

Sr 掺杂对  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面电子结构的影响

阮璐凤 王磊 孙得彦

Effect of Sr doping on electronic structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface

Ruan Lu-Feng Wang Lei Sun De-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 187301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.187301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.187301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I18>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有机分子在铁磁界面处的自旋极化研究

Spin-polarization of organic molecules at the ferromagnetic surface

物理学报.2015, 64(18): 187305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187305>

基于混合周期栅网结构的频率选择表面设计研究

Design and study of frequency selective surface based on hybrid period metallic mesh

物理学报.2015, 64(6): 067302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067302>

具有  $\text{poly-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  栅的应变 SiGe 型金属氧化物半导体场效应晶体管阈值电压漂移模型研究

Study on the strained SiGe p-channel metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with polycrystalline silicon germanium gate threshold voltage

物理学报.2014, 63(23): 237302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237302>

非对称 DBR-金属-DBR 结构的光学 Tamm 态理论研究

Optical Tamm state theory study on asymmetric DBR-metal-DBR structure

物理学报.2013, 62(16): 167303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167303>

Cu/CeO<sub>2</sub>(110) 界面特性的第一性原理研究

A first-principle study on the interfacial properties of Cu/CeO<sub>2</sub>(110)

物理学报.2013, 62(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117301>

# Sr掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面电子结构的影响\*

阮璐风# 王磊# 孙得彦†

(华东师范大学物理与材料科学学院物理学系, 上海 200241)

(2017年4月27日收到; 2017年6月10日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统地研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 层中Sr的掺杂方式和掺杂量对 $4\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/3\text{LaAlO}_3/4\text{SrTiO}_3$  (LSMO/LAO/STO) 异质结构原子和电子结构的影响. 结果表明: 对于相同的Sr掺杂量, 掺杂方式的差异对体系电子结构的影响微弱, 不会导致体系发生金属-绝缘体转变; 掺杂量的不同对体系电子结构有着显著的影响, 当Sr的掺杂量较少时, LAO/STO界面处存在着准二维电子气, 当Sr的掺杂量高于1/3时, LAO/STO界面处准二维电子气消失. 我们相信, Sr的引入以及通过Sr掺杂量的改变可以对LSMO覆盖层极化进行调控, 这也是导致体系LAO/STO界面处金属-绝缘体转变的可能原因, 进一步为极化灾变机制导致的界面处电子重构提供了证据.

**关键词:** 第一性原理计算, 氧化物异质结构, 掺杂, 准二维电子气

**PACS:** 73.20.-r, 61.72.U-, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.66.187301

## 1 引言

2004年, Ohtomo和Hwang在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  (LAO/STO) 异质界面发现了高浓度、高迁移率的准二维电子气(q2DEG)<sup>[1]</sup>. 正是这一开拓性的研究成果激发了大量的实验<sup>[2-6]</sup>和理论<sup>[7-12]</sup>研究. 人们逐渐认识到, 具有新奇物性的氧化物异质界面不仅包含丰富的物理, 也将对未来电子器件的发展产生深远影响.

当前氧化物异质界面研究的核心之一是探寻界面处产生q2DEG的物理机制与界面物性的调控. 即使对于LAO/STO异质界面, q2DEG的起源机制仍然存在争论. 部分学者认为LAO表面处氧空位的产生<sup>[13,14]</sup>, 或表面吸附物<sup>[15]</sup>, 或界面处阳离子混杂<sup>[16]</sup>等这类外部作用是q2DEG产生的主因. 但多数学者倾向极化灾变理论<sup>[17-19]</sup>. 根据这一理论, 沿[001]方向上STO结构的排布可以看作是

( $\text{SrO}$ )<sup>0</sup>层和( $\text{TiO}_2$ )<sup>0</sup>层相互交替堆垛. 由于( $\text{SrO}$ )<sup>0</sup>和( $\text{TiO}_2$ )<sup>0</sup>都是电中性的, 所以在STO层中不会产生明显的内建电场. 而在LAO中, ( $\text{LaO}$ )<sup>+</sup>层和( $\text{AlO}_2$ )<sup>-</sup>层相互交替排列, 因此在LAO层中存在显著的内建电场. 当LAO外延生长在衬底STO形成异质界面时, 界面处极化不连续. 随着LAO覆盖层厚度的持续增加, 内建电场逐渐增强. 当LAO层达到一定厚度时<sup>[9]</sup>, 界面与表面间内部电势梯度足够大, 致使STO界面处价带顶对应能级高于LAO表面处导带能级, 体系将发生电子重构, 有约1/2的电子从LAO层的表面转移到LAO/STO界面的Ti原子上, 从而形成q2DEG. Reinle-Schmitt等<sup>[20]</sup>的研究发现LASTO (LAO-STO固溶体)/STO界面处也可以呈现金属性, 并且随LAO比例的改变可以调控界面处2DEG产生时的LASTO临界层数, 为上述“极化灾变”机制提供了有力证据.

最近, Shi等<sup>[21]</sup>发现通过在LAO/STO上覆盖

\* 国家自然科学基金(批准号: 11174079)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB921401)资助的课题.

