

外延应变和铁电极化双重调控LaMnO₃/BaTiO₃超晶格的磁性

陈东 余本海

Dual control of magnetism in LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice by epitaxial strain and ferroelectric polarization

Chen Dong Yu Ben-Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 226301 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200839

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200839>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Al掺杂和空位对ZnO磁性影响的第一性原理研究

First-principles study of Al-doped and vacancy on the magnetism of ZnO

物理学报. 2017, 66(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067202>

非掺杂锐钛矿相TiO₂铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase TiO₂ based on the first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056101>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

金红石TiO₂本征缺陷磁性的第一性原理计算

A first-principles study on magnetic properties of the intrinsic defects in rutile TiO₂

物理学报. 2017, 66(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.037101>

铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO₃ crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K₂Ti₆O₁₃)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

外延应变和铁电极化双重调控 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的磁性*

陈东[†] 余本海

(信阳师范学院, 物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2020年6月3日收到; 2020年7月20日收到修改稿)

对钙钛矿锰氧化物的磁性进行调控在科学上具有重要意义, 在自旋电子学领域更是有紧迫需求. 利用外延应变和铁电极化双重调控超晶格材料的磁性不但更加接近体系的真实状态, 而且能诱导出丰富的物理性质. 本文采用第一性原理计算, 系统地研究了外延应变和铁电极化对 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格磁性的鲁棒控制. 通过精确调控 Mn 原子磁矩的大小和方向, 实现了铁磁 ↔ 反铁磁 ↔ 亚铁磁之间的可逆转变, 同时产生了强烈的磁电耦合效应. 除此之外, 本文在超晶格中实现了铁电极化和金属性共存. 通过分析 Jahn-Teller 效应, 氧八面体旋转、倾斜以及体系内部电子转移对磁性的影响, 揭示了磁性调控的物理机制. 研究结果不但对系统地了解 LaMnO₃ 体系的磁性变化具有重要意义, 而且可以为设计基于钙钛矿锰氧化物的自旋电子器件提供理论指导.

关键词: 第一性原理, 钙钛矿超晶格, 电控磁性, 界面效应**PACS:** 63.20.dk, 68.65.Cd, 75.85.+t, 77.80.bn**DOI:** 10.7498/aps.69.20200839

1 引言

传统磁存储材料是由非磁性和磁性薄层交替排列在基底材料上形成的, 不仅读写速度慢、能耗高, 而且耐热冲击性差. 不断涌现的多铁材料因为能够实现较强的磁电耦合, 所以为磁存储和自旋电子器件的研发提供了一条新的道路^[1]. 令人遗憾的是, 铁磁性和铁电性在本质上是互斥的, 两者很难在单相材料中共存. 截至目前, 在单相多铁材料中实现磁性调控仍然十分困难. 人工制备的超晶格材料可以解决这一难题. 超晶格是由两种材料交替堆叠形成的^[2-4], 研究者希望组成超晶格的两种材料分别提供磁性和铁电性, 从而产生强烈的磁电耦合效应^[5,6]. 近年来, 大量的研究集中在钙钛矿氧化物材

料上^[7-9], 这是因为它们可以容纳不同种类的元素, 因而具备丰富多彩的物理性质.

利用外场条件(应变、电场、压力、化学掺杂等)驱动材料产生结构变化和电子重排, 从而对材料的物理性质进行调控, 是发现新物性的有效途径^[10]. 应变可以改变二维钙钛矿氧化物的界面结构, 从而调控其物理性质. 然而, 衬底种类有限使得很难获得任意晶格参数的外延衬底, 实验上通过外延应力调控体系的性质更是需要高质量的薄膜. 采用第一性原理计算可以让我们在原子尺度上精确的控制超晶格的结构、应力和极化, 从而克服了上述缺点. 2013年, Zhou等^[11]发现在 SrMnO₃/LaMnO₃ 超晶格中, 当外延应变从压应变拓展到拉应变时, 体系遵循 C 型反铁磁 → 铁磁 → A 型反铁磁的相变规律. Zhong等^[12]发现可以通过应变驱

* 国家自然科学基金(批准号: 61475132)和河南省高等学校重点科研项目(批准号: 16A140033)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: chchandong2010@163.com

动的氧八面体扭转来控制二维 LaMnO_3 (LMO) 薄膜的铁磁性. Wang 等^[13] 在 SrTiO_3 表面生长了 LaMnO_3 薄膜. 当薄膜的厚度增大到 5 层时, 体系突然从非磁性结构变成磁性材料, 磁性起源于自掺杂效应.

