

不同组分厚度比的LaMnO₃/SrTiO₃异质界面电子结构和磁性的第一性原理研究

颜送灵 唐黎明 赵宇清

First-principles study of the electronic properties and magnetism of LaMnO₃/SrTiO₃ heterointerface with the different component thickness ratios

Yan Song-Ling Tang Li-Ming Zhao Yu-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 077301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.077301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

阻挡杂质带红外探测器中的界面势垒效应

Interfacial barrier effects in blocked impurity band infrared detectors

物理学报.2015, 64(22): 227302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227302>

F8BT 薄膜表面形貌及与 Al 形成界面的电子结构和反应

Surface morphology of F8BT films and interface structures and reactions of Al on F8BT films

物理学报.2015, 64(7): 077304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077304>

Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S 多层纳米线中 s-d 交换作用的研究

Observation of s-d exchange interaction within Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S multilayer nanowires

物理学报.2014, 63(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187302>

拓扑绝缘体 Bi₂Te₃ 的热膨胀系数研究

Research of thermal expansion coefficient of topological insulator Bi₂Te₃

物理学报.2014, 63(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117301>

BaTiO₃/p-Si 异质结的整流特性和光诱导特性的研究

Rectifying behavior and photocarrier injection effect in BaTiO₃/p-Si heterostructure

物理学报.2013, 62(14): 147305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147305>

不同组分厚度比的LaMnO₃/SrTiO₃异质界面电子结构和磁性的第一性原理研究*

颜送灵 唐黎明[†] 赵宇清

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2015年9月23日收到; 2016年1月21日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了(LaMnO₃)_n/(SrTiO₃)_m(LMO/STO)异质界面的离子弛豫、电子结构和磁性性质. 研究表明, 不同组分厚度比及界面类型时, 离子弛豫程度各不相同, 并且界面处的电子性质受此影响较大. 对于n型界面, 当LMO的厚度达到6个单胞层后, 电子会从LMO转移到STO, 转移的电子占据界面层Ti原子的3d电子轨道, 界面处出现二维电子气. 对于p型界面(LMO)_n/(STO)₂, 随着LMO厚度数n的增加, 由离子弛豫造成的结构畸变减小, 而界面处Ti原子周围电子的态密度和自旋极化却增大, 表明高厚度比的n型界面有利于产生高迁移率的二维电子气和自旋极化. 而对于p型(LMO)₂/(STO)₈界面, 在STO一侧基本没有结构畸变, 界面处无电子转移和自旋极化现象. 通过计算平均静电势发现n型和p型界面处的势差大小相差2 eV, 解释了p型界面不容易发生电荷转移的原因.

关键词: LaMnO₃/SrTiO₃, 电子结构, 异质界面, 第一性原理

PACS: 73.40.-c, 73.20.-r, 75.70.Cn, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.077301

1 引言

近年来, 随着先进的外延薄膜生长技术的进步, 实验上利用分子束外延和脉冲激光沉积技术, 可以制备出具有原子级平整的薄膜结构, 过渡金属氧化物界面得到了广泛的研究^[1-6]. 众所周知, 钙钛矿型过渡金属氧化物本身具有丰富的物理性质, 如高温超导性、铁电铁磁性、电荷轨道自旋有序、La_{1-x}Sr_xMnO₃的巨磁阻效应, 当两种不同的钙钛矿氧化物材料组成异质界面时, 界面处两侧的对称性破缺, 就可能会发生氧八面体的结构畸变、电荷转移、自旋极化、轨道重构等现象, 从而在界面处获得不同于单独块体材料所具有的新奇量子态^[7-11]. 氧化物界面具有的潜在应用前景使其成为现代电子信息材料的研究热点^[12-14].

据Jang等^[15]的实验研究报告, 在SrTiO₃的薄层中间插入一个LaO单原子层, 界面层中就会

出现导电的二维电子气(2-dimensional electronic gas, 2DEG), 他们认为该2DEG的出现与界面处邻近原子层的晶体结构和电子态的变化有关, 界面的导电性取决于电子间的强关联特性. Gabriel等^[16]对LaMnO₃/SrTiO₃(以下简称LMO/STO)超晶格界面进行的实验表明, 界面两侧的厚度层数比值不同时, 会测量到不同的电子输运和磁行为, 并且发生不同程度的氧八面体畸变. 另外, 据有关实验报道^[17,18], 在LMO/STO界面处存在一个电荷“泄漏”的过程, 电子从LMO一侧转移到STO一侧, 该过程也可由界面结构组分厚度比来调控, 通过改变衬底层STO的厚度, 可以实现LMO层中的电子掺杂或空穴掺杂. 第一性原理计算出LMO/STO体系为半金属性质^[19], LMO中的Mn原子间由自旋-自旋超交换作用而呈铁磁序排列, 这不同于块体LMO的A型反铁磁序排列, 不仅Mn原子携带磁矩, Ti原子经诱导也可产生一个微小的磁矩^[20]. Garcia-Barriocanal等^[18]曾报道界面处

* 国家自然科学基金(批准号: 11347022)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lmtang@semi.ac.cn

Ti原子磁矩的产生伴随着STO不同程度的Jahn-Teller结构畸变; Zhai等^[21]报道钙钛矿氧化物体系中LaMnO_{3+δ}/SrTiO₃的氧八面体扭转模式重构对界面磁性起着重要的调制作用.

最近, Du等^[22]研究了MgO/BaTiO₃的界面性质, 发现n型和p型界面处都存在金属性的2DEG, n型界面处的Ti-3d电子是金属性和磁性质的来源, p型界面的导电性来源于空穴会优先地占据界面层的O-2p_y态, MgO界面层中O-2p态的自旋劈裂会导致界面附近的氧原子产生约0.25μ_B的磁矩. Du等^[23]对(110)方向LaAlO₃/STO界面的研究表明, 部分填充的二重简并t_{2g}轨道是界面2DEG的起源, 由晶格失配导致的类铁电结构畸变是Ti-3d电子自旋劈裂及磁矩产生的原因.

