

DISS. ETH NO. 20987

**INVESTIGATION OF THE MAGNETIC AND
MAGNETOELECTRIC PROPERTIES OF
ORTHORHOMBIC $REMnO_3$ THIN FILMS**

A dissertation submitted to ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MATTHIAS BATOR
Dipl. Phys., Technical University of Munich
born 28.10.1983
citizen of Poland and Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. T. Lippert, co-examiner
Prof. Dr. M. Fiebig, co-examiner
PD Dr. C. Niedermayer, co-examiner

2013

Abstract

In this thesis the characterization of multiferroic (MF) orthorhombic rare-earth manganates (o-REMnO_3), grown by pulsed laser deposition (PLD), is presented. Multiferroics are materials comprising at least two ferroic properties, such as ferroelasticity, ferroelectricity or ferromagnetism in the same phase. Systems combining the latter two, so-called magnetoelectrics, offer promising characteristics for the future use in novel electromagnetic storages, combining the accessibility and speed of electric flash storage with the densities and robustness of magnetic solutions. Furthermore they could be used for very precise magnetic probes and sensors. In order to reach these goals a thorough understanding of their production and properties is necessary.

Thin o-REMnO_3 films (30 nm - 220 nm) with $RE = \text{Tm, Tb, Lu}$ have been grown epitaxially on differently oriented substrates including YAlO_3 , NdGaO_3 , and SrTiO_3 . Due to the different lattice spacing, compressive and/or tensile strain in the MF thin films is induced, influencing their characteristics. The plasma during the PLD process was investigated by emission spectroscopy and plasma imaging methods simultaneously with mass spectrometry. Different background conditions (vacuum, O_2 , N_2O with various pressures) have shown a strong influence on the amounts of oxidized metal species in the plasma and therefore, oxygen in the final thin films. While mass spectrometry indicated quantitative changes in the plasma composition at the substrate position, the optical measurement methods provided direct insight into the plasma-background reactions during the plasma propagation towards the substrate/mass spectrometer. The increase in the amounts of oxidized metal species was directly observed by time-, space- and wavelength-resolved plasma imaging, in principal showing two distinct regions in the plasma. While the center consisted mainly of the (metal) species coming from the target, the outer regions contained increased amounts of oxidized metal species after interaction with the background.

The final films showed very good crystalline qualities in x-ray diffraction (XRD) experiments. They grew phase-pure in orientations expected depending on the chosen substrate. In the best films Laue oscillations and Kiessig fringes were observed as well as a two-fold

film-peak structure resolving the $K_{\alpha 1}$ - and $K_{\alpha 2}$ -lines of the XRD setup. Together with the instrumental resolution-limited full-widths at half-maximum (FWHM) of $< 0.06^\circ$ of the film rocking curves this proves very high crystalline qualities.

In order to investigate, and in the end prove, the multiferroicity of the thin films, dielectric measurements were performed. To not interfere with the epitaxial growth, surface inter-digital capacitor structures were used to measure the capacitance and thus the dielectric constant. The most reliable experiments with a dedicated sample probe have shown ferroelectric (FE) transition temperatures in the region between 16 K and 25 K, slightly lower than for bulk TbMnO_3 with $T_E = 27$ K.

Bulk $RE\text{MnO}_3$ samples comprise antiferromagnetism (AFM) below 50-80 K. In order to investigate the AFM structure in the thin films, neutron diffraction experiments were performed at the RITA-II beamline at the PSI, as well as at the D10 diffractometer at the ILL, Grenoble, France. Agreeing with the bulk results, magnetic Bragg peaks were observed in LuMnO_3 and TbMnO_3 thin films. The TbMnO_3 film was found to have a similar cycloidal spin structure to bulk samples, with the propagation vector slightly shifted from $(0\ 0.27\ 1)$ to $(0\ 0.29\ 1)$. This shift was attributed to the growth-induced strain and resulting tilt of the Mn-O-Mn octahedra in the orthorhombic structure. While LuMnO_3 is a bulk E-type AFM, the magnetic peaks were found slightly shifted from the expected $(0\ 0.5\ 1)$ to $(0\ 0.48\ 1)$. Furthermore, the calculated structure factors implied a high probability of a cycloidal spin structure in the LuMnO_3 thin films.

