



Doctoral Thesis

Investigation of Magnetoelectric Properties with X-rays

Author(s):

Ramakrishnan, Mahesh

Publication Date:

2017

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000229937> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 24612

Investigation of Magnetolectric Properties with X-rays

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

presented by

Mahesh Ramakrishnan

M. Sc., Ludwig-Maximilians-Universität München and Université
Montpellier 2

born on 3rd November, 1988,

citizen of India

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Manfred Fiebig

Dr. Urs Staub

Prof. Dr. Nicola A. Spaldin

2017

Abstract

The coupling of electric and magnetic orders in solid state materials is of both fundamental and applicational interest. Multiferroics, which possess spontaneous ferroelectric and (anti-)ferromagnetic orders, have been a field of active research in recent times. Multiferroics with strong magnetoelectric coupling, which enable manipulation of magnetism using electric fields and vice versa, are rare. Moreover, most of the multiferroics order only at liquid helium temperatures, restricting their technological potential. This makes fundamental studies of the magnetoelectric interaction mechanisms, with a focus on designing new materials, the need of the hour. This thesis aims to shed light on the magnetoelectric phenomena in two multiferroics: (i) $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and (ii) h-YMnO_3 which are both non-collinear antiferromagnets.

Magnetoelectric interactions lead to several effects, a comprehensive understanding of which is essential. Certain effects are large enough to be visible in macroscopic measurements, while some others need very sensitive microscopic techniques. We utilize the high sensitivity of resonant x-ray diffraction (RXD) to observe minute changes in crystal and magnetic structures due to magnetoelectric interactions. We also perform extensive *ab initio* modeling to extract relevant information from the resonant x-ray scattering results.

A fundamental requirement from a materials design point of view is a universal method to quantify magnetoelectric interactions. Magnetoelectric multipoles, which are atomic-like local entities which violate both space-inversion and time-reversal, have been proposed as a single order parameter for the magnetoelectric phase in condensed matter. We use a combination of RXD and density functional theory based modeling to explore the occurrence of magnetoelectric multipoles.

$\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (BTFS), having a chiral crystal structure, orders in an incommensurate helical magnetic ground state with the simultaneous appearance of a spontaneous electric polarization. The combination of Dzyaloshinskii-Moriya interaction and single-ion anisotropy drives the Fe^{3+} spins away from the perfect helical structure, which is observed in RXD. We examine the difference in spectral shapes of magnetic Bragg reflections resulting from these deviations. Using *ab initio* calculations with the FDMNES code, we show that the spectral shapes are changed due to magnetically-induced atomic displacements which break the threefold crystal symmetry. The combination of RXD and FDMNES is thus used to identify

changes in the crystal structure through studying magnetic Bragg reflections.

The ferroelectricity in BTFS also shows very distinct behavior upon application of an external magnetic field, including reversal of the polarization direction at certain fields and temperatures. Using RXD under high-magnetic fields, we discover a phase transition in the material at which the magnetic structure develops an additional modulation vector orthogonal to the zero-field propagation. Using a spin-current model, we show that an additional component of ferroelectric polarization develops at the phase transition. All the observed behavior of macroscopic polarization can be explained by our model. Additionally, we also show that the overall behavior of ferroelectricity in BTFS depends on the magnetic chirality, which in turn depends on the crystal chirality. Our demonstration of how the crystal chirality determines macroscopic properties of a material is significant in several disciplines.

h-YMnO_3 (YMO) is a ferroelectric at room temperature and orders in a commensurate antiferromagnetic ground state at 70 K, below which there exists a strong coupling between the ferroelectric and magnetic orders. We use RXD to observe for first time directly, a symmetry-allowed canting of the spins away from the basal plane. We observe anomalies in the temperature evolution of RXD spectra, which we explain using a model of interference between diffraction signals from magnetic dipoles and magnetoelectric multipoles. This discovery stimulates theoretical discussions into the physical properties of the magnetoelectric multipoles, and opens new methods to observe them.

In summary, we have shown that

- ▶ the threefold symmetry of BTFS is lost due to magnetically induced atomic displacements, which indirectly affect the RXD spectra of magnetic Bragg reflections.
- ▶ the ferroelectric polarization of BTFS has a direct dependence on the crystal chirality.
- ▶ the magnetoelectric multipoles in YMO can be observed by the interference of scattering signals which cause the RXD spectral shape to change with temperature.
- ▶ the combination of RXD and FDMNES is a powerful tool in fundamental investigations on magnetoelectric materials.

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung zwischen elektronischen und magnetischen Ordnungen in Festkörpern ist sowohl in der Grundlagenforschung als auch angewandte Forschung von grossem Interesse. Multiferroika bezeichnen eine Klasse von Materialien mit spontaner ferroelektrischer und (anti-)ferromagnetischer Ordnung welche seit einiger Zeit im besonderen Fokus der Forschung stehen. Multiferroika die eine für technologische Anwendungen besonders hohe Kopplung zwischen elektronischer und magnetischer Kopplung (engl: ‚magnetoelectric coupling‘) aufweisen sind selten. Diese Kopplung ermöglicht eine Manipulation der magnetischen Ordnung über elektrische Felder und umgekehrt. Ferner zeigen die meisten bekannten Multiferroika erst bei Kühlung mit flüssigem Helium die entsprechenden Ordnungsphänomene, was das derzeitige technologische Potential einschränkt. Folglich ist die Untersuchung der grundlegenden magnetoelektrischen Wechselwirkungsmechanismen um eine Entwicklung neuer Materialien zu ermöglichen der aktuell gebotene Forschungsansatz. Diese Arbeit zielt darauf, die magnetoelektrischen Phänomene in zwei Multiferroika zu beleuchten: (i) $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ and (ii) h-YMnO_3 . Beide Materialien sind nicht-kollineare Antiferromagneten.

