



Università degli Studi di Salerno
Dipartimento di Fisica “E. R. Caianiello” e Dipartimento di Matematica
in convenzione con
Università degli Studi della Campania "Luigi Vanvitelli"
Dipartimento di Matematica e Fisica

Dottorato di Ricerca “Matematica, Fisica e Applicazioni”

XXIX Ciclo

Curriculum Fisica

Abstract

**Crystal growth and physical properties of
helimagnetic oxides**

Candidato

Luisa Rocco

Tutor

Dr. Antonio Vecchione

Coordinatore

Ch.mo Prof. Sandro Pace

Abstract

This work is focused on two helimagnetic materials: $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ and $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Recent studies report a number of interesting anisotropic properties [1, 2, 3].

$\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ melilite oxide shows a complex magnetic behaviour, indeed it is known that at low temperature the system undergoes a transition from a paramagnetic phase to an incommensurate antiferromagnetic cycloid spin structure. Applying a magnetic field, additional magnetic transitions take place, as for example a spin-cone phase [3]. Moreover, $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ shows also multiferroic properties [1].

Several works report that the physical properties of melilite oxides mainly depend on the nature of the transition metal ion, thus interesting properties could emerge in mixed melilite oxides. In this work $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ with $\text{M}=\text{Cu},\text{Ni}$ and Mn have been studied.

$\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ is an unusual helimagnetic compound that undergoes a series of magnetic ordering at low temperature. Development of electric polarization \mathbf{P} has been reported at $T_N=25\text{K}$ corresponding to emergence of a non-collinear helicoidal ordering. \mathbf{P} is oriented perpendicularly to the common plane of rotation of the spins. This observation cannot be reconciled with the conventional theory developed for cycloidal multiferroics [2].

The study of all these complex anisotropic phenomena requires the availability of good single crystals.

In this thesis, an investigation on crystal growth conditions of $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ and of $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ will be presented [4, 5]. Single crystal samples are vital to study the physical properties exhibited by compounds which have high magnetic/ferroelectric anisotropy where significantly different behaviour is seen along different crystallographic directions.

Preliminarily, high quality polycrystalline powders have been prepared for all compounds, indeed this is a critical point to grow pure crystalline samples.

In this work the procedure to synthesize polycrystalline powders with high purity is reported. Moreover, by using powder X-ray diffraction and energy dispersive spectroscopy (EDS), the composition of the starting polycrystalline powder is checked.

Successfully, the growth conditions to realize large and pure single crystals suitable for low temperature magnetometry and lattice dynamic studies are described.

The chemical composition and the morphology of the crystals are investigated by X-ray diffraction and by scanning electron microscopy (SEM), with wavelength dispersive spectrometry (WDS). Furthermore, the excellent quality of the crystals is confirmed by rocking curve measurements.

The X-ray Laue back reflection and electron backscattered diffraction (EBSD) techniques are used to orient single crystals specifically for selected experiments.

To study the magnetic phase diagrams of grown crystals, magnetization measurement vs temperature is performed in the range $1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ on both $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ and $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ crystals. Moreover, low temperature ($0.5 \text{ K} < T < 5 \text{ K}$) magnetometry study is performed on oriented single crystal of $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$. For the first time, a magnetic phase below 0.6 K is detected. Finally, this work reports lattice dynamics of $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ helimagnet provided by Infra-red and Raman spectra [6, 7].

Bibliography

- [1] Murakawa, Onose, Miyahara, Furukawa, and Tokura, Phys. Rev. B, **85**, 174106 (2012).
- [2] Johnson, Nair, Chapon, Bombardi, Vecchini, Prabhakaran, Boothroyd, Radaelli, Phys. Rev. Lett., **107**, 137205 (2011).
- [3] S. Muhlbauer, Gvasaliya, Ressouche, Pomjakushina, and Zheludev, Phys. Rev. B, **86**, 024417 (2012).
- [4] Fittipaldi, Rocco, CiomagaHatnean, Granata, Lees, Balakrishnan, Vecchione, Journal of Crystal Growth, **404**, 223, (2014).
- [5] Granata, Ubaldini, Fittipaldi, Rocco, Pace, Vecchione Journal of Crystal Growth, **457**, 128, (2017).
- [6] Nucara, Mohamed, Baldassarre, Koval, Lorenzana, Fittipaldi, Balakrishnan, Vecchione, and Calvani, Phys. Rev. B, **90**, 014304 (2014).
- [7] Capitani, Koval, Fittipaldi, Caramazza, Paris, Mohamed, Lorenzana, Nucara, Rocco, Vecchione, Postorino, and Calvani, Phys. Rev. B, **91**, 214308, (2015).