电控磁性通常包括两种手段: 一是施加外电场, 二是利用铁电材料的自发极化. 文献^[14] 发现通过外加电场调控 $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ ($\text{D} = \text{Ca, Sr, Ba}$) 薄膜的磁性和导电性是完全可以的. 然而, 外电场穿透材料表面后会由于静电屏蔽效应而被屏蔽掉. 事实上, 采用铁电材料的自发极化控制磁性的技术近年来得到了快速发展. 2013 年, Dong 和 Dagotto^[15] 研究了利用 BaTiO_3 (BTO) 的铁电极化调控 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 薄膜的磁性, 随后被 Cui 等^[16] 的实验证实, 磁性改变的原因是 Ti 原子的位移诱发了界面处的轨道重构^[17]. 截至目前, 利用铁电极化调控 LaMnO_3 多种性质的研究也有很多^[18–22].

找到合适的铁电体与 LaMnO_3 搭建超晶格十分重要, 因为本研究的目标不是单纯调控磁性, 还要实现较强的磁电耦合. BTO 具备两大优点: (1) 生长过程中可以承担较大的应力, 有利于其他材料在 BTO 上的生长^[23,24]; (2) 与 PbTiO_3 相比, BTO 的自发极化高达 $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[25], 无毒性而且极化强度可以通过 Sr/Ca 部分替换 Ba 等手段进一步增强^[26]. 在实验制备的“铁磁/铁电”超晶格中, 外延应变造成的晶格失配、对称性失配引起的氧八面体耦合、铁电极化诱导的反演对称性破缺以及衬底引入的氧缺陷往往同时存在^[27–29]. 将铁电极化和外延应变结合起来, 不但更接近体系的真实情况, 而且更可能诱导出新物理现象.

目前关于 LMO 薄膜磁性的实验和理论结果并不统一, 特别是对 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格磁性的调控、磁电耦合以及背后的物理机制仍不清楚. 再考虑到实验制备的 LMO/BTO 超晶格中往往同时存在应变、极化、氧空位等影响磁性的因素. 同时考虑双轴应变和铁电极化对体系的影响, 可以更好地模拟超晶格的真实状态, 也更容易诱导出丰富的物理性质. 因此, 本文采用第一性原理方法, 通过双轴方向微调晶格参数的方法引入外延应变 (包括拉应变和压应变), 从 LMO/BTO 超晶格的结构入手考查铁电极化和外延应变对 LMO 薄层的界面重构和电子重组的影响, 系统地研究电控磁性和

磁电耦合效应的微观物理机制.

2 计算方法与模型

本文的研究是在密度泛函理论框架下用第一性原理计算完成的, 结合了投影缀加波 (PAW) 方法和广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函^[30]. 采用在位 (on-site) 库仑相互作用下的 Liechtenstein 方案^[31] 处理 Mn 的 3d 轨道, 合适的 U 和 J 值分别是 2.7 和 1.0 eV^[32]. La 元素的 4f 轨道本身就离费米能级较远, 因此不需要在 4f 轨道上加 U . 平面波截断能量是 500 eV, 各原子的价电子设置为 $\text{La-}5s^25p^65d^16s^2$, $\text{Mn-}3p^63d^54s^2$, $\text{Ba-}5s^25p^66s^2$, $\text{Ti-}3p^63d^24s^2$ 和 $\text{O-}2s^2sp^4$. 结构优化和电子结构计算需要的 Monkhorst-Pack k 点分别是 $5 \times 5 \times 1$ 和 $11 \times 11 \times 1$, 采用 BFGS 方法对所有原子的内坐标进行弛豫^[33]. 能量收敛精度设定为 10^{-5} eV, 施加在各个原子上的 Hellmann-Feynman 力小于 0.1 eV/nm. 由于没有找到 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格的实验值, 文献^[21] 中对 LaMnO_3 块材的晶胞常数、磁序、Mn 原子的磁矩和带隙进行了计算, 结果与实验值符合的很好.