# 共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: dypsun@phy.ecnu.edu.cn

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  层 (LSMO), 并适当改变 LSMO 层中 Sr 的掺杂量, 可以有效调控 LSMO 的内部极化场, 并实现金属-绝缘体转变. LSMO 覆盖的 LAO/STO 提供了一个系统研究 q2DEG 产生机制与探索界面物性调控的理想体系. 除了 LAO/STO 本身具有的 LAO 层厚度可调, 还具有另外三个独特的调控渠道, 即 LSMO 的厚度、Sr 的掺杂量、Sr 的掺杂方式等. 本文采用第一性原理的方法研究了 LSMO 层中 Sr 的掺杂方式和掺杂浓度对 LSMO/LAO/STO 体系电子特性的影响. 通过对 Sr 的掺杂方式和掺杂浓度的研究, 我们试图寻找 LSMO/LAO/STO 金属-绝缘体转变的内在机制. 我们发现 LSMO 覆盖层中相同 Sr 掺杂量、不同掺杂方式对 LAO/STO 界面处电子结构无明显影响. 而随 Sr 掺杂量的增多, LAO/STO 界面处将发生金属-绝缘体转变. 研究结果为 Sr 掺杂调控 LSMO 层的极性提供了理论支持, 并进一步证实了“极化突变机制”.

## 2 计算细节

我们构建了沿 [001] 晶向不同 Sr 掺杂浓度的 LSMO/LAO/STO 异质结构, 如图 1 所示. 该异质

结构共有 11 层, 包含 165 个原子, 所有结构都采用立方相. 其中覆盖层 LSMO 和衬底 STO 的层数都是 4, 中间 LAO 的层数为 3 (小于 LAO/STO 界面金属-绝缘体转变所需的 4 层 LAO 临界层数). 该结构在 XY 平面内是  $1 \times 3$  的原胞, Z 轴是界面的法线方向. 为确保消除周期性边界条件对计算结果的影响, 我们在 LSMO 上方加了  $15 \text{ \AA}$  的真空层. 计算得到的 STO 面内晶格常数为  $3.88 \text{ \AA}$ , 并设置为异质结构的面内晶格常数, 与前人结果一致.

在本文中, 我们选择 4 种不同的 Sr 的掺杂量: 0,  $1/3$ ,  $2/3$ , 1, 分别对应 Sr 替换相应比例的 La. 在 Sr 的掺杂量为 0 或者 1 时, LSMO 体系的结构都是惟一确定的. 然而在 Sr 的掺杂量为  $1/3$ ,  $2/3$  时, 就会有很多种 Sr 的替换方式. 为了研究不同的掺杂方式对体系电子特性的影响, 我们选择了三种随机掺杂方式. 当  $x = 1/3$  时, 图 2 给出了这三种不同的掺杂结构. 在图 2(a) 中, Sr 替换了一整列的 La; 在图 2(b) 中, Sr 随机替换了两列中的部分 La; 在图 2(c) 中, Sr 随机替换了所有可能的 La 位. 当  $x = 2/3$  时, 我们类似地选取了三种不同掺杂方式的 LSMO 覆盖层.

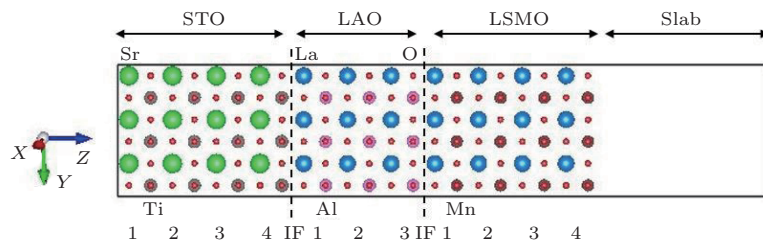


图 1 (网刊彩色) 4LSMO/3LAO/STO 异质结构的示意图, 其中绿色、蓝色、红色、咖啡色、粉红色和灰色小球分别表示 Sr, La, O, Mn, Al 以及 Ti 原子; 真空层的厚度为  $15 \text{ \AA}$

Fig. 1. (color online) Schematic illustration of the 4LSMO/3LAO/STO slab supercell. Green balls for Sr atoms, blue balls for La atoms, red balls for O atoms, brown balls for Mn atoms, pink balls for Al atoms, and gray balls for Ti atoms. The thickness of the vacuum is  $15 \text{ \AA}$ .

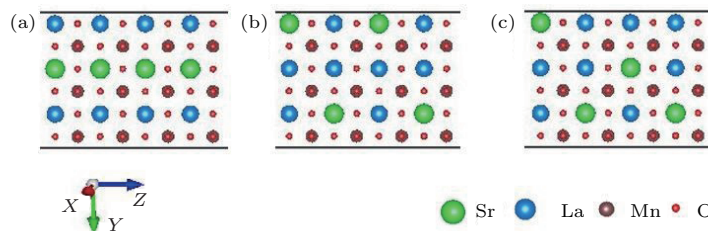


图 2 (网刊彩色) 当 Sr 掺杂量为  $1/3$  时三种不同掺杂方式 LSMO 层的结构示意图 (a) Sr 替换了一列的 La; (b) Sr 随机替换了两列中的部分 La; (c) Sr 随机替换了所有可能的 La 位

Fig. 2. (color online) Schematic illustration of three different doping ways in LSMO layers for  $x = 1/3$ : (a) Sr substituting La in one row; (b) Sr substituting La in two rows randomly; (c) Sr substituting La randomly.