到目前为止, 用第一性原理计算LMO/STO异质界面的结构畸变、电子结构和磁性的工作还非常稀缺. 为了更清楚地和实验结果进行比较, 研究不同组分厚度比以及不同的界面类型与离子弛豫、电荷转移、界面Ti磁性之间的关系很有必要.

2 计算方法及理论模型

2.1 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算程序VASP软件完成^[24], 采用Perdew-Burke-Ernzerhof形式的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)方法处理电子间的交换关联泛函^[25], 投影缀加波方法用来近似描述离子和电子间的作用势^[26], 平面波截断能设为400 eV, 布里渊区k点网格采用Monhkorst-Pack方案自动产生^[27], 网格大小设定为7×7×1, 结构优化的收敛

标准为作用在每一个原子上的Hellmann-Feynman力小于0.02 eV/Å. 对于过渡金属原子间的强关联效应, 设置有效库仑相互作用U_{eff} = U - J = 4 eV处理局域化的d电子轨道^[28], 考虑到体系的磁性, 所有的结构都进行自旋极化计算, 选取的价电子有O 2s²2p⁴; Ti 4s²3d²; Mn 4s²3d⁵; Sr 4s²4p⁶5s²; La 5s²5p⁶5d¹6s²; 其余电子视作芯电子. 这些参数的选择保证了计算的精度和收敛速度.

2.2 理论模型

块体STO具有典型的钙钛矿立方结构, 空间群为Pm3m. 块体LMO在室温下呈正交型结构, 通常近似为立方结构. 实验晶格常数大小: LMO为3.918 Å, STO为3.942 Å^[20], 异质结的初始晶格常数取其平均值3.93 Å. 为了模拟异质结界面结构, 沿着(001)晶体方向, 用交替排列的LaO, MnO₂及SrO, TiO₂原子层堆叠组成, 在z轴方向用厚度大于10 Å的真空层隔离, 以避免上下表面原子间的静电库仑相互作用. 界面模型结构用(LMO)_n/(STO)_m表示, n表示LMO的单胞个数(unit cell, u.c.), m表示STO的单胞个数. 根据原子层堆叠的顺序不同, 可以得到两种不同的界面类型, 如图1所示. 图1(a)是n型的LaO/TiO₂界面, 图1(b)是p型的SrO/MnO₂界面. 为了研究不同厚度比的LMO/STO对体系电子结构和磁性的影响, 对于n, p型界面计算了两种不同的厚度比结构, 第一种是LMO的厚度由薄到厚, STO固定为超薄层的结构: (LMO)_n/(STO)₂ (n = 4, 6, 8, ⋯, 16); 第二种结构中, LMO为超薄层, STO视为较厚层, 用来与第一种结构做对比分析, 包括n型和p型(LMO)₂/(STO)₈.

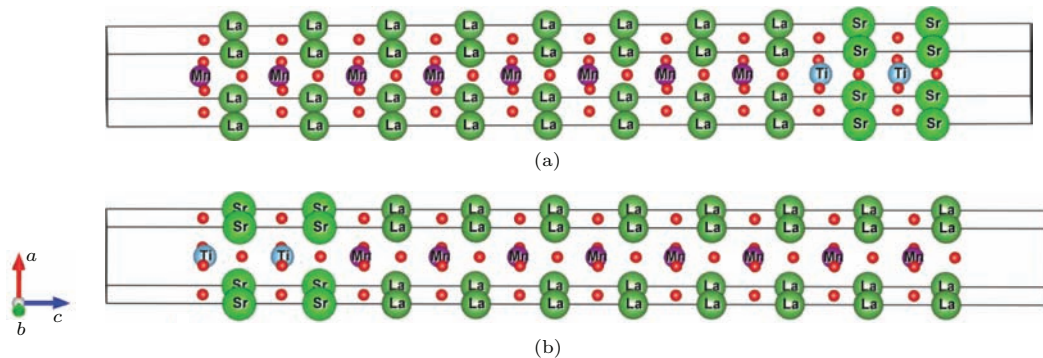


图1 (网刊彩色) LMO/STO异质界面结构示意图(红色小球表示氧原子) (a) n型LaO/TiO₂界面; (b) p型SrO/MnO₂界面

Fig. 1. (color online) Heterointerface structure schematic of LMO/STO (the red balls show oxygen atoms): (a) n-type LaO/TiO₂ interface; (b) p-type SrO/MnO₂ interface.

3 计算结果与分析讨论

3.1 不同厚度比的n型和p型界面的结构弛豫分析

为了讨论不同组分厚度比的LMO/STO对体系中氧八面体结构畸变的影响,我们计算了各原子层中离子弛豫量的大小.离子弛豫量可这样来描述:沿着z轴方向在同一原子层中(如LaO, MnO₂, SrO, TiO₂原子层)氧离子相对于阳离子的位移差值.相对位移差值体现了结构优化后原子层的褶皱程度,也体现了以Mn为中心的MnO₆八面体和以Ti为中心的TiO₆八面体的畸变程度,同时,相对位移差值的正负可表示氧八面体的畸变模式.实验上已报道氧八面体结构的畸变模式对调制界面电子行为和磁性质起重要的作用^[29,30].图2给出了n型和p型界面、不同厚度比结构的离子弛豫.对优化后的n型LaO/TiO₂界面,如图2(a)所示,越靠近界面的原子层弛豫量越小,相对位移

