

DISS. ETH NO. 21962

FROM THE EARLY UNIVERSE TO THE HUBBARD
HAMILTONIAN IN THE HEXAGONAL MANGANITES.

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

presented by

SINÉAD MAJELLA GRIFFIN

MS, University of California, Santa Barbara
MSc, DIC, Imperial College London
BA (Mod), University of Dublin

born on 20.07.1986

citizen of Ireland

accepted on the recommendation of
Prof. Nicola Spaldin
Prof. Manfred Fiebig
Prof. Manfred Sigrist

2014

ABSTRACT

The hexagonal manganites play host to a range of properties from the technologically relevant – ferroelectricity, frustrated magnetism, magnetoelectric coupling, multiferroism, functional domains and domain walls – to being a model system for testing high- and low-energy theories. Recent experiments using piezoresponse force microscopy (PFM), high angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM) and second harmonic generation (SHG) revealed an intriguing cloverleaf pattern caused by topological defects.

The formation of topological defects is central to understanding both the functional and exotic properties in these materials. The Kibble-Zurek mechanism, which remains an open question in cosmology, predicts a scaling law for the number of defects formed during a phase transition. Herein we pursue a complementary line of questioning by combining symmetry analysis, first-principles calculations, and phenomenological models. We show that hexagonal manganites form one-dimensional topologically-protected vortices. We then apply the Kibble-Zurek theory of topological defect formation to the hexagonal manganites to quantitatively corroborate our predictions arising from first-principles electronic structure theory with recent literature data. Finally we explore the crossover out of the Kibble-Zurek regime.

We next apply the developed topological description of hexagonal manganites to explain the formation of dual domains and domain walls in InMnO_3 . Again using a combination of theory and calculations, we give a universal description of topological defects in both ferroelectric and non-polar domains and predict the resulting domain wall structures.

Finally, we propose a new class of materials with the hexagonal manganite structure to test the Hubbard Hamiltonian. We take a top-down approach to design a material *ab initio* with a half-filled non-degenerate band. We then characterize the electronic properties of the candidate materials and demonstrate its Mott-insulating behavior and potential exotic superconductivity.

This thesis demonstrates the simplicity and power of applying a topological description to a multiferroic material. It demonstrates an early-universe theory – the Kibble-Zurek mechanism – for the first time in a crystal. Extending the description to the whole class of hexagonal multiferroics provides a universal description of defects, domains, and domain walls. Finally, using the same crystal structure, we design a material obeying the Hubbard Hamiltonian, which harbors possible exotic superconductivity.

ABSTRACT

Gli ossidi ternari (h-RMnO_3) con struttura esagonale presentano una serie di proprietà tecnologicamente rilevanti – ferroelettricità, frustrazione magnetico, accoppiamento magnetoelettrico, multiferroicità, domain walls funzionali – oltre ad essere un sistema modello per testare le teorie ad alta e bassa energia. Recenti esperimenti hanno infatti rivelato un intrigante struttura a trifoglio causata da difetti topologici usando tecniche quale: la microscopia piezoelettrica (PFM), high angle annular dark field (HAADF), scanning transmission electron microscopy (STEM) and second harmonic generation (SHG).

La formazione di difetti topologici è fondamentale per comprendere sia le proprietà funzionali che quelle esotiche in questi materiali. Una domanda chiave ancora aperta in cosmologia riguarda la formazione di difetti topologici utilizzando il meccanismo Kibble-Zurek che predice come il numero di difetti formati durante una transizione di fase scala con la velocità di raffreddamento. Usiamo una combinazione di analisi di simmetria, calcoli *ab initio*, e modelli fenomenologici per dimostrare che cristalli di h-RMnO_3 formano vortici unidimensionali topologicamente protetti. Appliciamo la teoria di Kibble-Zurek alla formazione di difetti topologici nei h-RMnO_3 mostrando che recenti data presenti in letteratura sono quantitativamente in linea con le nostre previsioni. Infine, esploriamo la legge di scala al di fuori del regime di validità della teoria di Kibble-Zurek.

In aggiunta, utilizziamo la descrizione topologica delle h-RMnO_3 per spiegare la presenza di una dualità domini e domain walls in InMnO_3 . Anche in questo caso utilizzando una combinazione di teoria e calcoli numerici abbiamo dato forniamo una descrizione universale di difetti topologici valido sia per i domini ferroelettrici che per quelli non polari. La nostra descrizione ci permette anche di prevedere le strutture di domini presenti in questi sistemi ma non ancora osservati sperimentalmente.

Infine, proponiamo una nuova classe di materiali con la struttura h-RMnO_3 come un banco di prova per la Hamiltoniana di Hubbard. Abbiamo considerato un approccio top-down per la progettazione *ab initio* di un materiale con una banda non degenera e occupazione $\frac{1}{2}$. Inoltre abbiamo caratterizzato le proprietà elettroniche dei candidati e predetto la presenza di uno stato isolante (di Mott) e di un potenziale stato con superconduttività esotica.

I nostri risultati dimostrano la semplicità e la potenza di applicare una descrizione topologica ed un materiale multiferroico. Dimostriamo per la prima volta che una teoria che descrive i primi istanti dell'universo – il meccanismo Kibble-Zurek – può essere applicata ad un cristallo. Estendiamo la descrizione a tutta la classe di multiferroici h-RMnO_3 e forniamo una descrizione universale dei difetti, domini e domain walls in questi materiali. Infine usiamo la stessa struttura cristallina per studiare la fisica delle basse energie di Hamiltoniana di Hubbard.