计算采用以密度泛函理论为基础的赝势平面波方法, 使用第一性原理程序包 VASP [22–25] 完成. 在计算中, 我们采用投影缀加平面波方法赝势和 Perdew-Zunger 交换关联势. 由于体系 Mn 原子的 d 电子有明显的强关联效应, 我们采用了局域自旋密度近似结合在位库仑能修正 (LSDA+ $U$ ) 的方法来处理. 考虑到对类似体系, 在位库仑能 ( $U$ ) 一般取值在 4.0–4.5 eV 之间, 因此我们分别测试了  $U$  值为 4.0 和 4.5 eV 的情形. 结果表明, 随着  $U$  值的减小, TiO<sub>2</sub> 层导带有所下移, 界面处态密度有所增加, 但并不改变界面处是否存在二维电子气的结论, 而这正是本文所关心的. 结合前人文献, 对 Mn 原子, 哈伯德参数  $U$  和  $J$  分别选取 4.5 eV 和 0.5 eV [26]. 通过测试, 在平面波的截断能为 400 eV 时, 电子步收敛的阈值为  $10^{-4}$  eV.  $K$  点产生采用 Monkhorst-Pack 方法,  $K$  点网格为  $5 \times 2 \times 1$ , 对态密度的计算则选取  $11 \times 7 \times 1$ . 在对体系结构进行优化时, 确保每个原子上的受力小于 0.05 eV/Å. 由于平面波方法的周期性边界条件的制约, 计算此类

非对称结构时, 往往会不可避免地引入一个虚电场修正, 本文采取偶极修正 [27] 的方法消除这个虚电场修正.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 Sr 掺杂方式对 LSMO/LAO/STO 界面 q2DEG 的影响

我们发现, Sr 的掺杂方式对 LSMO/LAO/STO 异质结电子结构未产生显著的影响. 图 3 给出了当  $x = 1/3$  时三种结构的层内投影局域态密度. 从图 3 可以看出, 虽然掺杂方式不同, 体系费米能附近的局域态密度却基本保持一致. 在 LAO/STO 界面处的 TiO<sub>2</sub> 层的导带都穿过了费米能, 界面处呈现金属态. 从 LDOS 也可以看出 LAO 层内的电势偏移并没有因为 Sr 掺杂方式的不同而有明显改变, 表明相同 Sr 掺杂量不会明显改变覆盖层内静电势分布.

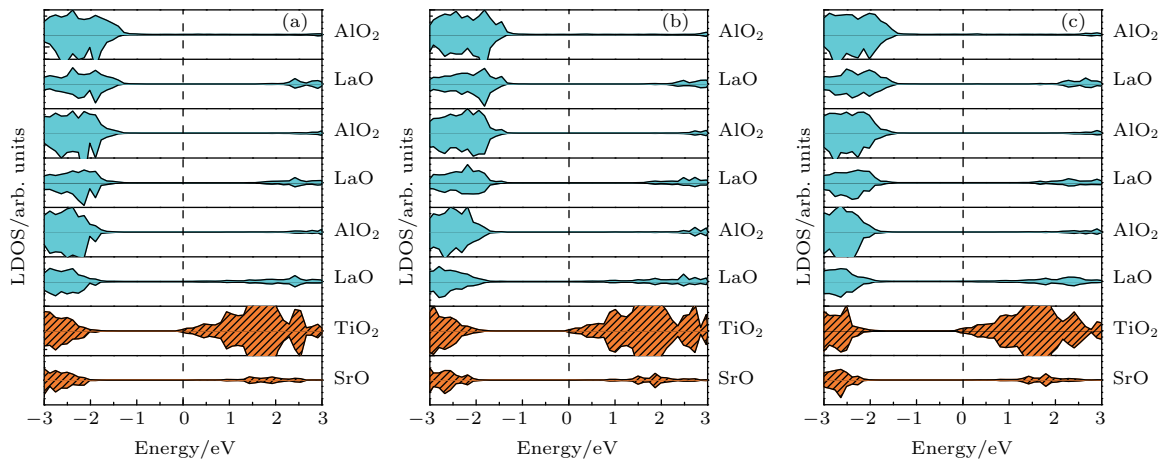


图 3 (网刊彩色) 当 Sr 掺杂量为 1/3 时, 三种不同掺杂方式对应的层内投影局域态密度 (费米能级作为参考零点) (a) Sr 替换了一列的 La; (b) Sr 随机替换了两列中的部分 La; (c) Sr 随机替换了所有可能的 La 位; 图中仅给出了 LAO/STO 界面处的 STO 层和所有 LAO 层的局域态密度, LSMO 层的未在图中画出, 可以看出, 不同的掺杂方式对界面层处电子态密度没有明显影响

Fig. 3. (color online) The layer projected density of state (LDOS) of three different doping ways for  $x = 1/3$ : (a) Sr substituting La in one row; (b) Sr substituting La in two rows randomly; (c) Sr substituting La randomly. The zero point of X-axis has shifted to the Fermi energy. Only LDOS of LAO and STO layers around the interface are shown, while those of LSMO layers are not. It can be seen that different doping way changes LDOS little.