差值从0.2 Å逐渐减小到0.05 Å,在LMO一侧各原子层相对位移都为正值,而界面另一侧的STO相对位移差值为负,极化畸变符号与LMO一侧相反,位于界面处的TiO₂层及其相邻的SrO层存在明显的褶皱,STO一侧最大的弛豫量发生在界面TiO₂层.比较图2(a)中的(LMO)₈/(STO)₂和(LMO)₆/(STO)₂可知,LMO的厚度越大,原子层弛豫量就越小.另一方面,对于超薄的LMO层与较厚STO层构成的(LMO)₂/(STO)₈界面,从图2(c)可知,STO一侧的原子层相对位移差值非常小,平均弛豫量为-0.04 Å,表明这种厚度比的结构中,TiO₂平面和SrO平面都很平坦,这与Pentcheva和Pickett^[31]计算LAO/STO界面得到的结果类似.对于优化后的p型MnO₂/SrO界面,如图2(b)所示,在LMO一侧,越靠近界面原子弛豫程度越大,从0.05 Å逐渐增大到界面层的0.2 Å,在界面处的MnO₂层和LaO层达到最大弛豫量,表明p型异质结构在界面处会出现较大的极化畸变,这与n型界

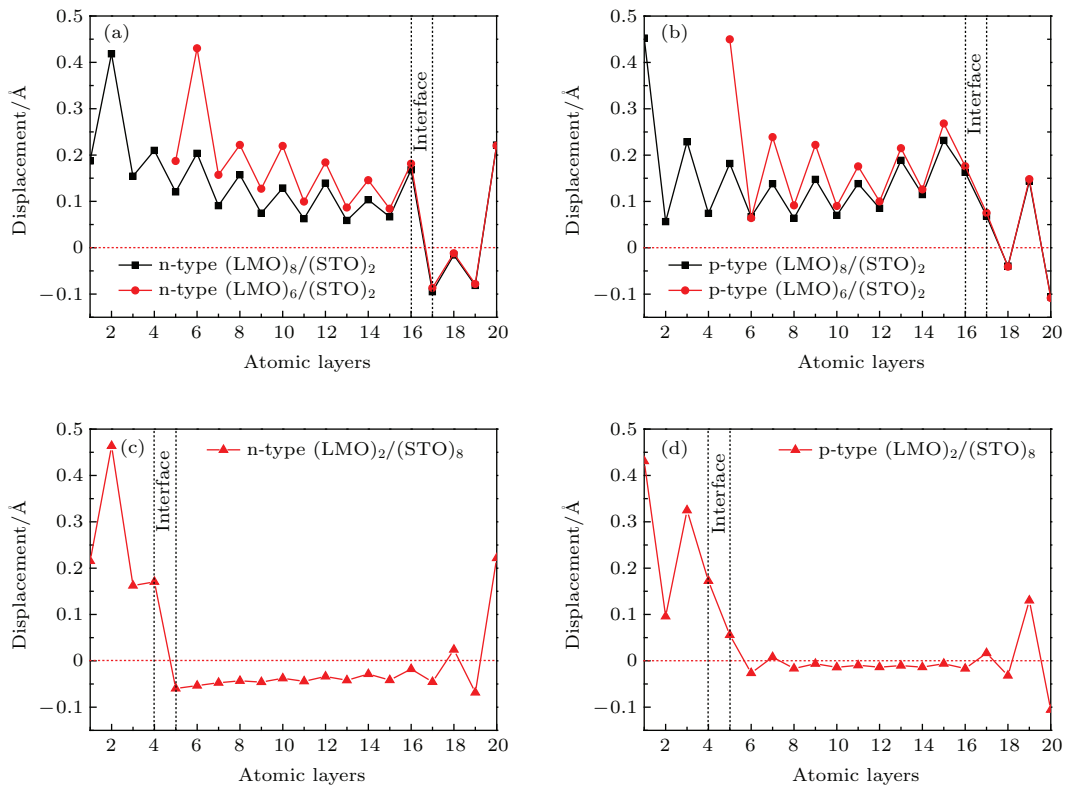


图2 (网刊彩色)各原子层中阳离子相对于氧离子的位移 (a) n型界面的离子弛豫; (b) p型界面的离子弛豫; (c) 由超薄LMO层和较厚STO层构成的n型界面的离子弛豫; (d) 由超薄LMO层和较厚STO层构成的p型界面的离子弛豫; 负号表示相对位移的方向沿-z轴

Fig. 2. (color online) The displacement of cation relative to oxygen ions in each atomic layers: (a) Ionic relaxation of n-type interface; (b) ionic relaxation of p-type interface; (c) ionic relaxation of n-type interface consisting of ultrathin LMO and thick STO; (d) ionic relaxation of p-type interface consisting of ultrathin LMO and thick STO; minus sign on behalf of the direction of the relative displacement along the -z axis.

面的弛豫恰好相反,这种由极化畸变产生的退极化场对极性不连续造成的内建电场起着屏蔽作用,该屏蔽作用一定程度上阻碍了电荷的转移^[16],在STO一侧,各原子层极化畸变很小,在图2(b)中,SrO原子层和TiO₂原子层的位移差值符号一正一负,说明在STO一侧p型界面氧八面体畸变模式不同于n型界面.对于同样厚度比结构的(LMO)₂/(STO)₈,比较图2(c)和图2(d)发现,p型界面中STO的极化畸变比n型界面更小,几乎没有发生氧八面体的结构畸变,这与Gabriel等^[18]报道的实验观测结果相符合,结构弛豫的计算证实了实验所得的结果.