如图 1 所示, 超晶格是由 LaMnO_3 和 BaTiO_3 沿着 z 轴交替堆叠而成的. 因为足够厚的 BTO 才具有较强的铁电极化, 所以选择四层 BTO 晶胞. 又因为铁磁层 (图 1 中 9—12 层) 的厚度应当较薄才能使铁电极化 P 有效穿透铁磁层, 所以构建了单层的 LMO 薄层. 本文考虑了两种极性界面: 由 $\text{TiO}_2\text{-LaO-MnO}_2$ 层构成的 n 型界面和 $\text{TiO}_2\text{-BaO-MnO}_2$ 层构成 p 型界面^[15], 极化的方向 ($\pm P$) 在图 1 中给出. 在 xy 平面内对超晶格进行 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 扩胞是为了使 LMO 层包含 4 个 Mn 离子, 这样可以更好的描述反铁磁序. 外延应变 ($-3\%—3\%$) 是指对面内晶格常数的应变. 保持对称性并固定晶胞参数 a 和 b 不变, 对晶胞参数 c 和原子内坐标进行优化. 通过对超晶格进行这样的约束性结构优化可以引入应变.

3 结果与讨论

图 2 给出了 LMO/BTO 超晶格的磁序和能量随着外延应变和铁电极化的变化示意图. 图中蓝色 (红色) 原子代表自旋向上 (向下) 的 Mn 原子.

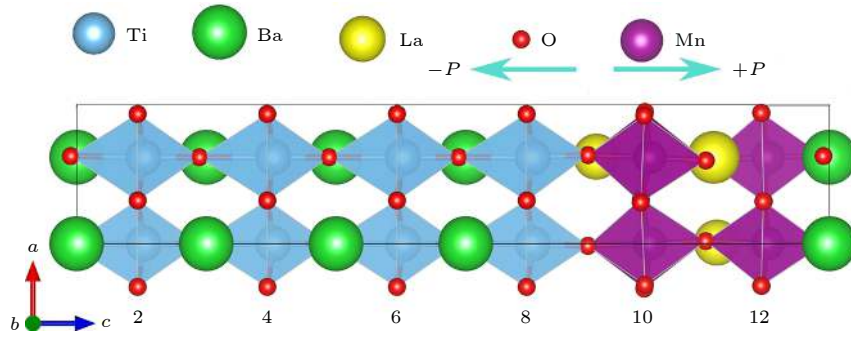


图 1 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的结构示意图 ($\pm P$ 铁电极化的方向如箭头所示)

Fig. 1. Schematic structure of the LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice. (The arrows denote the directions of ferroelectric polarization).