Magnetization measurements performed in Prof. Bernhards group in Fribourg revealed a ferromagnetic (FM) component below ca. 80 K. It exists parallel to the AFM structure below $T_N = 40$ K. Investigations of the hysteresis showed three different temperature dependencies of the saturation magnetization, the remanence, and the coercive field. This can be explained by coupling of the AFM and FM, as proven by exchange bias measurements.

Polarized neutron reflectometry (PNR) measurements enabled the modeling of the ferromagnetic contribution, showing the strongest magnetic moment of $1.1\ \mu_B$ per Mn in the first 10 nm at the film/substrate interface. This value decreases with a Gaussian profile towards the film surface where it reaches $0.1\ \mu_B$. This depth-dependence as well as the three aforementioned transition temperatures were also observed in low energy muon spin relaxation measurements. The local probe character of the muons further strengthened the assumption of a simultaneous existence of coupled FM, AFM and FE.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse zur Charakterisierung multiferroischer (MF) orthorhombischer Selten-Erd Manganate (*o-REMnO₃*), hergestellt mit gepulster Laser Abscheidung (PLD), präsentiert. Als multiferroisch werden Materialien bezeichnet, die mindestens zwei der folgenden Eigenschaften in der selben Phase vereinen: Ferroelastizität, Ferroelektrizität oder Ferromagnetismus. Insbesondere Systeme die die beiden letzten Charakteristika aufweisen, sogenannte Magnetoelektrika, sind von besonderer Bedeutung für zukünftige Anwendungen. So könnten sie in neuartigen, elektromagnetischen Datenspeichern genutzt werden wo der schnelle und einfache Zugriff elektrischer Systeme mit den Flächendichten und der Langzeitstabilität magnetischer Speicher verbunden werden könnten. Des Weiteren wären diese Materialien prädestiniert für die Nutzung in hochpräzisen magnetischen Messsystemen und Sensoren. Um diese Ziele zu erreichen ist ein tiefgehendes Verständnis der Herstellung und der finalen Proben unabdingbar.

Orthorhombische *REMnO₃* Dünnschichten (Dicken ca. 30 nm- 220 nm) mit $RE = Tm, Tb, Lu$ wurden epitaktisch auf unterschiedlichen Substraten, wie $YAlO_3$, $NdGaO_3$ und $SrTiO_3$ mit verschiedenen Oberflächenorientierungen gewachsen. Die unterschiedlichen Einheitszellenparameter zwischen den Filmen und Substraten führen zu Dehn- und Zugspannungen in den Proben, die deren Eigenschaften verändern. Emissionsspektroskopie und Plasmaabbildungs-Experimente während des PLD Prozesses wurden zusammen mit Massenspektrometrie genutzt um das Plasma zu untersuchen. Unterschiedliche Hintergrundgasbedingungen (Vakuum, O_2 , N_2O bei unterschiedlichen Drücken) zeigten großen Einfluss auf den Gehalt von oxidierten Metallen im Plasma und damit auf den Sauerstoffgehalt in den Filmen. Während Massenspektrometriemessungen insbesondere Informationen über die Plasmazusammensetzung an der Substratposition lieferten, wurden die optischen Methoden genutzt um direkte Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Plasma- und Hintergrundgas-Spezies auf dem Weg zum Substrat zu gewinnen. Die Zunahme an Metall-Oxiden wurde mit Hilfe von Plasmaabbildungsexperimenten zeit-, raum- und spektralaufgelöst beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass der Großteil der Metall-Spezies

im Zentrum des Plasmas zu finden ist und seinen Ursprung im Target selbst hat, während die Metall-Oxide erst während der Ausbreitung im äußeren Bereich des Plasmas generiert werden.

