

# Dynamics of coupled degrees of freedom in multiferroic TbMnO<sub>3</sub>

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Kubacka, Teresa M.

**Publication date:**

2016

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010700303>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH No. 23542

DYNAMICS OF COUPLED DEGREES OF FREEDOM  
IN MULTIFERROIC  $\text{TbMnO}_3$

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Teresa Maria Kubacka

Magister, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu  
born on 18.07.1986  
citizen of Poland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Steven L. Johnson, examiner  
Dr. Urs Staub, co-examiner  
Dr. Michael Först, co-examiner

2016

---

## Abstract

This thesis describes three experiments investigating complex dynamic couplings between different degrees of freedom in orthorhombic  $\text{TbMnO}_3$ .  $\text{TbMnO}_3$  is a perovskite rare-earth manganite exhibiting strong magnetic frustration due to a significant  $\text{GdFeO}_3$ -type distortion. The Mn spins subsystem is paramagnetic at high temperatures. On cooling below 42 K it undergoes a transition to a spin-density-wave state, and at 27 K it makes a transition to a multiferroic state, where a cycloid magnetic order sets in as a result of the interplay between the nearest-neighbor and next-nearest-neighbor superexchanges. The cycloid spin ordering creates a spontaneous ferroelectric polarization along the  $c$ -axis due to the relativistic inverse Dzyaloshinskii–Moriya interaction, further stabilized by the atomic displacements. This makes the two orders intrinsically related via a strong magnetoelectric coupling. A consequence of this coupling is that in this material there exist additional coupled phonon-magnon excitations termed electromagnons, in which the electric field of light induces the motion of the spins.

The dynamics of coupled degrees of freedom are tracked using a pump-probe technique. The experiments are performed using ultrashort x-ray, optical and THz pulses, taking advantage of capabilities of modern ultrafast lasers and novel sources of x-ray radiation such as x-ray free electron lasers.

The first experiment relates the dynamics of magnetic system of  $\text{TbMnO}_3$  when excited with the electric field of the incident THz pulse resonant with the electromagnon. The motion of the Mn spins was determined directly during the excitation process by measuring the first harmonic magnetic diffraction peak with femtosecond time resolution. The amplitude of the spin motion was quantified by comparison with the static measurement of the same diffraction peak. The measurement shows that large-amplitude coherent changes in the magnetic structure can be induced on picosecond timescale, several orders of magnitude faster than previously observed. Additionally, the observed amplitude of the coherent excitation shows that ultrafast, heatless domain reorientation using moderately higher THz field strengths should be achievable.

The second experiment looks at the dynamics of the magnetic subsystem after excitation with the optical light resonant with the  $d-d$  transitions in the material. This excitation creates a population of small polarons via a local release of Jahn–Teller distortion, which couple electronic, lattice and spin degrees of freedom. A relatively slow demagnetization process is observed using time-resolved resonant soft x-ray scattering. The use of different scattering geometries helps to visualize the ultrafast melting process of magnetic subsystem and corresponding orbital deformations. It is found that the pump fluence required to destroy correlations with spin components along the  $b$ -axis is higher than that required to destroy the correlations with spin components along the  $c$ -axis which exist only in the multiferroic phase. Additionally, the demagnetization timescale is slower for the Fourier components of magnetic structure along the  $b$ -axis. This is con-

---

sistent with the theoretical predictions that the  $b$ -axis correlations are generally stronger in the orthorhombic manganites across the entire phase diagram. It supports the scenario where the multiferroic phase transition does not separate two competing magnetic orders, but instead the spin-cycloid order builds on top of the pre-existing SDW-like correlations.

The third experiment complements the results obtained in the second experiment by looking at the dynamics of optical reflectivity in the region covering the  $d$ - $d$  transitions, sensitive to magnetic ordering. Complex spectral dynamics suggest that the  $p$ - $d$  and  $d$ - $d$  absorption features react strongly to the underlying magnetic and lattice reordering. Formation of polarons is accompanied by generation of coherent phonons related to the release of the Jahn–Teller distortion. Probing the amplitude of the phonons with different photon energies reveals their strong coupling to the  $d$ - $d$  transition gap.

The thesis is organized as follows. Chapter 1–3 give theoretical overview of the physics of manganites, multiferroics and particular properties of  $\text{TbMnO}_3$ . Chapter 4 describes the experimental methods. Chapter 5 describes the THz pump–soft x-ray probe experiment where the THz pulse resonantly excites the electromagnon. Chapter 6 relates the time-resolved measurements on different magnetic satellites in a 1.55 eV pump–soft x-ray probe experiment. Chapter 7 describes the 1.55 eV pump–broadband reflectivity probe experiment looking at the transformations of the optical properties of  $\text{TbMnO}_3$  in the range covered by the spin-sensitive  $d$ - $d$  and  $p$ - $d$  excitations. Finally, the appendices give an extensive overview on the data analysis methods.