图 4 给出了当  $x = 2/3$  时三种掺杂方式对应的层内投影局域态密度的影响. 从图 4 可以看出, 对于三种不同掺杂方式, LAO/STO 界面处 TiO<sub>2</sub> 层的导带都没有穿过费米面, 界面呈绝缘态, LAO 层中价带偏移的程度也基本相同. 通过对比 Sr 掺

量为 1/3 和 2/3 的几种随机结构的局域态密度, 不难得出结论: 掺杂量相同、掺杂方式不同并不会使体系界面处发生金属-绝缘体转变. 尽管掺杂方式不同, 但由 Sr 替换 La 后 LSMO 层逐层电荷变化仅依赖于替换浓度. 对于给定的替换浓度  $x$ ,

La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O (LSO) 层中所带电荷都可简单看作是 +2/3 ( $x = 1/3$ ) 或 +1/3 ( $x = 2/3$ ). 由于 LSMO 层处在导体状态, 任何由 Sr 掺杂引起的电荷变化都是非局域的, 而不是局域在掺杂原子附近. 因此, 如图 3 和图 4 所示, 在掺杂量相同的情况下, 改变

掺杂方式并不会带来费米能附近电荷密度的显著改变. 所以, 相同 Sr 掺杂量下 LSO 层内掺杂方式的不同不会对 LSMO 层的极性产生明显影响. 这也许是掺杂方式对体系电子结构没有显著影响的原因.

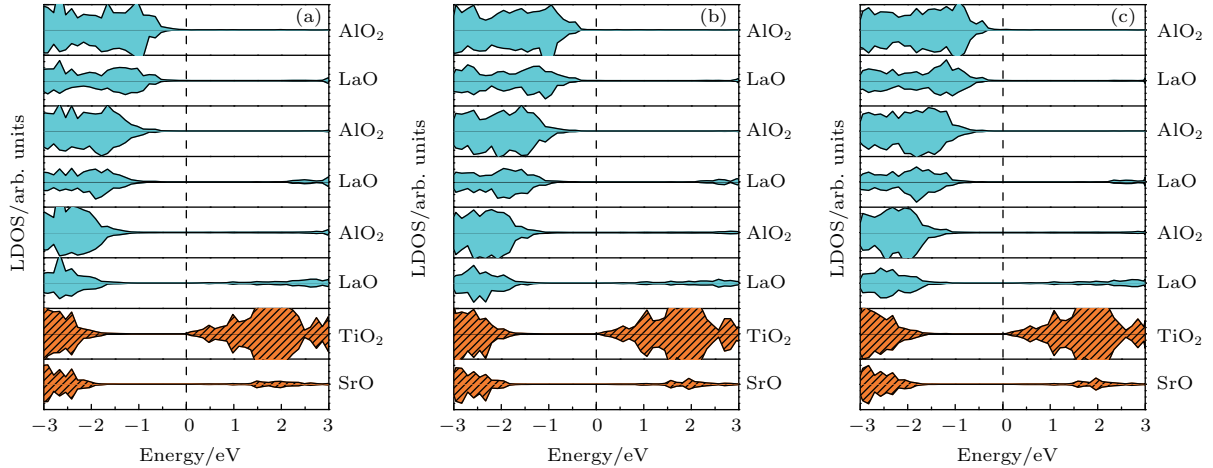


图 4 (网刊彩色) 当 Sr 掺杂量为 2/3 时, 三种不同掺杂方式结构的局域态密度 (横坐标零点已经平移到了费米能处) (a) Sr 替换了一列的 La; (b) Sr 随机替换了两列中的部分 La; (c) Sr 随机替换了所有可能的 La 位; 图中仅给出了 LAO/STO 界面处的 STO 层和所有 LAO 层的局域态密度, LSMO 层的未在图中画出

Fig. 4. (color online) The LDOS of three different doping ways for  $x = 2/3$ : (a) Sr substituting La in one row; (b) Sr substituting La in two rows randomly; (c) Sr substituting La randomly. The zero point of X-axis has shifted to the Fermi energy. Only LDOS of LAO and STO layers around the interface are shown, while those of LSMO layers are not.

通过对比各种掺杂方式体系的总能, 我们发现当  $x = 1/3$  时, 图 3(a)–(c) 三种结构的总能分别为 -142.610, -142.470, -142.614 eV, 其中图 3(c) 结构的总能最低. 当  $x = 2/3$  时, 图 4(a)–(c) 三种结构的总能分别为 -139.902, -139.970, -139.874 eV, 而图 4(b) 结构的总能最低. 从总能看, 立方相的 SMO 和 LMO 晶格常数分别约为 3.8 Å 和 3.88 Å, 两者晶格失配大约在 2%, Sr 替换 La 并不会引入太大的内部应力, 因此 Sr 的掺杂方式对结构的稳定性影响也比较弱, 总能差别最大不过 0.2 eV. 因此我们后续的研究将针对两个总能最低的结构展开.

### 3.2 Sr 掺杂量对 LSMO/LAO/STO 界面 q2DEG 的影响

随着 LSMO 层中 Sr 掺杂量的增加, 体系 LAO/STO 界面发生了金属-绝缘体转变. 图 5 是体系的局域态密度图, 图 5(a)–(d) 分别对应着  $x = 0, 1/3, 2/3, 1$  时的情况. 从图 5 可以看出: 当

$x = 0$  时, LAO/STO 界面处 STO 层的导带下移, 部分导带处于费米能级之下, 说明体系呈现金属态, 即存在 q2DEG; 当  $x = 1/3$  时, LAO/STO 界面仍然存在着 q2DEG, 界面处 STO 层中导带的边缘位于费米面之下; 当  $x \geq 2/3$  时, 体系界面处没有 q2DEG, 体系呈绝缘态. 这个结果和 Shi 等<sup>[21]</sup> 的实验结果一致.

