ETH zürich

ETH Library

Probing domains and topological defects in ferroics

Doctoral Thesis

Author(s):
Giraldo Castaño, Leidy Marcela

Publication date:
2023

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000630555

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

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. 29230

Probing domains and topological defects in ferroics

A thesis submitted to attain the degree of

Doctor of Sciences
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Leidy Marcela Giraldo Castaño

Master Sciences et Technologies, à finalité Recherche,
mention Physique, Aix-Marseille Université

born on 30.07.1989

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Manfred Fiebig, examiner
Prof. Dr. Jens Kreisel, co-examiner
Dr. Thomas Lottermoser, co-examiner
Dr. Denys Makarov, co-examiner

2023

Abstract

The physical and chemical functionality of solids is defined, in many aspects, by spatial inhomogeneity, with prominent examples in doped semiconductors or magnetic data storage. In materials with ferroic order, inhomogeneity manifests in the form of domains, that is, regions with different electric, magnetic, or structural long-range order separated by boundaries called domain walls. Magnetoelectric multiferroics are a particularly promising class of ordered materials because of their coexisting electric and magnetic orders rendering them candidates for low-energy or multi-state storage devices. In particular, the interplay between electric and magnetic order within domains and at domain walls endows magnetoelectric multiferroics with unique functional degrees of freedom. However, our understanding of these phenomena still resides at a fundamental level.

This doctoral thesis unveils the electric and magnetic interplay on the domain level at the microscopic scale and discusses a control route to tailor the average domain size on a sub-micron length scale. In addition, novel methodologies to probe domain populations below the optical resolution limit are explored. As a model compound, hexagonal manganites are investigated. In these compounds, electric and magnetic orders arise independently, and therefore the interplay between the orders is expected to be weak or non-mandatory. This is in contrast to multiferroic materials where the electric order is directly induced by the magnetic order, and the interplay is therefore inherently pronounced, leading to one-to-one rigidly coupled magnetoelectric domains. Importantly, however, the independence of electric and magnetic orders in the hexagonal manganites can leave the freedom for a richer landscape of domains and domain walls. It is shown in this doctoral thesis that hexagonal manganites indeed show a rich variety of domain walls. More specifically, three types of magnetic(-electric) domain walls are identified, along with magnetic vortices that form between the different domain wall intersections. This rich landscape of domain walls and vortices has its origins — contrary to general belief — in a pronounced bulk magnetoelectric coupling phenomenon present in these materials.

Moving forward, another inherent aspect that determines the functionality of ordered materials is the average domain size which, in principle, defines how small an information "bit" can be made. This doctoral thesis explores chemical substitution

as a route to tailor the domain size in hexagonal manganites from the micron- down to the angstrom range while preserving the inherent bulk magnetoelectric coupling mechanism. The investigation of domains in the sub-micrometer range requires imaging techniques that overcome the limitations of optical resolution. To circumvent this limitation, an experimental proof-of-concept is presented. More specifically, by combining pixel-by-pixel analysis and numerical simulations, we expand the capabilities of far-field optical second-harmonic generation (SHG) to probe nanodomain populations. In addition, combined SHG and scanning probe techniques (SPM) enable studies on the level of individual domain walls.

The research results presented in this doctoral thesis, hence, provide insights that expand the field of multiferroics from a fundamental but also from a methodical point of view. These findings are relevant not only for bulk multiferroic systems but could be extended to the emergent field of thin-film multiferroics, for example to explore magnetoelectric coupling effects in hexagonal manganites thin films or to tailor magnetoelectric domains during synthesis. These results highlight the importance of microscopic inhomogeneity, specifically domains and domain walls, and its potential to promote their magnetoelectric functionality in these materials.

Zusammenfassung

Die physikalische und chemische Funktionalität von Festkörpern ist in vielerlei Hinsicht durch räumliche Inhomogenität bestimmt. Bekannte Beispiele sind dotierte Halbleiter oder magnetische Speichermaterialien. In Materialien mit ferroischer Ordnung zeigt sich Inhomogenität in der Form von Domänen, also Bereichen mit unterschiedlicher elektrischer, magnetischer oder struktureller langreichweitiger Ordnung, wobei die Domänen durch Grenzflächen, die sogenannten Domänenwände, voneinander getrennt sind. Magnetoelektrische Multiferroika sind eine besonders vielversprechende Klasse geordneter Materialien. Die Koexistenz von elektrischer und magnetischer Ordnung macht sie zu Kandidaten für energieeffiziente und mehrfach belegbare Speichermedien. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen elektrischer und magnetischer Ordnung innerhalb von Domänen und an Domänenwänden verleiht magnetoelektrischen Multiferroika einzigartige funtionelle Freiheitsgrade. Unser Verständnis dieser Phänomene ist jedoch begrenzt.

