

New Structures and Functionalities in Multiferroic Bismuth Ferrite

First-principles–based studies

Doctoral Thesis

Author(s):

Grosso, Bastien Francesco 

Publication date:

2021

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000513311>

Rights / license:

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

DISS. ETH NO. 27709

NEW STRUCTURES AND FUNCTIONALITIES IN MULTIFERROIC
BISMUTH FERRITE
FIRST-PRINCIPLES-BASED STUDIES

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

presented by
BASTIEN FRANCESCO GROSSO

M.Sc. in Physics, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)

born on 20.04.1987

citizen of Vernier (GE) and Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Nicola Spaldin, examiner
Prof. Dr. Chris Pickard, co-examiner
Prof. Dr. Manfred Fiebig, co-examiner

2021

ABSTRACT

In this work, we present a comprehensive computational and theoretical study of the structural phase space of multiferroic Bi-Fe-O and the influence of the structure on functional properties.

Complex oxides are known for their many different functionalities, including ferroelectricity, ferromagnetism or piezoelectricity, which are relevant for technological application. Multiferroicity, in which at least two different ferroic orders (ferromagnetism, ferroelectricity and ferroelasticity) coexist and couple in a single phase is of particular interest and can enable, for example, control of magnetic properties using an applied electric field. BiFeO_3 (BFO) is one of the most studied multiferroic materials because of the coexistence of magnetic and polar orders at room temperature promising for applications. The substantial intrinsic functionalities of complex oxides can be further enhanced by growing them as thin films in superlattices or heterostructures. In most cases identified to date, this is a result of the change in the material's lattice constants caused by epitaxial strain imposed by the substrate. This change in lattice constants can modify the functionalities, for example causing a phase change to a higher polar state in BFO. In heterostructures of polar and non-polar materials, the polar discontinuity at the interface results in an accumulation of surface charges, which in turn create an electric field, known as the depolarising field. This depolarising field can cause the formation of domains in the polar material and even change the orientation of the polarisation, in order to reduce the energy penalty of the interfacial charge.

We start our study by considering the case in which a phase transition to a non-polar phase with low relative energy is preferred over polar domains formation and present a new phase with larger unit cell size and surprising properties matching recent experimental results. We then explore the phase space of BFO using density functional theory (DFT) calculations and reveal several low-energy phases with large unit cells which could be stabilised by a polar discontinuity at the interface. Finally, we consider a heterostructure in which the polar discontinuity is partially reduced by the presence of differently charged ionic layers and show that this causes an isosymmetric phase transition from two phases with the same symmetry but different polar states in highly-strained BFO.

Next, we study a new candidate multiferroic material, bismuth hexaferrite, which exhibits net magnetic and possible ferroelectric moments at room temperature, experimentally demonstrated. We show that the net magnetic moment is likely related to the presence of Fe vacancies and compute the energy barrier between opposite orientations of the polarisation in order to evaluate the likelihood for it to be ferroelectric. This result paves the way for the exploration of new materials in the Bi-Fe-O compositional phase space with technologically relevant properties.

Finally, we conclude our work by proposing an accelerated method combining DFT, irreducible phonon modes and machine learning to explore the potential energy surface of BFO and we predict several low-energy structures, suggesting that the phase space of BFO is still far from being completely known.

This thesis highlights the richness of the phase space of Bi-Fe-O and the importance of the boundary conditions provided by the heterostructure, in particular the electrostatics at the interface in determining the properties of functional oxides. Finally, the methods that we developed provide a new accelerated approach to structure discovery. They are broadly applicable and can certainly lead to discoveries in other materials.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous présentons une étude computationnelle et théorique de l'espace de phase des composantes Bi-Fe-O et de l'influence de la structure sur les propriétés fonctionnelles.

Les oxydes complexes sont connus pour leurs nombreuses fonctionnalités, telles que la ferroélectricité, le ferromagnétisme ou la piézoélectricité, toutes prometteuses pour d'éventuelles applications technologiques. Le multiferroïsme, consistant en la coexistence d'au moins deux ordres ferroïques différents (ferromagnétisme, ferroélectricité et ferroélasticité) et possiblement couplés dans la même phase est particulièrement intéressant et peut permettre, par exemple, le contrôle des propriétés magnétiques par l'application d'un champ électrique. BiFeO₃ (BFO) est l'un des matériaux multiferroïques les plus étudiés en raison de la coexistence de l'ordre magnétique et de l'ordre polaire à température ambiante, rendant ce matériau attrayant en terme d'applications. De plus, les fonctionnalités propres des oxydes complexes peuvent être encore accentuées en faisant croître ces derniers sous forme de couches minces dans des super-réseaux ou des hétérostructures. Dans la plupart des cas identifiés à ce jour, le changement des constantes de maille du matériau causé par la contrainte épitaxiale imposée par le substrat est responsable de ce changement de propriétés et peut, par exemple, induire un changement de phase vers un autre état polaire de BFO. Dans les hétérostructures composées de matériaux polaires et non polaires, la discontinuité de la polarisation à l'interface entraîne une accumulation de charges en surface, qui à leur tour créent un champ électrique, appelé champ dépolarisant. Ce champ dépolarisant peut induire la formation de domaines polaires dans le matériau et même modifier l'orientation de la polarisation, afin de réduire la pénalité énergétique due aux charges interfaciales.

Nous commençons notre étude en considérant le cas dans lequel une transition de phase vers une phase non polaire se situant à un état raisonnablement plus élevé en énergie est préférée à la formation de domaines polaires. De plus, nous présentons une nouvelle phase possédant une plus grande taille de cellule unitaire et des propriétés surprenantes, venant confirmer de récents résultats expérimentaux. Nous explorons ensuite l'espace des phases de BFO à l'aide de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et révélons plusieurs phases de basse énergie avec de grandes cellules unitaires qui pourraient être stabilisées par une discontinuité polaire à l'interface. Enfin, nous considérons une hétérostructure dans laquelle la discontinuité polaire est partiellement réduite par la présence de couches ioniques avec une charge différente et montrons que cela induit une transition de phase isosymétrique entre deux phases de même symétrie mais d'états polaires différents, lorsque BFO est soumis à une forte déformation épitaxiale.

Ensuite, nous étudions un nouveau matériau, candidat à être multiferroïque, l'hexaferrite de bismuth, qui est magnétique et possiblement ferroélectrique

à température ambiante, comme démontré expérimentalement. Nous démontrons que le moment magnétique est probablement lié à la présence de défaut (atom de Fe manquants) et calculons la barrière d'énergie pour modifier l'orientation de la polarisation afin d'évaluer la possibilité que ce nouveau matériau soit également ferroélectrique. Ce résultat ouvre la voie vers l'exploration de nouveaux matériaux composés de Bi-Fe-O et présentant des propriétés qui sont technologiquement intéressantes.

Enfin, nous concluons notre travail en proposant une méthode qui accélère l'exploration de la surface d'énergie potentielle de BFO en combinant DFT, modes irréductibles de phonons et machine learning. Cela nous permet de prédire plusieurs structures de basse énergie, et suggère que l'espace des phases de BFO est encore loin d'être complètement connu.

Cette thèse met en évidence la richesse de l'espace des phases des composantes Bi-Fe-O et l'importance des conditions aux limites pourvues par l'hétérostructure, et en particulier l'importance de l'électrostatique à l'interface, dans la détermination des propriétés des oxydes fonctionnels. Enfin, les méthodes que nous avons développées offrent une nouvelle approche accélérée pour la découverte de structures. Ces méthodes sont largement applicables à d'autres matériaux et peuvent certainement conduire à des découvertes au-delà de BFO.