图 6 为 LSMO/LAO/STO 平均静电势<sup>[28,29]</sup> 和宏观平均电势分布. 从图 6 可以看出, LAO 层中的内建电场随着 Sr 掺杂量的增加而增加, 这一现象也可从图 5 中 LAO 价带顶随层数的偏移粗略看出. 当  $x = 0$  时, LAO 的价带顶基本不随层数的增加而变化, 表明没有显著的内建电场. 也就是说, 内建电场因电荷的转移而抵消. 此时 LSMO 层就是没有 Sr 掺杂的本征 LMO, LMO 的结构可看作是 (LaO)<sup>+1</sup> 层和 (MnO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> 层沿着 Z 方向交替排布堆垛, 这和 LAO 中的 (LaO)<sup>+1</sup>/(AlO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> 交替排布一样, 大体上可以认为 STO 上覆盖了 7 层的 LAO, 这大大增加了 LAO/STO 界面处的极化不连续. 根据极化灾变理论, LAO/STO 界面处会存在电子重

构以消除界面处的极化不连续, 从而使得体系呈现金属态. 当  $x = 1/3$  时, LAO 的价带顶偏移随层数的增加而有所增加, 说明体系有弱的内建电场. 或者说, 内建电场没有因电荷的转移而完全抵消. 此时 LSMO 层可以看作  $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{O})^{+2/3}$  层和  $(\text{MnO}_2)^{-2/3}$  层交替堆垛而成, Z 方向上电势发散程度相比  $x = 0$  时要小, 但界面处的极化不连续

还是能够使部分电子转移到 LAO/STO 界面处的 STO 层中. 当  $x \geq 2/3$  时, LAO 的价带顶随层数的增加有明显偏移, 表明有较强的内建电场. 此时 Z 方向电势发散程度相比 4 层 LAO 要小, 即使界面处存在极化不连续但不足以导致电荷转移, 或者发生电子重构.