3.2 (LMO)_n/(STO)_m 异质界面的Ti原子自旋态密度和磁性

为了分析结构弛豫后的电子转移情况,图3给出了投影到Ti原子3d轨道的自旋分波态密度,图中零位置处的虚线表示费米能级,从图3(a)–(f)可知,在n型界面中,转移的电子占据Ti原子的3d电子轨道,导带底中的d_{xy}轨道进入费米面,分析图3(a)–(d)发现,随着极性层LMO厚度的增加n = 6, 8, 16 u.c.,费米能级进入d_{xy}轨道的位置越深,转移的电荷数增多;电荷的转移使Ti原来的+4价变成+4和+3的混合价态^[32].实验上发现LMO/STO在界面处有轨道Ti磁性^[33,34],根据图3(b)–(d)可知,LMO厚度从6个单胞层开始,分布在2.5–4 eV能量区间的d_{x²-y²}和d_{3z²-r²}轨道开始出现高自旋极化,上自旋态消失,只有下自旋态占据,自旋向上和自旋向下的态密度不对称,会诱导界面层的Ti产生磁矩,磁矩主要来源于导带中Ti e_g电子态的自旋劈裂,LMO厚度数n从6增大到16的过程中,自旋极化程度增强,诱导的磁矩不断增大.如表1所列,n = 16 u.c.的结构中,界面层Ti磁矩高达0.049μ_B,比n = 4 u.c.的结构要大0.03μ_B.从图3(f)可知,LMO为超厚层,STO为超薄层的(LMO)₁₆/(STO)₂结构,转移的电子会渗透到邻近界面第二层的TiO₂内,第二层中Ti的磁矩也达到了0.041μ_B.相反,如果LMO为超薄层,STO为较厚层的结构(LMO)₂/(STO)₈,从图3(e)发现,Ti的d_{xy}轨道没有穿过费米能级,导带中自旋向上和自旋向下的电子态密度全都对称分布,界面层Ti的磁矩非常小,只有0.009μ_B,表明此种厚度比的结构由于极性层LMO的厚度很小,内部电

势没有发散,界面处的极性不连续产生的内建电场不足以造成电子的转移.

表1 n型界面和p型界面的Ti原子磁矩
Table 1. The Ti magnetic moments of n-type interface and p-type interface.

界面类型	结构组分	Ti 磁矩/μ _B
n 型	(LMO) ₄ /(STO) ₂	0.019
	(LMO) ₆ /(STO) ₂	0.026
	(LMO) ₈ /(STO) ₂	0.033
	(LMO) ₁₆ /(STO) ₂	0.049 (第二层 0.041)
	(LMO) ₂ /(STO) ₈	0.004
p 型	(LMO) ₈ /(STO) ₂	0.024
	(LMO) ₂ /(STO) ₈	0.025

为了对比分析不同界面类型的电子行为,图3(g)和图3(h)给出了p型界面MnO₂/SrO中邻近界面层的Ti原子分波态密度,图中显示了无论对于(LMO)₈/(STO)₂还是(LMO)₂/(STO)₈的结构,费米能级处都存在约2 eV的带隙,表明p型界面不易发生电子转移.从表1可知,不同组分厚度比的p型界面Ti磁矩大小几乎相同,不随组分厚度比的变化而变化,这不同于n型界面.此外,对于高厚度比的n型LaO/TiO₂界面,Ti原子的d_{xy}轨道有少量自旋向上和自旋向下态密度进入费米能级,从而使n型异质结界面表现出一定的金属性,这与实验上得到的带隙所表现出的绝缘性存在差异^[21],其中的一个原因可能是基于密度泛函理论的GGA给出的带隙值往往偏低,带隙的低估会影响异质结所表现出的导电性特征.

3.3 (LMO)_n/(STO)_m 界面 Mn 分态密度和平均静电势

一般情况下,Mn³⁺的3d轨道上占据着4个电子,3个电子占据低能级的t_{2g}轨道,另一个电子占据高能级的e_g轨道,构成t_{2g}³e_g¹的电子组态,此类电子组态容易发生氧八面体结构畸变,不同的结构畸变将导致不同的电子轨道占据^[34],块体STO中Ti⁴⁺的3d轨道上无电子占据,通常不存在Jahn-Teller效应引起的畸变.类似于LAO/SMO的界面^[35],LMO/STO界面发生结构畸变的同时电子重新分布,重组的电子有可能来源于Mn的e_g电子,而不是Mn的t_{2g}电子.