---

## Kurzfassung

Diese Arbeit behandelt drei Experimente, die sich mit dem komplexen dynamischen Zusammenspiel verschiedener Freiheitsgrade in orthorhombischem  $\text{TbMnO}_3$  beschäftigen.  $\text{TbMnO}_3$  ist ein Seltene-Erden-Manganit mit Perowskitstruktur, welches aufgrund einer  $\text{GdFeO}_3$ -artigen Gitterverzerrung eine starke Frustration der magnetischen Struktur aufweist. Bei hohen Temperaturen ist das Untersystem der Mn-Spinmomente paramagnetisch; unterhalb von 42 K bildet sich zunächst eine Spindichtewelle (SDW), und unter 27 K bildet sich ein multiferroischer Zustand mit einer zusätzlichen zyklonalen magnetischen Struktur. Letzterer Übergang ist das Resultat des Zusammenspiels der Superaustausch-Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbaratomen. Durch die zyklonale Struktur entsteht eine spontane ferroelektische Polarisation entlang der  $c$ -Achse, welche durch die relativistische inverse Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung erklärt und durch die Verschiebungen der atomaren Gleichgewichtspositionen zusätzlich stabilisiert wird. Die magnetoelektrische Kopplung sorgt dafür, dass die zwei Ordnungen (d.h. magnetische und ferroelektrische) intrinsisch miteinander verbunden sind. Als Resultat existieren in diesem Material zusätzliche Phonon-Magnon-Anregungen, die auch als Elektromagnonen bezeichnet werden, da bei ihnen das elektrische Feld des Lichts an die Bewegung der Spins koppelt.

Das dynamische Verhalten der verschiedenen Untersysteme des Materials wird mit Pump-Probe-Experimenten untersucht. Diese Experimente verwenden ultraschnelle Röntgen-, THz- und optische Pulse, unter Ausnutzung der technischen Möglichkeiten moderner Femtosekundenlaser und neuartiger Röntgenquellen wie beispielsweise dem Freielektronen-Laser.

Das erste in dieser Arbeit beschriebene Experiment untersucht die dynamischen Vorgänge im magnetischen Untersystem von  $\text{TbMnO}_3$  nach Anregung durch das elektrische Feld eines mit dem Elektromagnon resonanten THz-Pulses. Die Bewegung der Mn-Spinmomente wurde mit Hilfe eines Beugungspeaks (erste Harmonischen der magnetischen Spin-periode) direkt gemessen, mit Femtosekunden-Zeitauflösung. Die absolute Grösse der Auslenkung der Spinmomente wurde durch statische Messungen am selben Beugungspeak kalibriert. Die Messungen zeigen, dass grosse kohärente Bewegungen der magnetischen Struktur im Pikosekundenbereich möglich sind, mehrere Größenordnungen schneller als bei bisherigen Beobachtungen. Da die Erwärmung durch THz-Pulse vernachlässigbar ist, sollten moderat höhere Feldstärken als in diesem Experiment es ermöglichen, die magnetischen Domänen ultraschnell zu reorientieren.

Beim zweiten Experiment wird die Antwort des magnetischen Systems auf Anregung der optische  $d-d$ -Übergänge untersucht. Diese Anregung erzeugt durch lokale Relaxierung der Jahn-Teller-Verzerrung eine Population kleiner Polaronen, welche Gitter-, Spin- und elektronische Freiheitsgrade verbinden. Mit Hilfe zeitaufgelöster resonanter Beugungsversuche mit weichen Röntgenstrahlen beobachtet man eine relativ langsame

---

Demagnetisierung. Die Kombination verschiedene Streugeometrien erlaubt die Visualisierung des Demagnetisierungsvorgangs und der einhergehenden Deformationen der elektronischen Orbitale. Messungen bei verschiedenen Pump-Fluenzen zeigen, dass die Korrelationen der Spinnmomente entlang der  $b$ -Achse (SDW) robuster sind als die einfacher zu zerstörenden Korrelationen entlang der  $c$ -Achse (Zykloide), welche nur im multiferroischen Zustand existieren. Auch ist die Demagnetisierung für die Fourierkomponenten der magnetischen Struktur entlang der  $b$ -Achse langsamer. All dies ist konsistent mit den theoretischen Vorhersagen, dass die Korrelationen entlang der  $b$ -Achse in orthorhombischen Manganiten generell, im gesamten Phasendiagramm, stärker sind. Die Messungen unterstützen das Szenario, in dem der Übergang zur multiferroischen Phase nicht zwei konkurrierende magnetische Ordnungen trennt, sondern die zyklonale Ordnung auf der schon existierenden, SDW-artigen Ordnung aufbaut.

Das dritte Experiment komplementiert das zweite, indem die Änderungen der optischen Reflektivität im Bereich der auf die magnetische Ordnung sensitiven  $d$ - $d$ -Übergänge untersucht wird. Die komplexe spektrale Dynamik legt nahe, dass die  $p$ - $d$ - und  $d$ - $d$ -Absorptionsmerkmale stark auf die zugrundeliegende Ordnung des Gitters und der magnetischen Momente reagieren. Die Bildung von Polaronen geht einher mit der Erzeugung von kohärenten Phononen, verbunden mit der Relaxierung der Jahn-Teller-Verzerrung. Durch die Messung der Phononamplitude bei verschiedenen Photonenergien zeigt sich eine starke Kopplung an die Grösse der  $d$ - $d$ -Bandlücke.

Die Arbeit ist wie folgt unterteilt: Kapitel 1 bis 3 geben einen theoretischen Überblick über die Physik der Manganite, der multiferroischen Materialien, und von  $\text{TbMnO}_3$  im Speziellen. Kapitel 4 schildert die experimentellen Methoden. Kapitel 5 beschreibt die THz-Anregung des Elektromagnons mit den weichen Röntgenstrahlen als Messgrösse. Kapitel 6 verbindet die ebenfalls zeitaufgelösten Messungen mit weicher Röntgenstrahlung an verschiedenen magnetischen Satellitenpeaks und einem Pump-Strahl bei 1,55 eV. Kapitel 7 präsentiert die Ergebnisse der optischen Breitband-Reflektivitätsmessungen im Bereich der  $d$ - $d$ - und  $p$ - $d$ -Übergänge mit ebenfalls einem 1,55 eV Pump-Strahl. In den Anhängen wird schliesslich ein umfassender Überblick über die Datenanalysemethoden gegeben.