Magnetoelektrische Wechselwirkungen führen zu einer Vielzahl von Effekten, deren umfängliches Verständnis von grundlegender Bedeutung ist. Einige Phänomene sind stark genug um bei makroskopischen Messungen hervorzutreten, wobei andere hochempfindliche mikroskopische Techniken erfordern. In dieser Arbeit werden mittels resonanter Röntgendiffraktion (engl.: RXD, ‚resonant x-ray diffraction‘) kleinste Änderungen in der kristallinen und magnetischen Struktur untersucht, welche von magnetoelektrischen Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Des Weiteren werden tiefgehende ab initio Berechnungen durchgeführt um die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren. Aus der Perspektive mit dem Ziel zum Design neuer Materialien besteht ein grundlegender Bedarf nach einer universellen Methode zur Quantifizierung der magnetoelektrischen Wechselwirkungen. Magnetoelektrische Multipole, atomähnlich lokalisierte Objekte welche sowohl die räumliche Inversionssymmetrie als auch Zeitumkehrsymmetrie verletzen, wurden als alleiniger Ordnungsparameter für die magnetoelektrische Phase in Festkörpern vorgeschlagen. Wir verwenden RXD in Verbindung mit Dichtefunktionaltheorie um das Auftreten solcher magnetoelektrischen Multipole zu untersuchen.

$\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (BTFS), hat eine chirale Kristallstruktur und weist einen inkommensurablen helikalen magnetischen Grundzustand in Verbindung mit einer spontanen

elektrischen Polarisierung auf. Das Zusammenspiel der Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung und der Einzelionen-Anisotropie zwingt die Fe^{3+} Spins aus der idealen helikalen Struktur, was durch RXD bekannt ist. Wir untersuchen die Unterschiede in der spektralen Form von verschiedenen magnetischen Bragg-Reflexen, welche von diesen Abweichungen hervorgerufen werden. Mit ab initio Berechnungen unter Verwendung des FDMNES Codes zeigen wir, dass die entsprechenden Spektren durch magnetisch-induzierte Änderungen der Atompositionen, welche die dreifache Symmetrie des Kristalls brechen, beeinflusst werden. Die Kombination von RXD und FDMNES wird somit eingesetzt um Änderungen der Kristallstruktur durch Untersuchungen an magnetischen Bragg-Reflexen zu identifizieren.

Die Ferroelektrizität in BTFS zeigt auch ein definiertes Verhalten unter dem Einfluss eines externen Magnetfelds, welches eine Umkehr der Polarisationsrichtung bei bestimmten Feldern und Temperaturen einschließt. Mit RXD unter hohem Magnetfeld, weisen wir einen Phasenübergang in diesem Material nach, bei welchem die magnetische Struktur einen zusätzlichen Modulationsvektor entwickelt, welcher senkrecht zu dem im Nullfeld steht. Mit einem Spin-Strom Modell zeigen wir, dass sich eine zusätzliche Komponente der ferroelektrischen Polarisierung beim Phasenübergang entwickelt. Alle im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Effekte der makroskopischen Polarisierung lassen sich durch dieses Modell erklären. Des Weiteren zeigen wir, dass das generelle Verhalten der Ferroelektrizität in BTFS von der magnetischen Chiralität beeinflusst wird, welche wiederum von der Kristallchiralität abhängt. Der Nachweis wie die Kristallchiralität makroskopische Materialeigenschaften bestimmt ist für viele Bereiche der Wissenschaft von Bedeutung.

h-YMnO_3 (YMO) ist ein Ferroelektrikum bei Raumtemperatur und weist einen kommensurablen antiferromagnetischen Grundzustand bei einer Temperatur unterhalb von 70 K auf. Magnetische und elektrische Ordnungen sind dann stark gekoppelt. Mit RXD beobachten wir erstmals direkt eine symmetrieeerlaubte Verkippung der Spins aus der basalen Ebene. Wir beobachten Anomalien bei der Temperaturabhängigkeit der RXD Spektren, welche wir mit einem Modell erklären, dass die Interferenz von RXD-Signalen aus magnetischen Dipolen und magnetoelektrischen Multipolen beinhaltet. Diese Entdeckung regt eine Diskussion in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der magnetischen Multipole an und eröffnet neue Methoden um diese zu beobachten.

Zusammengefasst konnten wir Folgendes zeigen:

- ▶ Die dreifache Symmetrie von BTFS geht durch magnetisch induzierte Verschiebung der Kristallatome verloren, was indirekt die RXD Spektren von magnetischen Bragg-Reflexen beeinflusst.
- ▶ Die ferroelektrische Polarisierung von BTFS ist direkt von der Kristallsymmetrie abhängig.

- ▶ Magnetoelektrische Multipole in YMO können durch die Interferenz von RXD-Signalen beobachtet werden, bei der sich die beobachtete spektrale Form der resultierenden Reflexe mit der Temperatur ändert.
- ▶ Das Zusammenspiel von RXD und FDMNES ist ein zielführender Ansatz bei grundlegenden Studien magnetoelektrischer Materialien.