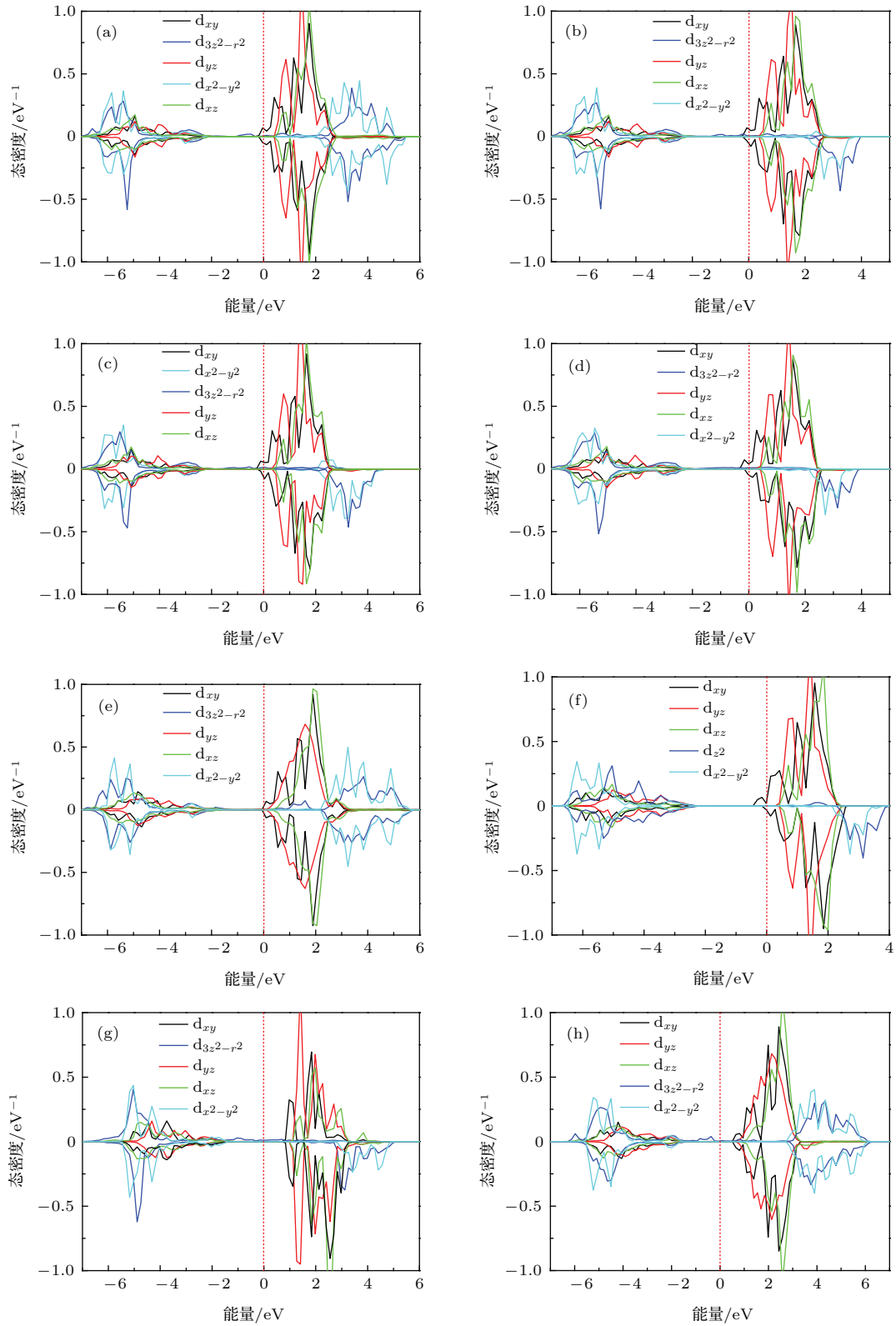


图3 (网刊彩色)不同厚度比结构的界面层Ti原子的分波态密度 (a) n型(LMO)₄/(STO)₂; (b) n型(LMO)₆/(STO)₂; (c) n型(LMO)₈/(STO)₂; (d) n型(LMO)₁₆/(STO)₂; (e) n型(LMO)₁₆/(STO)₂界面第二层; (f) n型(LMO)₂/(STO)₈; (g) p型(LMO)₈/(STO)₂; (h) p型(LMO)₂/(STO)₈; 竖虚线表示费米能级
 Fig. 3. (color online) Partial density of states of interface layer Ti atom with different thickness ratios structure: (a) n-type (LMO)₄/(STO)₂; (b) n-type (LMO)₆/(STO)₂; (c) n-type (LMO)₈/(STO)₂; (d) n-type (LMO)₁₆/(STO)₂; (e) the second layer of n-type (LMO)₁₆/(STO)₂ interface; (f) n-type (LMO)₂/(STO)₈; (g) p-type (LMO)₈/(STO)₂; (h) p-type (LMO)₂/(STO)₈. The vertical dashed lines refers to Fermi level.