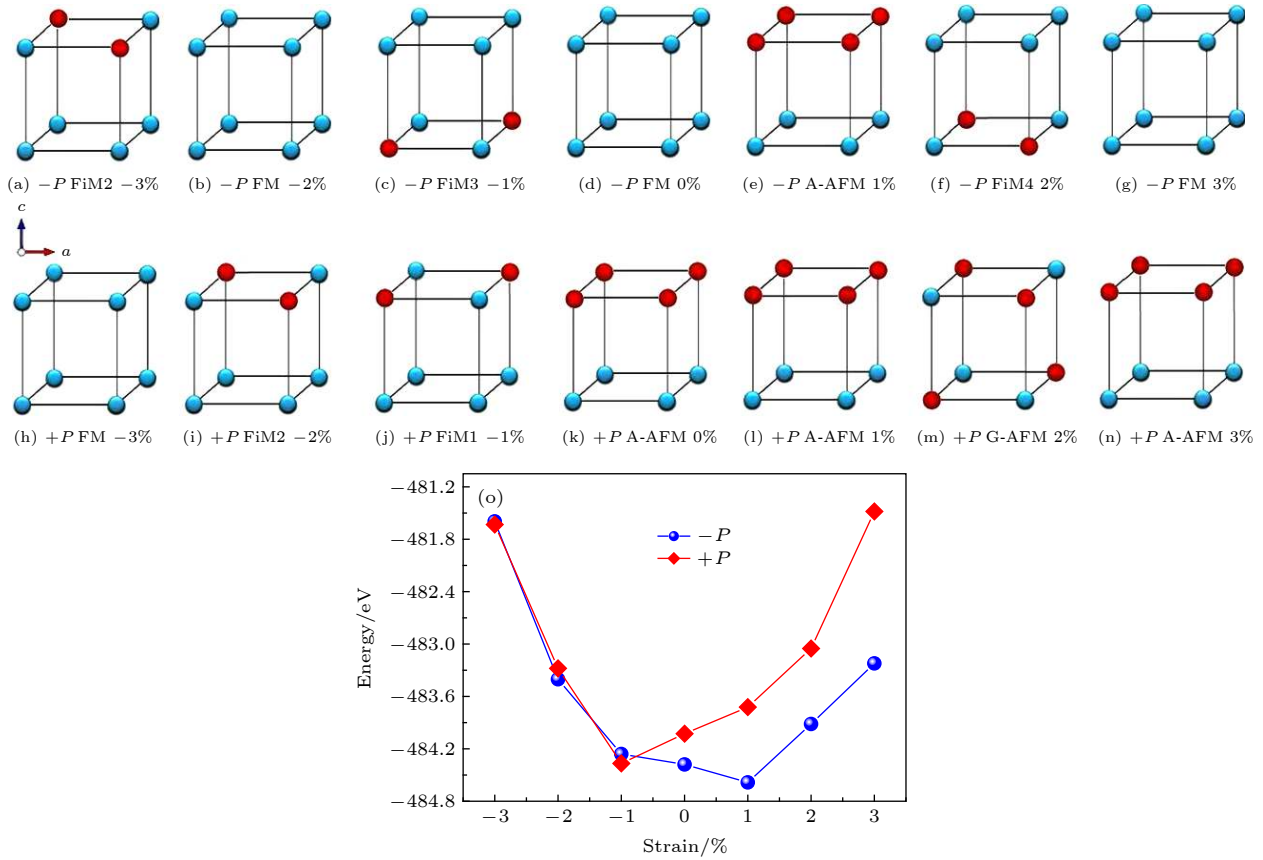


图 2 (a)–(n) LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的磁序随着外延应变 (-3% – 3%) 和极化方向的变化示意图 (蓝色代表自旋向上的 Mn 原子, 红色代表自旋向下的 Mn 原子); (o) 不同应变对应的最稳定结构的能量

Fig. 2. (a)–(n) Schematic diagram of the magnetic configuration variation with the epitaxial strain (-3% – 3%) and the direction of ferroelectric polarization in the LaMnO₃/BaTiO₃ superlattices (The blue and red balls represent the spin-up and spin-down Mn atoms, respectively); (o) the total energies of the ground-state superlattices under different strains.

极化和应变的双重调控使得体系实现了铁磁 \leftrightarrow 反铁磁 \leftrightarrow 亚铁磁之间的可逆转变, 同时伴随着超晶格导电性的改变 (见表 1), 进而丰富了 LaMnO₃ 材料的相图. 从图 2(o) 中可以看到, 较小的外延应变对应的能量较低, 体系更稳定. 值得关注的是, 当极化翻转时, -3% [图 2(a) 和 2(h)] 和 3% 应变 [图 2(g) 和 2(n)] 对应的超晶格分别出现了 FiM2 型亚铁磁

\rightarrow FM 以及 FM \rightarrow A-AFM 之间的转变. 下面将以这两种情况为例分析引起磁性变化的原因.

构建了 11 种铁磁、反铁磁和亚铁磁结构的 LMO/BTO 超晶格, 通过优化得到最低能量的磁结构. 表 1 中给出了不同外延应变 (-3% – 3%) 和 $\pm P$ 极化下超晶格的性质. m_1 和 m_2 是 4 个 Mn 的平均磁矩 (铁磁), 或者分别代表两个自旋向上和两

表 1 计算得到的 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的基态性质: m_1 和 m_2 (μ_B) 是 Mn 原子的平均磁矩, M (μ_B) 是超晶格的净磁化强度, 导电性, LaMnO₃ 层的 Jahn-Teller 畸变 Q_2, Q_3 (nm), 氧八面体倾斜角 θ 和旋转角 φ
 Table 1. The calculated ground-state properties of the LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice at different strains: m_1 and m_2 (μ_B) are the local magnetic moment for the Mn atoms, M (μ_B) is the net magnetization, the conductivity, the Jahn-Teller distortions Q_2, Q_3 (nm), the octahedral tilt angle θ and rotation angle φ (degree) of the LaMnO₃ layers.