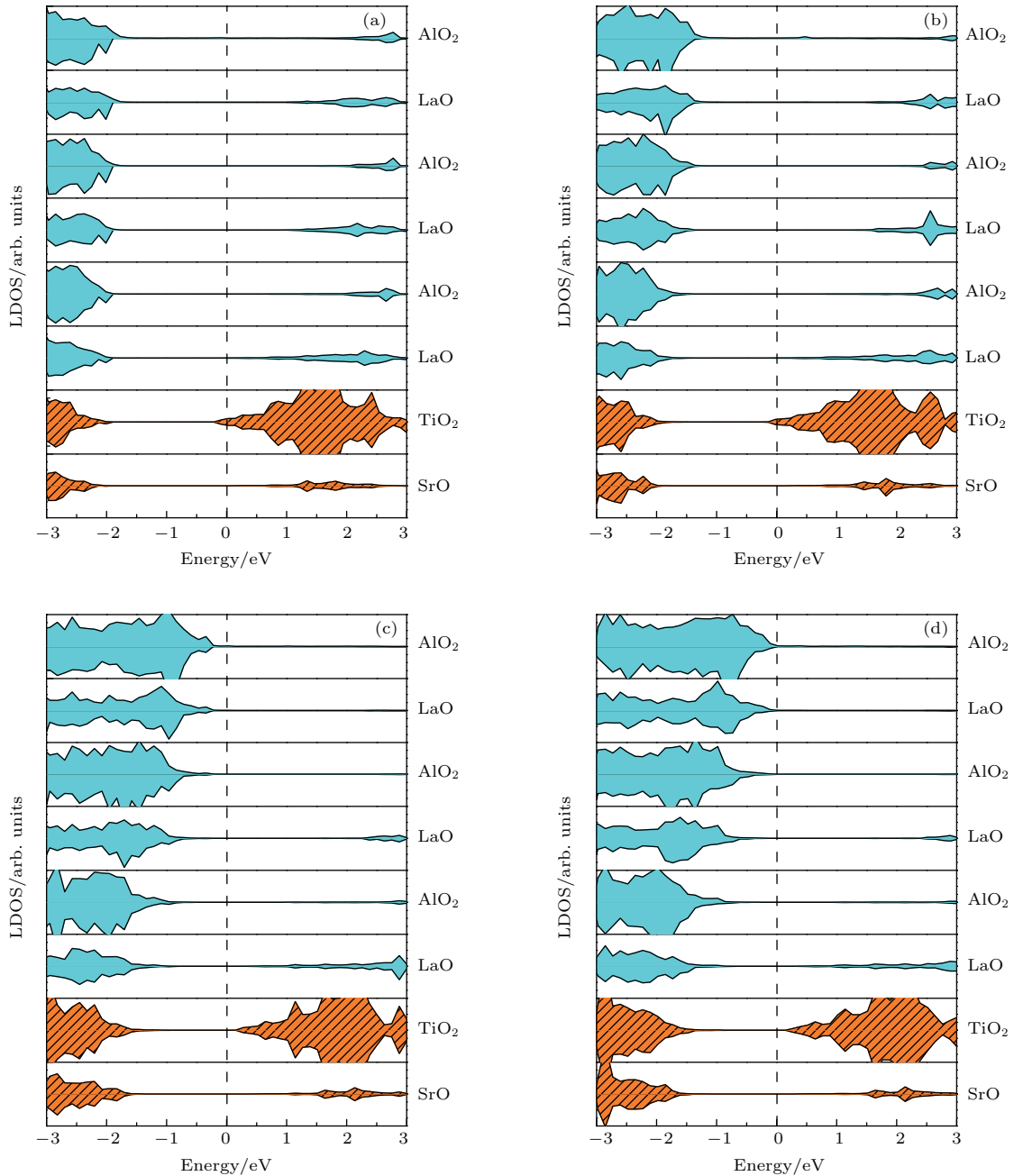


图5 (网刊彩色) 不同 Sr 掺杂浓度下 LSMO/LAO/STO 异质结构的层内投影局域态密度, 横坐标零点已经平移到了费米能处 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$ ; 图中仅给出了 LAO/STO 界面处的 STO 层 and 所有 LAO 层的局域态密度, LSMO 层的未在图中给出

Fig. 5. (color online) LDOS for different amount of Sr doping: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$ . The zero point of X-axis has shifted to the Fermi energy. Only LDOS of LAO and STO layers around the interface is shown, while those of LSMO layers are not.

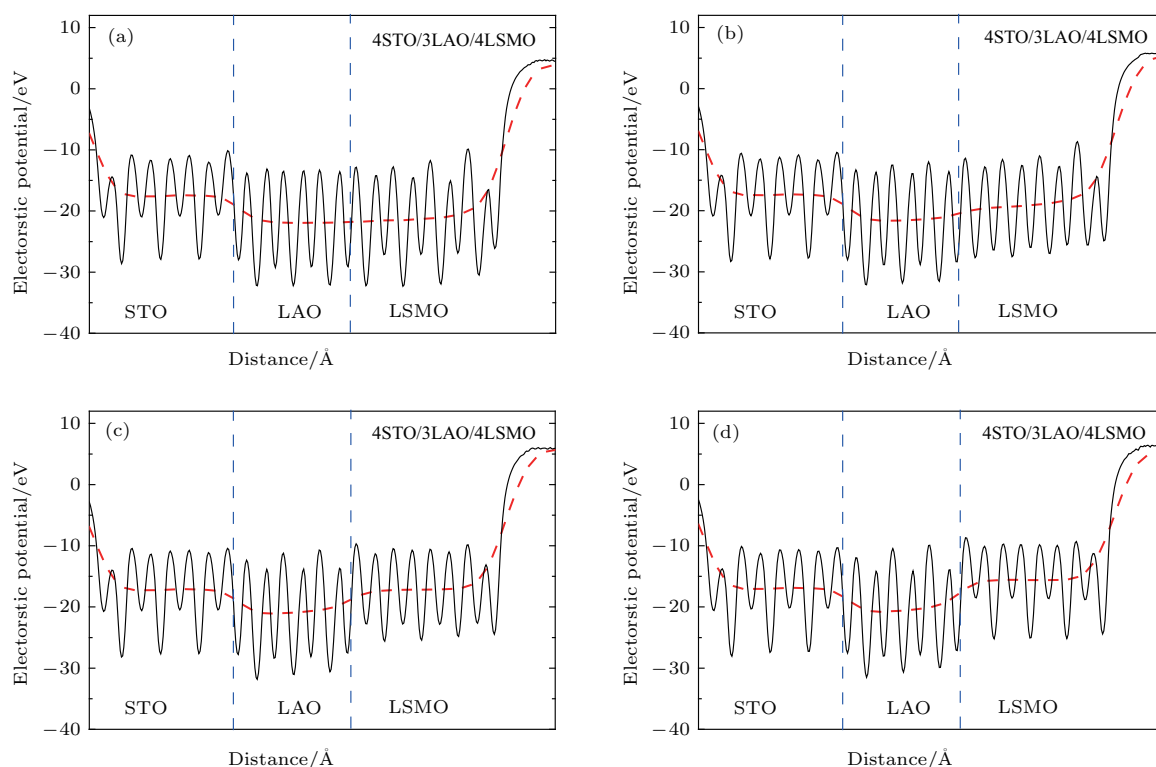


图6 (网刊彩色) Sr不同掺杂浓度下LSMO/LAO/STO的面内平均静电势和宏观平均电势(实线表示沿着Z轴方向的面内平均静电势,红色虚线表示沿着Z轴方向的面内宏观平均电势,蓝色虚线表示界面位置) (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$

Fig. 6. (color online) Average planar and macroscopic electrostatic potential for different amount of Sr doping: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$ . Solid line and red dash line denote the average electrostatic potential along Z direction and coarse-grained electrostatic potential, respectively. Blue dash line represents the interfaces.

以上计算结果表明,随着Sr掺杂量的增加,LSMO覆盖层的极性将逐渐减弱.当这个极化电场不足以诱导金属-绝缘体转变时,LAO层将存在显著的内部电场,为了抵消LAO层上下两侧的电势差,LAO层内部氧原子和金属阳离子的相对位置发生偏移产生了反向极化电场.由于LAO结构的对称性在XY平面内偶极矩相互抵消,只剩下沿着Z方向的偶极矩,即偶极矩方向与内建电场反向,起到部分抵消内建电场的作用.图7给出了在Z方向上LAO层中金属原子相对氧原子的偏移.可以看出,随着Sr掺杂量的增加,LAO层中氧离子偏离金属离子的距离逐渐增加.当 $x < 2/3$ 时,由于界面处发生了电子重构,内部电场得以消除或者部分消除(如图6所示),这时正负离子的相对偏移也较小.特别是当 $x = 0$ 时,如图7(a)所示,由于界面处电子重构有效抑制了LAO层内的内建电场,氧原子与金属阳离子之间的相对偏移趋于零. $x = 1/3$ 时,氧原子和金属阳离子的相对位置发生了偏移,但总体偏移比较小,如图7(b)所示.当 $x \geq 2/3$

