SrRuO_3 gebufferd (001)- DyScO_3 substraat. Dit is een poging om een nog geraffineerdere controle te hebben op de TbMnO_3 structuur. (001)- DyScO_3 heeft dezelfde ruimtengroep als TbMnO_3 en zou een trekspanning moeten uitoefenen op TbMnO_3 . De films zijn epitaxiaal gegroeid en bestaan uit een enkele kristalfase en hebben een orthorhombische structuur. Helaas wordt de opspanning van de dunne lagen in dit geval niet bepaald door het substraat, maar door de gerelaxeerde SrRuO_3 laag die van belang is voor de elektrische karakterisatie van de dunne lagen. Uit de karakterisatie van de dunne lagen blijkt dat de domeinwanden weinig invloed hebben op het dielektrisch gedrag. Dit sluit aan bij ons verwachtingspatroon, dat de gelijkvormigheid van het substraat, de elektrodes en dunne laag domeinvorming zouden moeten tegengaan.

We concluderen dat epitaxiale groei op hoog symmetrische substraten de mogelijkheid biedt om de structuur en eigenschappen van TbMnO_3 en andere orthorhombische perovskieten te beïnvloeden. We hebben aangetoond dat de dunne lagen bestaan uit fijne domeinen met een hoge domeinwanddichtheid, die asymptotisch kan wor-

den verhoogd naarmate de laagdikte afneemt, waardoor domein "engineering" mogelijk wordt. Door deze microstructuur verschillen de eigenschappen van de dunne lagen sterk van die van het bulk materiaal. De omvang van de geïnduceerde nul veld gekoelde -veld gekoelde hysteresis, ofwel het geïnduceerd magnetisch moment, dat afwezig is in het bulk materiaal, vertoont de zelfde tendens met laagdikte als de domeinwanddichtheid en de orthorhombische roostervorming (deze grootheden zijn staan gedeeltelijk met elkaar in verband). Dit doet vermoeden dat het waargenomen ferromagnetisme door de domeinwanden wordt veroorzaakt onder de cycloidale spin ordening, alhoewel een direct epitaxiaal spanningseffect (afname in orthorhombische roostervorming) niet geheel veronachtzaamd kan worden. De relaxatie van kristallografische domeinwanden komt aan het licht in the dielektrische karakterisatie van de dunne lagen. De waargenomen magnetocapaciteit en magnetoweerstand effecten worden in verband gebracht met kristallografische domeinwanden die antiferromagnetische domeinwanden immobiliseren zodra het systeem zich magnetisch ordent.

Dit onderzoek onderstreept het belang van domeinwanden in multiferroische en magnetoelektrische materialen, maar schetst ook de mogelijkheden die domeinwanden bieden voor gebruik in devices. zodra mintiaturisering van belang is. Het concept om domeinwanden als functionele objecten te beschouwen kan een nieuw onderzoeksveld creëren dat zich bezighoudt met de manipulatie en de eigenschappen van ontworpen domeinwandstructuren in multiferroica en andere functionele materialen (zeer recent werk is te vinden in referenties [141, 149, 161])