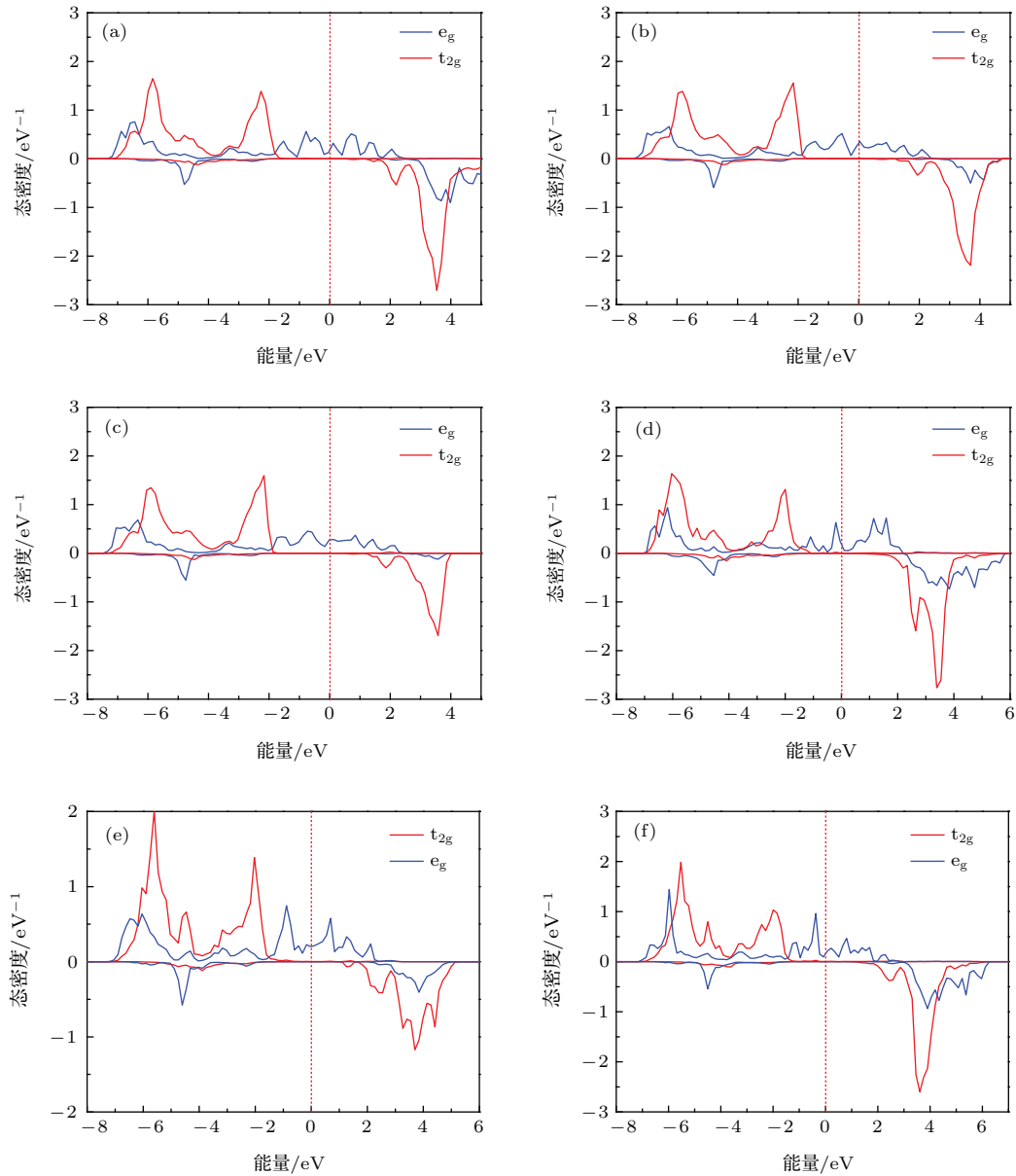


图4 (网刊彩色) 界面Mn原子的分波态密度 (a) n型(LMO)₄/(STO)₂; (b) n型(LMO)₈/(STO)₂; (c) n型(LMO)₁₆/(STO)₂; (d) n型(LMO)₂/(STO)₈; (e) p型(LMO)₈/(STO)₂; (f) p型(LMO)₂/(STO)₈
 Fig. 4. (color online) Partial density of states of interface Mn atom: (a) n-type (LMO)₄/(STO)₂; (b) n-type (LMO)₈/(STO)₂; (c) n-type (LMO)₁₆/(STO)₂; (d) n-type (LMO)₂/(STO)₈; (e) p-type (LMO)₈/(STO)₂; (f) p-type (LMO)₂/(STO)₈.

为了进一步分析界面处的电子态密度和磁性性质, 图4给出了界面Mn的各电子轨道的自旋态密度. 从图4中可知, 自旋向上和自旋向下的态密度存在不对称的特点, e_g轨道自旋向上的电子态贯穿费米能级, 自旋向下的电子态存在约2 eV的带隙; 对于t_{2g}轨道, 自旋向上和自旋向下的电子态在费米能级处都存在一带隙, 表现出绝缘性. 已知块体LMO和STO是Mott绝缘体和能带绝缘体, 但从界面Ti, Mn的态密度图发现, 在LMO厚度数n大于6时, 由这两种材料构成的n型

异质结是金属导电性的. 两种界面类型中Mn的磁矩约为3.9μ_B, 与Nanda等^[32]报道的磁矩大小相当. 对n型(LMO)_n/(STO)₂界面, 随着LMO厚度n的增加, 体系中Mn原子总的e_g电子数增多, 从图4(a)–(c)发现, 导带中e_g轨道自旋向下的电子态密度却逐渐减少, 当厚度n高达16 u.c. 时, 由图4(c)发现, 位于导带中的e_g自旋向下的态密度消失, 界面Mn的磁矩增大到4.003μ_B, 这说明发生转移的电子主要来源于Mn的e_g电子, 由较厚的LMO和超薄的STO组成的n型界面, 转移出去

的 e_g 电子数量随LMO厚度的增加不断增多,在界面附近形成高迁移率的2DEG.相反,超薄的LMO层和较厚的STO层构成的n型 $(\text{LMO})_2/(\text{STO})_8$ 界面,体系中 e_g 电子总数很少,图4(d)发现,导带中却有较高的 e_g 自旋向下态密度,结合前面的图3(e)可证实,厚度比 $(\text{LMO})_2/(\text{STO})_8$ 的结构不易发生电子转移,这种结构的界面Mn磁矩只有 $3.7\mu_B$,比 $(\text{LMO})_{16}/(\text{STO})_2$ 结构的界面Mn磁矩小 $0.3\mu_B$.对于p型界面,从图4(e)和图4(f)可发现,无论对于 $(\text{LMO})_8/(\text{STO})_2$ 结构,还是 $(\text{LMO})_2/(\text{STO})_8$ 结构,费米能级以上的导带中都有较高的 e_g 自旋向下态密度,这两个不同组分厚度比的p型界面,界面Mn磁矩大小都为 $3.9\mu_B$,不随厚度比而发生变化.这与界面Ti的分态密度共同揭示了p型界面不容易发生电荷转移.

根据Nanda等^[36]对 $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ 界面

的第一性原理计算发现,从极性层LMO转移到非极性层 SrMnO_3 的电子浓度和界面处的势垒大小有重要的关系,为了更好地理解n型 LaO/TiO_2 和p型 SrO/MnO_2 两种不同的界面类型电子转移情况差别较大的原因,本文计算了LMO/STO异质结界面沿 z 轴方向的面内平均静电势,如图5所示,势差方向垂直于界面.从图5中可以发现,STO一侧的静电势都高于LMO一侧,根据结构畸变产生的退极化电场可以改变界面两侧的静电势差^[15],并且两种类型界面的结构弛豫程度不同.由此,比较图5(a)和图5(b)以及图5(c)和图5(d)在界面处的平均静电势可得,n型界面处的平均静电势差约4 eV,p型界面处的平均静电势差约6 eV,p型界面相比n型界面都存在2 eV的势差,这在一定程度上阻碍了p型界面电子转移的发生.