Abstract

Questo lavoro si concentra su due materiali elimagnetici: $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ e $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Recenti studi riportano una serie di interessanti proprietà anisotrope [1, 2, 3].

L'ossido melilite $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ mostra un comportamento magnetico complesso, infatti a bassa temperatura il sistema attraversa una transizione di magnetica dalla fase paramagnetica a quella di cicloide di spin antiferromagnetica. Applicando un campo magnetico esterno, sono state rivelate ulteriori transizioni magnetiche, come ad esempio la fase di coni di spin [3]. Inoltre, il $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ mostra anche proprietà multiferroiche [1].

Numerosi lavori riportano che le proprietà degli ossidi meliliti dipendono dalla natura del metallo di transizione, perciò proprietà interessanti potrebbero emergere nel caso di meliliti misti. In questo lavoro vengono studiati i sistemi $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ with $\text{M}=\text{Cu},\text{Ni}$ e Mn .

Il $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ è un composto elimagnetico che attraversa una serie di transizioni magnetiche a bassa temperatura. In letteratura è riportato lo sviluppo di una polarizzazione elettrica \mathbf{P} a $T_N=25\text{K}$ in corrispondenza dell'ordinamento magnetico elicoidale. Il vettore polarizzazione elettrica \mathbf{P} è perpendicolare al piano di rotazione degli spin. Questo rende il $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ un sistema non convenzionale, perchè questa osservazione non può essere spiegata attraverso la teoria convenzionale sviluppata per i sistemi multiferroici con ordinamento magnetico cicloidale [2].

Lo studio di tutti questi fenomeni complessi e anisotropi richiede la disponibilità di campioni di cristallo singolo di buona qualità.

Nell'ambito di questa tesi si mostra uno studio delle condizioni di crescita di cristalli di $\text{Ba}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ e di $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ [4, 5]. I campioni di cristalli singoli sono essenziali per lo studio delle proprietà fisiche dei composti che mostrano anisotropie magnetiche ed elettriche dove un comportamento diverso si osserva lungo differenti direzioni cristallografiche.

In modo preliminare, sono state preparate polveri policristalline di elevata qualità, infatti questa sintesi è un fattore critico per la realizzazione di campioni cristallini puri. Inoltre, si riporta lo studio della composizione chimica e della struttura dei campioni illustrando i risultati dell'analisi mediante diffrazione X e mediante spettroscopia Energy Dispersive X-ray Analysis (EDS).

Successivamente, si descrivono le condizioni di crescita per realizzare campioni di cristallo singolo di dimensioni centimetriche con elevata purezza disponibili per misure magnetiche a bassa temperatura e misure ottiche.

La composizione chimica e la morfologia dei cristalli è stata studiata attraverso diffrazione X e microscopia elettronica a scansione (SEM), combinata alla spettroscopia Wavelength Dispersive System (WDS). Inoltre, l'eccellente qualità dei cristalli è confermata dalle misure di rocking curve.

Le tecniche Laue ed Electron Backscattered Diffraction (EBSD) sono state utilizzate per orientare i campioni di cristallo singolo lungo precise direzioni cristallografiche.

Lo studio dei diagrammi di fase magnetici dei sistemi $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ e $\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ attraverso misure della magnetizzazione in funzione della temperatura sono stati realizzati nel range $1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Questo lavoro riporta la dinamica reticolare del $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ fornita dallo spettro Infrarosso e dalle misure Raman [6, 7].

Bibliografia

- [1] Murakawa, Onose, Miyahara, Furukawa, and Tokura, Phys. Rev. B, **85**, 174106 (2012).
- [2] Johnson, Nair, Chapon, Bombardi, Vecchini, Prabhakaran, Boothroyd, Radaelli, Phys. Rev. Lett., **107**, 137205 (2011).
- [3] S. Muhlbauer, Gvasaliya, Ressouche, Pomjakushina, and Zheludev, Phys. Rev. B, **86**, 024417 (2012).
- [4] Fittipaldi, Rocco, CiomagaHatnean, Granata, Lees, Balakrishnan, Vecchione, Journal of Crystal Growth, **404**, 223, (2014).
- [5] Granata, Ubaldini, Fittipaldi, Rocco, Pace, Vecchione Journal of Crystal Growth, **457**, 128, (2017).
- [6] Nucara, Mohamed, Baldassarre, Koval, Lorenzana, Fittipaldi, Balakhrisnan, Vecchione, and Calvani, Phys. Rev. B, **90**, 014304 (2014).
- [7] Capitani, Koval, Fittipaldi, Caramazza, Paris, Mohamed, Lorenzana, Nucara, Rocco, Vecchione, Postorino, and Calvani, Phys. Rev. B, **91**, 214308, (2015).