应变	极化	磁序	m_1	m_2	M	导电性	θ_1	θ_2	φ_1	φ_2	Q_2	Q_3
—	+	FM	3.56	3.56	14.65	金属	5.7	6.6	4.4	5.3	0.0015	0.0259
—	—	FiM2	3.38	-3.76	6.41	金属	6.5	7.8	5.1	7.1	0.0017	0.0172
—	+	FiM2	3.41	-3.86	6.34	金属	7.2	8.2	4.5	6.9	0.0016	0.0198
—	—	FM	3.59	3.59	14.76	金属	7.5	8.7	5.3	7.8	0.0026	0.0199
—	+	FiM1	3.60	-3.72	6.78	金属	8.8	10.0	3.9	6.9	0.0019	0.0229
—	—	FiM3	3.55	-3.59	7.20	半金属	9.3	10.4	4.1	5.8	-0.0007	0.0347
0	+	A-AFM	3.24	-3.55	—	金属	1.7	1.2	11.7	1.2	0.0010	0.0139
0	—	FM	3.67	3.67	15.28	半金属	7.1	9.1	9.3	0.8	0.0047	0.0042
1%	+	A-AFM	3.66	-3.68	—	金属	9.3	9.9	7.5	6.4	0.0449	0.0272
1%	—	A-AFM	3.46	-3.92	—	半金属	11.5	12.4	4.4	8.0	0.0071	0.0286
2%	+	G-AFM	3.31	-3.95	—	绝缘体	11.9	11.1	6.1	7.0	0.0507	0.0165
2%	—	FiM4	-3.78	3.66	7.24	半金属	12.5	11.1	3.3	8.8	0.0013	0.0114
3%	+	A-AFM	3.71	-3.72	—	绝缘体	12.2	12.2	6.3	7.4	-1.0308	0.0967
3%	—	FM	3.75	3.75	15.17	半金属	13.7	13.3	5.0	8.9	0.0208	0.0324

个自旋向下的 Mn 原子的平均磁矩 (反铁磁), 或者分别表示 3 个自旋向上 Mn 的平均磁矩和 1 个自旋向下 Mn 的磁矩 (亚铁磁). 2008 年, Ciucivara 等 [34] 采用第一性原理方法研究了 (LaMnO₃)_{4.5}/(BaTiO₃)_{4.5} 超晶格的磁性, 但没有考虑应变的影响. 本文计算得到的无应变时超晶格的晶胞常数 $a = b = 0.5641$ nm 和 Mn 原子的平均磁矩 $m = 3.64 \mu_B$ 与他们的结果 ($a = b = 0.5650$ nm, $m = 3.82 \mu_B$) 符合得很好.

在不同的外延应变条件下, 极化对体系磁序的影响截然不同. 压应变时体系出现亚铁磁和铁磁态, 拉应变则主要呈现出 A 型和 G 型反铁磁态. 从压应变到拉应变过程中, 体系从金属逐渐转变成绝缘体 (或半金属), 但 Mn 原子的磁矩变化不大. A-和 G-AFM 的净磁化强度 M 不为零, 一是因为极化破坏了体系的反演对称性, 二是与计算时选取的 Wigner-Seitz 半径的大小有关. 当外延应变为 1% 时, 体系始终保持 A-AFM 不变, 此时的超晶格可以当作磁性存储器的衬底材料使用. 当外延应变固定为 0 和 3% 时, 极化从 + P 翻转到 - P 导致体系净磁化强度的变化量都是 100.1%. 我们精确控制了 Mn 原子的磁矩大小和方向, 从而调控了净磁化强度.

