

Can the Aurivillius Phases be Multiferroic? A First Principles Based Study

a First Principles Based Study

Doctoral Thesis

Author(s):

Birenbaum-Haligua, Axiel Yaël Lilianne

Publication date:

2015

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010614458>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 22885

Can the Aurivillius Phases be Multiferroic ? A First Principles Based Study

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

presented by

Axiel Yaël Lilianne Birenbaum-Haligua
DIC MSc. BSc., Imperial College London

born Mai 28, 1987,
citizen of France & Canada

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Walter Steurer
Prof. Dr. Nicola Spaldin
Dr. Claude Ederer
Prof. Dr. Manfred Fiebig
Prof. Dr. Matthias Troyer

2015

Abstract

Multiferroic materials combining magnetic properties with electric polarisation in the same phase, are promising for novel applications in electronic devices.[1] However, these combined properties are typically exhibited at low temperatures. Novel ways to integrate ferroelectricity with long-range magnetic order above room temperature are therefore of high relevance.

We focus on the Aurivillius family of naturally-layered perovskite-related materials, which combine well-established high temperature ferroelectric properties [2, 3] with a layered structure that allows for systematic introduction of various magnetic ions. The structure consists of m perovskite layers $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$, stacked along the [001] direction, and separated by fluorite-like $(Bi_2O_2)^{2+}$ layers.

To exhibit robust multiferroic properties, the Aurivillius phases need to satisfy two criteria: i) maintain ferroelectricity despite the introduction of magnetic cations, and ii) form long-range magnetic order from magnetically dilute compositions. The simplest case that has been explored as potential multiferroic is $Bi_5FeTi_3O_{15}$. However, no well-established value exists for its spontaneous electric polarisation, with reports varying from $3.5\mu C/cm^2$ to $\sim 30\mu C/cm^2$. [4, 5] Similarly, an antiferromagnetic Néel temperature of 80 K has been reported [6], in contradiction with other studies observing paramagnetic behaviour with no magnetic long-range order even at very low temperatures. [4, 7–9]

To provide clarification as well as guideline for future studies, we first establish the intrinsic properties of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ using first-principles electronic structure calculations and symmetry mode analysis. These results are then generalized to other Aurivillius phases. We also perform Monte Carlo simulations to assess the possibility of long-range magnetic order and estimate the corresponding ordering temperature.

For the case of $Bi_5FeTi_3O_{15}$, we find a slight preference of the Fe^{3+} cation to occupy the “inner” site within the perovskite-like layers, consistent with recent experimental observations. [10] This site-preference can be tuned by applying epitaxial strain and we observe a transition to an “outer”-site preference under strong in-plane compressive strain. The calculated value for the spontaneous electric polarisation of $Bi_5FeTi_3O_{15}$ is $\sim 55\mu C/cm^2$, and can also be tuned by applying epitaxial strain. We obtain very strong antiferromagnetic coupling for

Fe^{3+} in nearest-neighbour positions (~ 40 meV), but rather weak coupling ($\sim 1-2$ meV) at next-nearest neighbour distances and beyond, consistent with the Goodenough-Kanamori rules for superexchange.

To clarify whether magnetic long range order can occur in 4-layered Aurivillius phases, despite the low concentration of magnetic cations and the short range of the magnetic superexchange interaction, we perform Monte Carlo simulations for an appropriately chosen Heisenberg model. We find that the critical temperature for magnetic long-range order depends crucially on the rather weak next-to-nearest neighbour coupling. On the other hand, the also very weak interlayer-coupling (i.e. across the fluorite layer) is less crucial as long as the coupling within the perovskite layers is sufficiently strong. We discuss possible strategies to obtain Aurivillius phases with high magnetic ordering temperatures.

Finally, in order to better understand the mechanism for ferroelectricity in $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and other Aurivillius phases, we examine different 2-layered systems, based on the well-studied reference system $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [11], where we systematically substitute the nominally “ferroelectrically-active” cations (Bi^{3+} and Ta^{5+}) by “non-ferroelectrically-active” cations (La^{3+} and Sb^{5+}). In total we consider 9 different compositions by also substituting Ta^{5+} with Nb^{5+} and Sr^{2+} with Ba^{2+} and Ca^{2+} . Strikingly, we find a spontaneous polarisation of $\sim 15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ even in the case of $\text{SrLa}_2\text{Sb}_2\text{O}_9$, with no nominally ferroelectrically-active cations. We discuss these results in light of the tri-linear coupling between soft and hard modes demonstrated for $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [11] and the general concept of “hybrid improper ferroelectricity”. [12]

Résumé

Les matériaux multiferroïques, combinant des propriétés magnétiques avec une polarisation électrique dans une même phase, sont prometteurs pour de nouvelles applications électroniques. [1] Toutefois, cette combinaison de propriété n'est typiquement pas observée à température ambiante. Il est donc pertinent d'intégrer du magnétisme à longue portée avec la ferroélectricité de manière innovatrice.