Diese Dissertation untersucht die elektrische und magnetische Wechselwirkung in Bezug auf Domänen auf der mikroskopischen Skala und diskutiert einen Ansatz zur Kontrolle der mittleren Domänengrösse auf der Sub-Mikrometer-Skala. Zusätzlich werden neuartige Methoden zur Untersuchung von Domänenverteilungen unterhalb der optischen Auflösungsgrenze erforscht. Als Modellsystem werden hexagonale Manganite erforscht. In diesen Verbindungen bilden sich die magnetische und elektrische Ordnung unabhängig voneinander aus. Deshalb erwartet man, dass die beiden Ordnungen nur schwach miteinander wechselwirken. Dies steht im Gegensatz zu multiferroischen Materialien, bei denen die elektrische Ordnung direkt durch die magnetische Ordnung induziert wird. In diesen ist die Wechselwirkung stark ausgeprägt, was zu sogenannten eins-zu-eins-gekoppelten magnetoelektrischen Domänen führt. Die Unabhängigkeit von elektrischer und magnetischer Ordnung in den hexagonalen Manganiten lässt den Freiraum für eine Reihe zusätzlicher Arten von Domänen und ihren Wänden.

In dieser Dissertation wird gezeigt, dass hexagonale Manganite eine Vielfalt von Domänenwänden aufweisen. Drei Arten magnetischer bzw. magnetoelektrischer Domänwände werden identifiziert und zusätzlich die magnetischen Vortices, die sich an den Kreuzungspunkten von Domänenwänden ausbilden. Die Vielfalt von Domänenwänden und Vortices in diesen Materialien hat — entgegen der weitverbreiteten Meinung

— ihre Ursache in einer ausgeprägten magnetoelektrischen Kopplung im Innern der Domänen.

Ein weiterer Aspekt, der die Funktionalität geordneter Materialien bestimmt, ist die mittlere Domänengrösse, die im Prinzip festlegt, wie kleinräumig der Speicher für eine Informationseinheit gemacht werden kann. Diese Dissertation erforscht chemische Substitution als Ansatz, um die Domänengrösse in hexagonalen Manganiten von der Mikrometer- auf die Angstrom-Skala zu reduzieren, wobei die magnetoelektrischen Kopplungsmechanismen unverändert bleiben. Die Untersuchung von Domänen auf der Sub-Mikrometer-Skala erfordert bildgebende Techniken, die nicht durch die Lichtwellenlänge als optische Auflösungsgrenze beschränkt sind. In dieser Arbeit wird ein experimentelles Konzept zur Überwindung dieser Grenze vorgestellt. Durch eine Kombination von bildpunktweiser Analyse und numerischer Simulation werden die Möglichkeiten von optischer Frequenzverdopplung im Fernfeld zur Untersuchung von Nano-Domänen erweitert. Zudem erlaubt die Kombination von optischer Frequenzverdopplung und Rastersondenmikroskopie Untersuchungen im Auflösungsbereich einzelner Domänenwände.

Die Forschungsresultate dieser Dissertation bieten somit tiefere Einsichten in das Feld der Multiferroika aus einem fundamentalen sowie methodischen Blickwinkel. Diese Einsichten sind nicht nur für multiferroische Volumenkristalle relevant, sondern könnten auch auf multiferroische dünne Filme ausgeweitet werden. Beispiele sind die Untersuchung magnetoelektrischer Kopplungseffekte in dünnen Schichten hexagonaler Manganite oder die Kontrolle magnetoelektrischer Domänen während der Synthese. Diese Resultate unterstreichen die Rolle mikroskopischer Inhomogenität insbesondere von Domänen und Domänenwänden in diesen Materialien sowie ihr Potenzial zur Erzeugung magnetoelektrischer Funktionalitäten.