Jahn-Teller 畸变可以这样描述 [35]: $Q_2 = (1/\sqrt{2})$

$(X_1 - X_4 - Y_2 + Y_5), Q_3 = (1/\sqrt{6})(2Z_3 - 2Z_6 - X_1 + X_4 - Y_2 + Y_5)$, 其中 X, Y 和 Z 分别代表周边 6 个氧原子的坐标. LaMnO₃ 块材的 Q_2 和 Q_3 畸变值分别是 0.0074 和 0.0413 nm [35]. 与块材相比, LMO/BTO 超晶格的 Jahn-Teller 畸变显著减小. 从表 1 中可以看到, 3% 外延应变产生的畸变是最显著的. 除了 Jahn-Teller 效应之外, 还有两个重要物理量必须予以考虑, 即 MnO₆ 八面体的旋转角 φ 和倾斜角 θ . 它们是这样定义的: $\theta = (180^\circ - \Theta)/2$, 其中 Θ 代表 Mn—O—Mn 键沿着 z 轴方向的键角 [36]. xy 平面内的旋转角 $\varphi = (90^\circ - \Omega)/2$, 其中 Ω 代表两个相连的氧八面体在 xy 平面内的 3 个氧原子构成的夹角 [37]. φ_1 和 θ_1 (φ_2 和 θ_2) 分别是图 1 中 9—11 层 (11—13 层) 的 MnO₆ 八面体的旋转角和倾斜角. 可以看到, 压应变对应的旋转角和倾斜角差别不大. 当压应变过渡到拉应变时, 倾斜成了氧八面体的主要运动方式, 旋转角仍然变化不大. θ 逐渐增大表明 Mn-O-Mn 键角逐渐偏离 180°, 有利于反铁磁态的形成. 需要说明的是, 无论是氧八面体旋转和倾斜, 还是 Jahn-Teller 畸变都不是超晶格磁性改变的主要原因.

图 3 给出了 LMO/BTO 超晶格在 -3% 外延应变和 $\pm P$ 极化时的总态密度, 分层态密度和 La/Mn/O 原子的分波态密度. 从图 3(a) 和 (b) 中可