时,如图7(c)和图7(d)所示,随着Sr掺杂量的进一步增加,LSMO层[001]方向内部极化已大幅减弱,LAO/STO界面处也没有发生电子重构,即没有电荷转移;LAO层[001]方向内部电场的存在使得氧离子和金属阳离子的相对偏移量愈发明显.进一步说明Sr掺杂量可以有效调控LSMO覆盖层的极性,也为极化灾变机制提供了有力证据.

## 4 结 论

根据第一性原理计算,我们发现在LSMO/LAO/STO异质结构中,LSMO覆盖层中Sr掺杂量对界面处的电子结构有显著的调制作用.相反,Sr掺杂方式对界面处电子结构无明显影响.Sr掺杂量的改变可以有效调控LSMO覆盖层的内部极化场,实现LAO/STO界面处金属-绝缘体转变.LAO层内正负离子偏移由于电子重构抵消了其内部电场得到明显抑制,也进一步为“极化灾变”机制提供了有力证据.

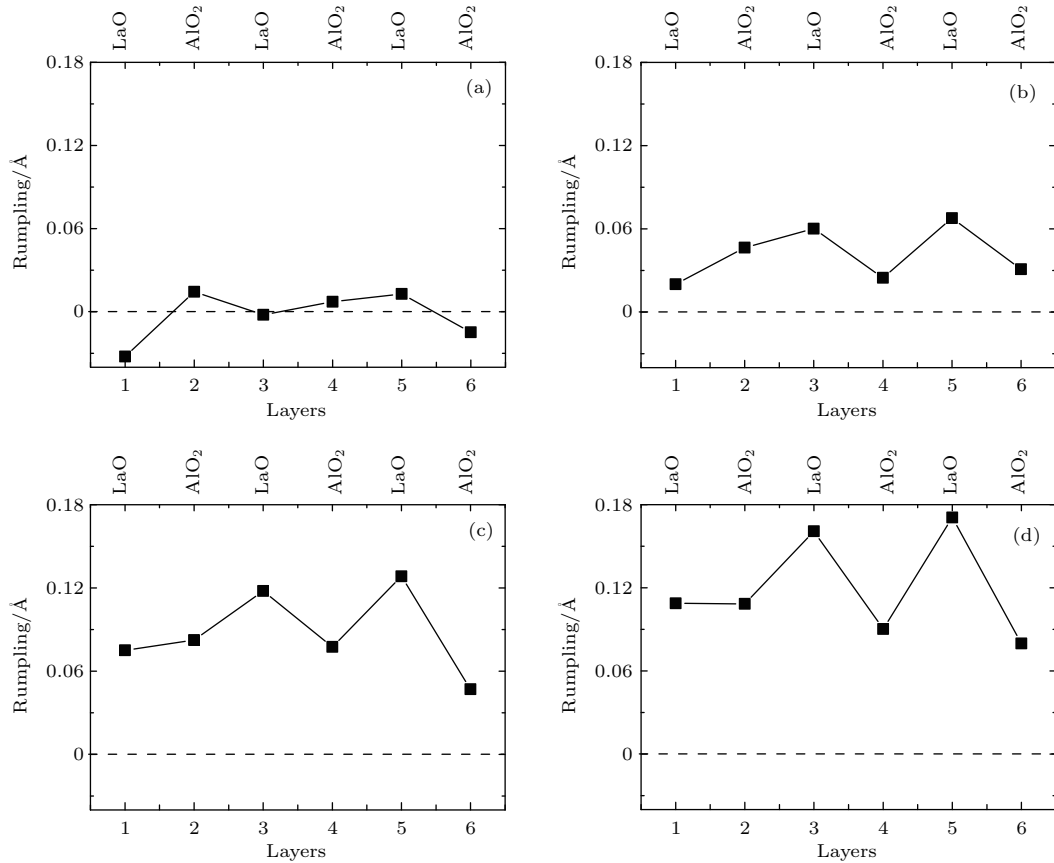


图7 Z方向上LAO层中金属阳离子相对氧负离子的偏移距离 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$   
 Fig. 7. Relative displacement between oxygen and cations LAO in Z direction: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 1/3$ ; (c)  $x = 2/3$ ; (d)  $x = 1$ .