Nous nous concentrons sur les phases Aurivillius, une famille de pérovskites naturellement en couche. Les phases Aurivillius sont non seulement des ferroélectriques à hautes températures bien étudiés [2, 3], mais leur structure en couche leur permet d'incorporer une palette d'ions magnétiques. La structure est composée de m couches de pérovskites $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$ empilées le long de [001], et séparées d'une couche type Fluorine $(Bi_2O_2)^{2+}$.

Afin d'exhiber des propriétés multiferroïques robustes, les phases Aurivillius doivent satisfaire deux critères : i) maintenir leur ferroélectricité malgré l'introduction d'ions magnétiques, ii) développer un ordre magnétique à longue portée malgré la faible concentration d'ions magnétiques. Le plus simple matériau membre de cette famille Aurivillius à avoir été étudié est $Bi_5FeTi_3O_{15}$. Pourtant, il n'existe pas de consensus sur l'amplitude de sa polarisation électrique. Les expériences rapportent des valeurs qui vont $3.5\mu C/cm^2$ à $\sim 30\mu C/cm^2$. [4, 5] Pareillement, une température Néel d'ordre antiferromagnétique a été établie à 80K, en contradiction directe avec d'autres études observant du paramagnétisme, sans ordre à longue-portée même à très basses températures [4, 7-9]

De manière à clarifier ainsi que guider des études futures, nous commençons par établir les propriétés intrinsèques à $Bi_5FeTi_3O_{15}$ grâce à des calculs de structure électronique *ab initio*, et analyse de symétrie. Ces résultats sont ensuite généralisés à d'autres phases Aurivillius. À l'aide de simulations Monte Carlo, nous testons la possibilité d'émergence d'un ordre magnétique à longue distance, et en estimons les températures correspondantes.

Dans le cas de $Bi_5FeTi_3O_{15}$, nous établissons une préférence du cation Fe^{3+} à occuper les sites des pérovskites internes de la couche. Ceci est en accord avec une expérience récente. [10] Cette préférence peut être variée par l'application de contrainte biaxiale, jusqu'à l'inverser sous contrainte suffisante. Nous établissons une polarisation spontanée de $\sim 55\mu C/cm^2$, qui peut aussi être variée sous

contrainte. Nous calculons des interactions antiferromagnétiques entre Fe^{3+} fortes, lorsqu'en positions de voisin immédiat (~ 40 meV). La forces de ces interactions baisse rapidement avec la distance, laissant $\sim 1-2$ meV lorsque les ions sont 2^{ème} voisins, compatible avec les lois Goodenough-Kanamori décrivant les interactions super-échanges.

Dans le but d'établir si il est possible qu'un ordre magnétique à longue-portée émerge chez les Aurivillius à quatres couches, à partir d'une concentration d'ions magnétiques si faible et d'une interaction si à courte portée, nous simulons un model Heisenberg correspondant, par Monte Carlo. Nous trouvons qu'obtenir un ordre à longue-portée dépend cruciallement sur les interactions entre 2^{ème} voisins aussi bien que les interactions entre couches de pérovskites. Nous proposons différentes stratégies pour atteindre un ordre magnétique à température ambiante chez les phases Aurivillius.

Finalemnt, dans le but de comprendre les mechanisms responsable pour la ferroélectricité chez $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, nous examinons plusieurs phases Aurivillius à deux couches. Nous prenons le matériaux très étudié $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [11] comme référence, et remplaçons les ions dit "ferroélectriquement-actifs" (Bi^{3+} and Ta^{5+}) par des ions non-ferroélectriquement-actifs (La^{3+} and Sb^{5+}). Au total, nous examinons 9 différentes combinaisons, en substituant également Ta^{5+} par Nb^{5+} et Sr^{2+} par Ba^{2+} ou Ca^{2+} . Remarquablement, nous obtenons une polarisation de $\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans le cas de $\text{SrLa}_2\text{Sb}_2\text{O}_9$, constitué entièrement d'ions non-ferroélectriquement-actifs. Nous traitons ces résultats en vue du couplage tri-linéaire entre modes de vibration stables et non-stables, démontré chez $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. [11] ainsi que le concepte générale de "ferroélectricité hybride impropre." [12]