

Diss. ETH No. 21109

**ELECTRONIC AND MAGNETIC ORDERING PHENOMENA IN  
MULTIFERROIC AND COLOSSAL MAGNETORESISTIVE  
MANGANITES**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

**DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN**

DER

**ETH ZÜRICH**

vorgelegt von

**MARIOS GARGANOURAKIS**

Physiker, Aristotle University of Thessaloniki, Greece

geboren am 1 Juli 1982

aus Griechenland

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. J. F. van der Veen, Referent

Prof. Dr. M. Fiebig, Korreferent

Dr. U. Staub, Korreferent

2013

# Summary

This doctoral thesis presents studies on the magnetic and electronic properties of manganites. Resonant soft X-ray diffraction experiments are used to directly probe the different electronic order phenomena occurring in this class of materials. In doped perovskite manganites, the strong interactions between spin, orbital and charge degrees of freedom induce several extraordinary phenomena. For example, the colossal magnetoresistance effect and the charge and orbital order, which are related to metal-insulator transitions. Studying these effects is the main part of this thesis. Undoped manganite materials can belong to the group of *multiferroics*, materials which simultaneously possess two or more primary ferroic properties. We studied the interplay between the magnetic and electronic structure of orthorhombic perovskite manganites, which exhibit largest value of electric polarization.

The first chapter describes how X-rays can imprint magnetic bits on an epitaxial thin film of  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . To achieve that, the film was illuminated with a synchrotron soft X-ray beam. During the X-ray illumination, a magnetic/orbital reflection was measured with the same X-ray beam. These results were compared with in-situ resistance measurements of the thin film. It is shown that the exposure of the film to X-rays reduces the resistance of the material. In addition, the illumination increases the magnetic/orbital reflection's intensity. We even observe that antiferromagnetic order is improved upon X-ray illumination. Both effects are found to be persistent in time. The change in magnetic scattering intensity and in conductivity is attributed to the tilting of the manganese magnetic moments. These tilts are caused by X-ray *photodoping* of the  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin film.

It is still a matter of debate whether or not application of an external electric field can switch the high-resistive phases of manganites (or other strongly correlated semiconductors) and induce a metal-insulator transition. To understand such an effect, a high voltage was applied to the  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin film and resonant soft X-ray diffraction was used to probe the electronic

states. Measuring the resistance and a magnetic/orbital reflection in-situ, shows that resistive heating plays a significant role and is, most probably, the mechanism for the large hysteresis observed in the resistance of the film.

In the last chapter we present experiments on orthorhombic (o) $RMnO_3$  perovskites with  $R=Tm, Y, Lu$ . These three multiferroic materials are interesting since they exhibit strong coupling between magnetism and ferroelectricity and have higher electric polarization values than other (o) $RMnO_3$  perovskites. The magnetic and orbital order of the Mn and  $R$  sublattices are investigated by resonant soft X-ray diffraction in polycrystalline  $TmMnO_3$  and  $LuMnO_3$  and in an epitaxial single-crystal  $YMnO_3$  film. The results show that for the perovskite with  $R=Tm$ , the Tm magnetic moments already order in the non-ferroelectric incommensurate magnetic phase. Additionally, deviations from the suggested collinear E-type Mn magnetic structure at low temperatures are found for both the  $TmMnO_3$  and the  $LuMnO_3$  compounds. Finally, in the epitaxial  $YMnO_3$  film, coexistence of an E-type and a cycloidal magnetic state was observed as predicted by theory.

# Zusammenfassung

In dieser Doktorarbeit wird beschrieben, wie durch resonante Streuung von Röntgenstrahlen die magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Manganaten charakterisiert werden können. Dies wird durch die direkte Untersuchung von magnetischer und orbitaler Ordnung ermöglicht. In Perovskit-Manganat-Materialien führen die Wechselwirkungen von Spin, Orbitalen und Ladungsfreiheitsgraden zu diversen bemerkenswerten Phänomenen. Diese sind unter anderem eine starke Magnetfeldabhängigkeit des elektrischen Widerstands (“colossal magnetoresistance”) und Metall-Isolatorübergänge, welche den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden. Manganate gehören zur Gruppe der Multiferroika, d.h. Materialien, die zwei oder mehr ferroische Eigenschaften besitzen. Ausserdem wird das Wechselspiel der magnetischen und elektronischen Struktur orthorhombischer Perovskit - Manganate untersucht, welche eine grosse elektrische Polarisierung aufweisen.

Im ersten Kapitel wird erklärt, wie mit Hilfe von Röntgenstrahlung binäre magnetische und elektronische Information auf eine epitaktisch gewachsene  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  Dünnschicht geschrieben werden kann. Während der Bestrahlung mit weicher Röntgenstrahlung, wurde mit demselben Röntgenstrahl die magnetische/orbitale Reflexion gemessen. Anschliessend wurden die Resultate mit in-situ Widerstandsmessungen an der Dünnschicht verglichen. Es zeigte sich, dass der Widerstand der Materials sich während der Bestrahlung verringert und gleichzeitig die Intensität der magnetischen/orbitalen Reflexion zunimmt. Es konnte sogar beobachtet werden, dass sich die antiferromagnetische Ordnung durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht verbessert. Unsere Untersuchungen zeigen, dass die beiden beschriebenen Effekte zeitlich von Bestand sind. Die Änderung der magnetischen Streuintensität kann auf eine Verkipfung der magnetischen Momente der Manganatome zurückgeführt werden, welche durch eine photoninduzierte Dotierung der  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  Dünnschicht bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht verursacht wird.

Es wird weiterhin noch eine andere Problemstellung angesprochen. Dies ist die Frage, ob ein externes elektrisches Feld die hochresistive Phase von  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  (oder anderer stark kor-

relierter Halbleiter) in eine niedrigresistive umschalten kann. Die Ergebnisse einer direkten Untersuchung der elektronischen Zustände durch die Beobachtung einer magnetischen/orbitalen Reflexion mit Hilfe von resonanter Beugung weicher Röntgenstrahlung zeigen, dass die Deponierung von Wärme durch die Strahlung eine signifikante Rolle spielt. Sie ist höchstwahrscheinlich der Schlüsselmechanismus für die beobachtete grosse Widerstandshysterese der Dünnschicht.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden Experimente an orthorhombischen Perovskiten,

(o) $RMnO_3$  mit  $R=Tm, Y, Lu$ , angesprochen. Diese drei multiferroischen Materialien sind sehr interessant, da sie eine starke Kopplung zwischen Magnetismus und ferroelektrischer Ordnung aufweisen und weiterhin eine starke elektrische Polarisierung im Vergleich zu anderen (o) $RMnO_3$  Perovskiten zeigen. Die magnetische und orbitale Ordnung von Mn und  $R$  Untergittern werden in polykristallinem  $TmMnO_3$  and  $LuMnO_3$  untersucht, sowie in einer epitaktischen dünnen Schicht von  $YMnO_3$ . Die Experimente zeigen, dass im Perovskit mit  $R=Tm$ , die magnetischen Momente des Thulium sich bereits in einer nicht-ferroelektrischen inkommensurablen magnetischen Phase ordnen. Weiterhin werden Abweichungen von der kollinearen Typ E Manganatstruktur bei tiefen Temperaturen in  $TmMnO_3$  und  $LuMnO_3$  beobachtet. Schliesslich wird die Koexistenz eines Typ E Zustands und eines zyklidalen Zustands in  $YMnO_3$  gezeigt, entsprechend den theoretischen Vorhersagen.