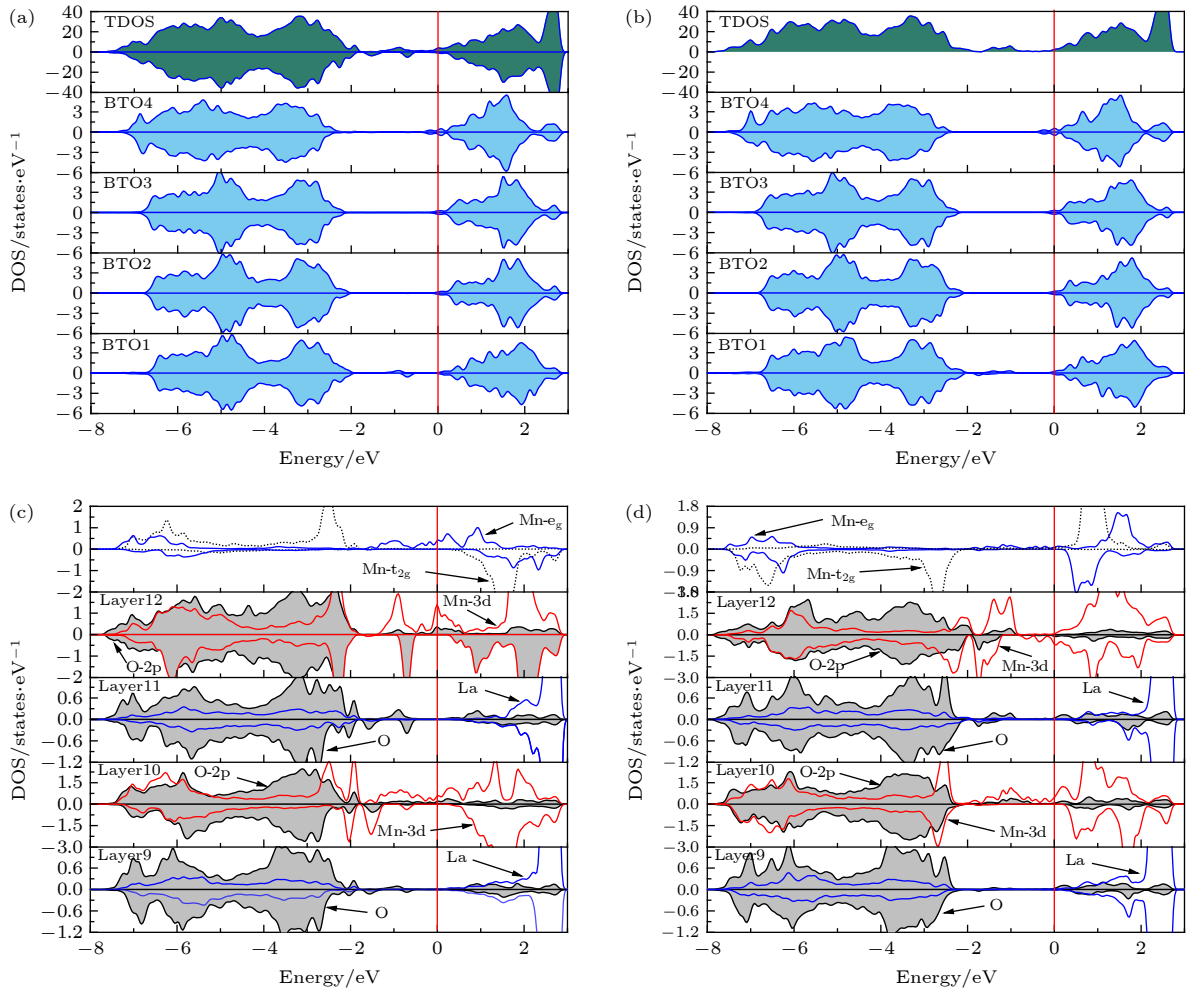


图3 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的态密度: (a) $-P$ 极化和-3%外延应变时的总态密度和BaTiO₃层的分层态密度; (b) $+P$ 极化和-3%外延应变时的总态密度和BaTiO₃层的分层态密度; (c) $-P$ 极化和-3%外延应变以及 (d) $+P$ 极化和-3%外延应变时的LaMnO₃层的分层态密度和Mn原子的 e_g/t_{2g} 轨道的态密度

Fig. 3. The total density of states (TDOS) and layer-resolved DOS of the BaTiO₃ part of the LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice: (a) for the $-P$ case with -3% epitaxial strain; (b) for the $+P$ case with -3% strain. The Mn- e_g/t_{2g} DOS and the layer-resolved DOS of the LaMnO₃ part (c) for the $-P$ case with -3% epitaxial strain; (d) for the $+P$ case with -3% strain.

以看到, 总态密度都呈现出金属性. BTO层和LMO层都是导电的. 四层BTO的态密度体现出明显的对称特性, 表明BTO中的Ti原子是无磁性的. 自旋向上和自旋向下的态密度不对称说明超晶格中存在自旋极化现象, 自旋极化的大小可以用自旋极化率 P_S 描述. 自旋极化率的定义是 $P_S = |[N_{up}(E_F) - N_{dn}(E_F)] / [N_{up}(E_F) + N_{dn}(E_F)]|$, 其中 $N_{up}(E_F)$ 和 $N_{dn}(E_F)$ 分别是自旋向上和向下时费米能级处的态密度^[38]. $-P$ 和 $+P$ 极化对应的 P_S 分别是58.7%和0.5%, 这表明铁电极化对自旋极化率的调控相当明显.

由图3(c)和3(d)可知, 费米能级处的态密度主要是由Mn-3d轨道贡献的. LMO层的价带态密度集中在-7到-2 eV区间内, 主要是Mn和O原子的贡献. 导带则主要是La和Mn的贡献. Mn-

3d轨道在八面体晶体场中会劈裂成非局域化的 e_g 和 t_{2g} 两部分, e_g 和 t_{2g} 轨道与O-2p轨道之间都存在强烈的轨道杂化. 它们都是部分占据的, 表明体系中同时存在双交换和超交换作用. 当铁电极化从 $-P$ 翻转到 $+P$ 时, 第10层(12层)的Mn-3d的自旋向上和向下通道的态密度之差减小(增大), 导致该层Mn原子的磁矩减小(增大), 与表1的结论一致.

图4给出的3%应变下超晶格的态密度(DOS)与图3给出的-3%应变下的态密度很相似, 但也有区别. 从图4(a)中可以看到, 费米能级处的总态密度呈现出明显的半金属特性. 当极化变为 $+P$ 时(图4(b), 带隙出现表示超晶格是绝缘体. 由图4(a)和4(c)可知, 当极化为 $-P$ 时BTO层和LaO层都