Die gewachsenen Dünnschichten zeigten in Röntgendiffraktionsexperimenten sehr hohe Kristallgüten mit phasenreinem Wachstum in den vom Substrat abhängigen, erwarteten Orientierungen. In den besten Dünnschichten konnten Laue Oszillationen, wie auch Kiessig Fringes beobachtet werden. Des Weiteren wurden sogar Aufspaltungen der Schichtpeaks aufgelöst, die auf das Vorhandensein der $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ Linien im Röntgendiffraktionsaufbau zurückzuführen sind. Zusammen mit den durch den Aufbau auflösungsbeschränkt gemessenen Halbwertsbreiten der Schichtpeaks bei Scans entlang des ω -Winkels konnte so die hohe Kristallgüte gezeigt werden.

Um den multiferroischen Charakter zu zeigen und zu untersuchen wurden Messungen der dielektrischen Konstante durchgeführt. Aufgrund der durch das benötigte epitaktische Wachstum auferlegten Beschränkungen wurden Oberflächen Kondensatoren in Fingerstruktur genutzt um die Kapazität und damit die dielektrische Konstante zu messen. In den verlässlichsten Experimenten mit einer speziell dafür hergestellten Messeinrichtung konnten ferroelektrische (FE) Übergangstemperaturen im Bereich von etwa 16 K - 25 K nachgewiesen werden. Diese sind etwas niedriger als die gemessene Temperatur $T_E = 27$ K in Bulk - TbMnO_3 .

An solchen, allgemeinen Bulk REMnO_3 Proben wird in der Literatur üblicherweise ein Antiferromagnetismus (AFM) unterhalb von 50 K - 80 K gemessen. Um diese AFM Strukturen messen zu können wurden Neutronen Diffraktionsexperimente an der RITA - II Strahllinie des PSI, sowie am D10 Diffraktometer des ILL, in Grenoble, Frankreich durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Erwartungen von Bulk Proben konnten in LuMnO_3 und TbMnO_3 Dünnschichten magnetische Bragg Peaks gemessen werden. Im TbMnO_3 Dünnschicht konnte eine ähnlich zyklische Spin Struktur nachgewiesen werden wie sie von Bulk Proben bereits bekannt war. Einzig der Ausbreitungsvektor war von (0 0.27 1) zu (0 0.29 1) leicht verschoben. Diese Verschiebung kann mit der wachstumsinduzierten Verspannung und damit verbundenen Verkippung der MnO_6 Oktaeder in den dünnen Schichten erklärt werden. Während es sich bei Bulk LuMnO_3 um einen E-Typ Antiferromagneten handelt, wurden die magnetischen Bragg Peaks leicht verschoben bei (0 0.48 1) statt (0 0.5 1) gemessen. Zusammen mit den gemessenen und berechneten anderen Peak-Intensitäten konnte so eine Änderung des AFM-Struktur-Typs von E-Typ zu einem Spin-Zyklus gezeigt werden.

Magnetisierungs-Messungen, die in der Gruppe von Prof. Bernhard an der Universität

von Fribourg durchgeführt wurden, zeigten eine ferromagnetische (FM) Komponente unterhalb etwa 80 K, die bei niedrigeren Temperaturen parallel zum Antiferromagnetismus existiert. Untersuchungen der Hysteresekurven zeigten unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Sättigungsmagnetisierung, der Remanenz und des Koerzitivfeldes. Zusammen mit Wechselwirkungs-Verzerrungsmessungen die eine starke AFM-FM Kopplung zeigten konnten den unterschiedlichen Übergangstemperaturen ferroische Phasenwechsel zugeordnet werden.

Die Nutzung polarisierter Neutronenreflektometrie ermöglichte es die ferromagnetische Komponente theoretisch zu modellieren und damit zu zeigen, dass das magnetische Moment mit $1.1 \mu_B$ pro Mn Atom in den ersten 10 nm an der Substrat/Film Grenzschicht am größten ist und dann mit einer Gaussverteilung auf $0.1 \mu_B$ an der Filmoberfläche abfällt. Diese Tiefenabhängigkeit, wie auch die zuvor genannten drei ferroischen Übergangstemperaturen konnten auch mit Niedrig-Energie Myonen Spin Relaxations Messungen beobachtet werden. Diese, sehr lokale Messmethode, hat weiter dazu beigetragen die Vermutung der vielversprechenden parallelen Existenz und starken Kopplung dreier ferroischer Zustände, namentlich des Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und der Ferroelektrizität, zu bekräftigen.