参考文献

[1] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423  
 [2] Pentcheva R, Pickett W E 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035112  
 [3] Min S P, Rhim S H, Freeman A J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205416  
 [4] Pentcheva R, Pickett W E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205106  
 [5] Pentcheva R, Pickett W E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 107602  
 [6] Delugas P, Filippetti A, Fiorentini V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 166807  
 [7] Cen C, Thiel S, Mannhart J, Levy J 2009 *Science* **323** 1026  
 [8] Bark C W, Sharma P, Wang Y, Baek S H, Lee S, Ryu S, Folkman C M, Paudel T R, Kumar A, Kalinin S V, Sokolov A, Tsymbal E Y, Rzchowski M S, Gruverman A, Eom C B 2012 *Nano Lett.* **12** 1765  
 [9] Thiel S, Hammerl G, Schmehl A, Schneider C W, Mannhart J 2006 *Science* **313** 1942  
 [10] Rijnders G, Blank D H A 2008 *Nat. Mater.* **7** 270  
 [11] Cantoni C, Gazquez J, Miletto Granozio F, Oxley M P, Varela M, Lupini A R, Pennycook S J, Aruta C, di Uccio U S, Perna P, Maccariello D 2012 *Adv. Mater.* **24** 3952  
 [12] Bark C W, Felker D A, Wang Y, Zhang Y, Jang H W, Folkman C M, Park J W, Baek S H, Zhou H, Fong D D, Pan X Q, Tsymbal E Y, Rzchowski M S, Eom C B 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 4720  
 [13] Qiao L, Droubay T C, Varga T, Bowden M E, Shutthanandan V, Zhu Z, Chambers S A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 085408  
 [14] Yoshimatsu K, Yasuhara R, Kumigashira H, Oshima M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026802  
 [15] Bristowe N C, Littlewood P B, Artacho E 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205405  
 [16] Willmott P R, Pauli S A, Herger R, Schlepütz C M, Martocchia D, Patterson B D, Delley B, Clarke R, Kumah D, Cionca C, Yacoby Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 155502  
 [17] Nakagawa N, Hwang H Y, Muller D A 2006 *Nat. Mater.* **5** 204  
 [18] Janotti A, Bjaalie L, Gordon L, van de Walle C G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 241108(R)  
 [19] Lee J, Demkov A A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 193104  
 [20] Reinle-Schmitt M L, Cancellieri C, Li D, Fontaine D, Medarde M, Pomjakushina E, Schneider C W, Gariglio S, Ghosez P, Triscone J M, Willmott P R 2012 *Nat. Commun.* **3** 932  
 [21] Shi Y J, Wang S, Zhou Y, Ding H F, Wu D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 071605  
 [22] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115  
 [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169



- [24] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758  
 [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [26] Zhu Y, Shi D N, Du C L, Shi Y G, Ma C L, Gong S J, Zhang K C, Yang Z Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 116102  
 [27] Makov G, Payne M C 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4014  
 [28] Baldereschi A, Baroni S, Resta R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 734  
 [29] Yang X P, Su H B 2103 *Phys. Rev. B* **87** 205116

## Effect of Sr doping on electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface\*

Ruan Lu-Feng<sup>#</sup> Wang Lei<sup>#</sup> Sun De-Yan<sup>†</sup>

(Department of Physics, School of Physics and Material Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

( Received 27 April 2017; revised manuscript received 10 June 2017 )

### Abstract

In the past decades, the interface between two oxides  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) and  $\text{SrTiO}_3$  (STO) has attracted much attention since a quasi-two-dimensional electron gas (q2DEG) at the interface was observed. It is generally believed that polar discontinuity at polar/non-polar oxide interface is responsible for the emergence of q2DEG at the interface. Recently, how to modulate the q2DEG at the interface is becoming a new research focus. Capping other oxide thin layer on LAO layer is one of alternative approaches to controlling the generation of q2DEG at interface. However the mechanism or origin for tuning q2DEG at capped LAO/STO interface has not yet completely understood. Using the first-principles calculations within the density functional theory, the electronic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -capped  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerfaces with different doping concentrations of Sr atoms are investigated. The system is composed of four layers of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO), three layers of LAO and four layers of STO, denoted as 4LSMO/3LAO/4STO. The interface is normal to the [001] direction of cubic phase, namely ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}$ ) layer and ( $\text{MnO}_2$ ) layer appear alternately at LSMO, and ( $\text{LaO}$ ) layer and ( $\text{AlO}_2$ ) layer appear alternately at LAO. In the absence of LSMO layers, q2DEG does not appear at the LAO/STO interface. It is found that the electronic structure of 4LSMO/3LAO/4STO can be tuned significantly by capping LSMO layers. For concentration of doped Sr atoms less than 1/3, a q2DEG at LAO/STO interface is observed. In this case, a strong polarization existing in LSMO, together with the polarization in LAO, forces the electrons to be redistributed, thus inducing the q2DEG at LAO/STO interface. With the increase of the concentration of Sr atoms, the polarization in LSMO becomes weaker and weaker. When the concentration is higher than 1/3, the polarized electric field fails to make the electrons redistributed, thus the q2DEG disappears from interface.

Another interesting feature of the present work relates to the distribution of Sr atoms in LSMO. It is found that the electronic structure of 4LSMO/3LAO/4STO changes little with respect to the distribution of Sr atoms in LSMO. The system does not undergo the conductor-to-insulator transition for Sr atoms doping at different sites as long as the concentration of Sr does not change. The reason could be understood as follows. The LSMO layer is in a metallic state, the extra electrons, which are generated due to substituting La with Sr, will be delocalized rather than localized at each doped Sr atom. It is reasonable to expect that the electronic structure of the system should be less sensitive to the specific doping site of Sr in LSMO.

**Keywords:** first principles calculations, oxides interface, doping, quasi-two-dimensional electron gas

**PACS:** 73.20.-r, 61.72.U-, 73.20.At

**DOI:** 10.7498/aps.66.187301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174079) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB921401).

<sup>#</sup> These authors contribution equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [dysun@phy.ecnu.edu.cn](mailto:dysun@phy.ecnu.edu.cn)