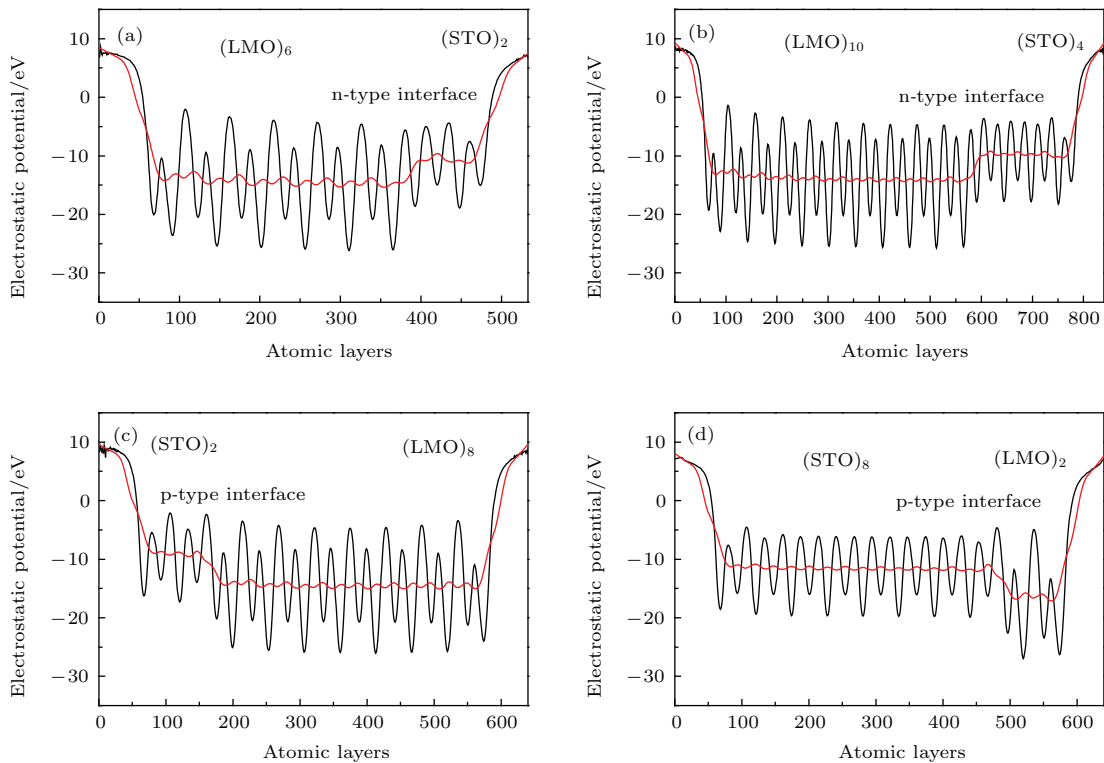


图5 (网刊彩色) 平均静电势 (a) n型 $(\text{LMO})_6/(\text{STO})_2$ 界面的静电势; (b) n型 $(\text{LMO})_{10}/(\text{STO})_4$ 界面的静电势; (c) p型 $(\text{LMO})_8/(\text{STO})_2$ 界面的静电势; (d) p型 $(\text{LMO})_2/(\text{STO})_8$ 界面的静电势; 红色实线表示沿 z 轴方向的平均静电势
 Fig. 5. (color online) Average electrostatic potential: (a) The electrostatic potential of n-type $(\text{LMO})_6/(\text{STO})_2$ interface; (b) the electrostatic potential of n-type $(\text{LMO})_{10}/(\text{STO})_4$ interface; (c) the electrostatic potential of p-type $(\text{LMO})_8/(\text{STO})_2$ interface; (d) the electrostatic potential of p-type $(\text{LMO})_2/(\text{STO})_8$ interface. The red solid lines show the along z axis direction average electrostatic potential.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方

法,研究了异质结 $(\text{LaMnO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$ 的n型 LaO/TiO_2 和p型 SrO/MnO_2 两种界面的离子弛豫、电子结构和磁性质.研究表明,组分厚度比及界面类型对离子弛豫有重要影响,n型 LaO/TiO_2 越

靠近界面离子弛豫越小, p 型 SrO/MnO₂ 越靠近界面离子弛豫越大. 随着 LMO 厚度的变化, 会发生不同的转移电子浓度, 临界厚度为 6 u.c., Mn 的 e_g 电子转移到 STO 中 Ti 的 d_{xy} 轨道上. 组分厚度比为 (LMO)_n/(STO)₂ 的 n 型界面结构, 随 LMO 厚度 *n* 不断增加, 体系由于离子弛豫造成的极化畸变不断减小, 在界面处可形成高迁移率的 2DEG, 同时, 界面层 Ti 的自旋极化越明显, 诱导的磁矩增大到 0.05μ_B. 相反, 厚度比为 (LMO)₂/(STO)₈ 的结构, 无论对于 n 型或 p 型界面, 在 STO 一侧都基本上无结构畸变, 也无电子转移和自旋极化. 对平均静电势的计算表明, n 型和 p 型界面处的势垒相差 2 eV, 进一步说明了 p 型界面不易发生电荷转移的原因. 离子弛豫的计算证实了实验所观测的结果, 计算结果可为钙钛矿型过渡金属氧化物界面薄膜材料的研究提供理论指导.

参考文献

- [1] Jilili J, Cossu F, Schwingenschlöggl U 2015 *Sci. Rep.* **5** 13762
- [2] Yamada H, Ogawa Y, Ishii Y 2004 *Science* **305** 646
- [3] Wang Z G, Xiang J Y, Xu B, Wan S L, Lu Y, Zhang X F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067501 (in Chinese) [王志国, 向俊尤, 徐宝, 万素磊, 鲁毅, 张雪峰 2015 物理学报 **64** 067501]
- [4] Ohtomo A, Muller D A, Grazul J L 2002 *Nature* **419** 378
- [5] Li L M, Ning F, Tang L M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 227303 (in Chinese) [李立明, 宁锋, 唐黎明 2015 物理学报 **64** 227303]
- [6] Tokura Y, Hwang H Y 2008 *Nat. Mater.* **7** 694
- [7] Oja R, Tyunina M, Yao L, Pinomaa T, Kocourek T, Dejneka A, Stupakov O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 127207
- [8] Reiner J W, Wallker F J, Ahn C H 2009 *Science* **323** 1018
- [9] Okamoto S, Millis A J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235108
- [10] Li D F, Wang Y, Dai J Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 122108
- [11] Ohtomo A, Hwang H Y, Bjorkholm J E 2004 *Nature* **427** 423
- [12] Wang Y, Niranjana M K, Jaswal S S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 016804
- [13] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
- [14] Pentcheva R, Pickett W E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 107602
- [15] Jang H W, Felker D A, Bark C W, Wang Y, Niranjana M K 2011 *Science* **331** 886
- [16] Gabriel S S, Mariona C, Maria V, Garcia-Barriocanal J, Stephen J 2014 *Microsc. Microanal.* **20** 825
- [17] Shah A B, Ramasse Q M, Zhai X F, Wen J G 2010 *Adv. Mater.* **22** 1156
- [18] Garcia-Barriocanal J, Cezar J C, Bruno F Y, Thakur P, Brookes N B, Ufied C, Rivera-Calzada A 2010 *Nat. Commun.* **1** 1080
- [19] Cossu F, Singh N, Schwingenschlöggl U 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 042401
- [20] Liu H M, Ma C Y, Zhou P X, Dong S, Liu J M 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17D902
- [21] Zhai X F, Cheng L, Liu Y, Schlepütz C M, Dong S, Li H, Zhang X Q, Chu S Q, Zheng L R, Zhang J, Zhao A D, Hong H, Zheng C G 2014 *Nat. Commun.* **5** 4283
- [22] Du Y L, Wang C L, Li J C 2015 *Chin. Phys. B* **24** 037301
- [23] Du Y L, Wang C L, Li J C 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087302
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. B* **77** 3865
- [26] Blöchl P E, Ashkin A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Yang Z, Huang Z, Ye L 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15674
- [29] Yamamoto R, Bell C, Hikita Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 036104
- [30] Pauli S A, Leake S J, Delley B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 036101
- [31] Pentcheva R, Pickett W E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205106
- [32] Aezami A, Abolhassani M, Elahi M 2014 *J. Alloys. Compd.* **587** 778
- [33] Garcia-Barriocanal J, Bruno F Y, Rivera-Calzada A, Sefrioui Z, Nemes N M, Garcia-Hernandez M, Rubio-Zuazo J 2010 *Adv. Mater.* **22** 627
- [34] Woo S C, Jeong D W, Seo S S A, Lee Y S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195113
- [35] Hou F, Cai T Y, Ju S 2012 *ACS Nano* **6** 8552
- [36] Nanda B R K, Satpathy S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054428

First-principles study of the electronic properties and magnetism of LaMnO₃/SrTiO₃ heterointerface with the different component thickness ratios*

Yan Song-Ling Tang Li-Ming[†] Zhao Yu-Qing

(School of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 23 September 2015; revised manuscript received 21 January 2016)

Abstract

Using first-principles calculations based on density functional theory and projector augmented wave method, we investigate the thickness ratio dependences of the ionic relaxation, electronic structure, and magnetism of (LaMnO₃)_n/(SrTiO₃)_m heterostructure. Polar and nonpolar oxide interfaces have become a hot point of research in condensed matter physics; in this system, polar discontinuity at the interface may cause charge transfer to occur at interfaces between Mott and band insulating perovskites. Here, we consider two types of interfaces, namely n-type (LaO)⁺/(TiO₂)⁰ and p-type (MnO₂)⁻/(SrO)⁰ interfaces. The results show that the different thickness ratios and interface-types lead to different degrees of ionic relaxation, inducing charges of different concentrations to transfer. The distortions of the oxygen octahedra are found to vary distinctly with the component thickness ratio ($n : m$), which is consistent with recent experimental results. Furthermore, both n and m are found to strongly affect the charge transfer. When the thickness of LaMnO₃ reaches a thickness of critical layers of 6 unit cells, the Mn-e_g electrons are transferred to the Ti-d_{xy} orbitals of SrTiO₃, which is caused by the interface polar discontinuity. Two-dimensional electron gas with high mobility is formed in an n-type (LaMnO₃)_n/(SrTiO₃)₂ interface region. Meanwhile, spin polarization of interface-layer Ti atoms becomes more obvious, which induces Ti magnetic moment to be close to 0.05μ_B. We find that Mn magnetic moment of 3.9μ_B is a larger value at the n-type interface than at the p-type interface. The above studied heterostructure favours ferromagnetic spin ordering rather than the A-type antiferromagnetic spin ordering of bulk LaMnO₃. Whether n-type or p-type (LaMnO₃)₂/(SrTiO₃)₈ interfaces consist of ultrathin LaMnO₃ layer and thicker SrTiO₃ layer, there is no structure distortion at the side of SrTiO₃ basically, which is in agreement with experimental results. Stronger interface-layer polar distortions for p-type interface prevent the electron transfer from occurring, and spin polarization of Ti cannot occur either. In addition, it is found that the two types of interfaces possess 2 eV potential difference by comparing the average electrostatic potential, thus charge transfer is more difficult to occur in the p-type interface than in the n-type interface.

Keywords: LaMnO₃/SrTiO₃, electronic structure, heterointerface, first-principles

PACS: 73.40.-c, 73.20.-r, 75.70.Cn, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.65.077301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11347022).

† Corresponding author. E-mail: lm tang@semi.ac.cn