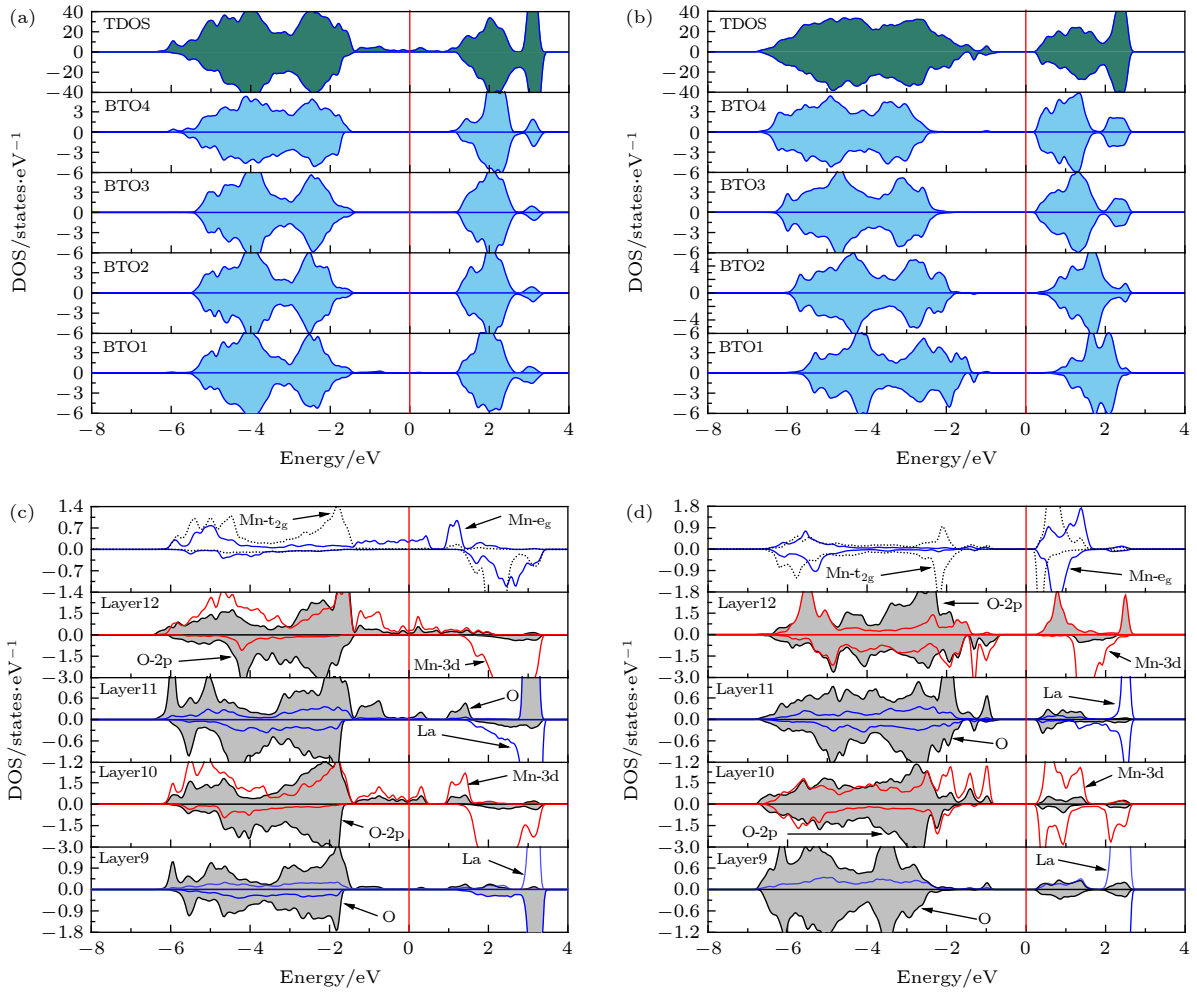


图4 LaMnO₃/BaTiO₃ 超晶格的态密度: (a) $-P$ 极化和3%外延应变时的总态密度和BaTiO₃层的分层态密度; (b) $+P$ 极化和3%外延应变时的总态密度和BaTiO₃层的分层态密度; (c) $-P$ 极化和3%外延应变以及 (d) $+P$ 极化和3%外延应变时的LaMnO₃层的分层态密度和Mn原子的 e_g/t_{2g} 轨道的态密度

Fig. 4. The total density of states (TDOS) and layer-resolved DOS of the BaTiO₃ part of the LaMnO₃/BaTiO₃ superlattice: (a) for the $-P$ case with 3% epitaxial strain; (b) for the $+P$ case with 3% strain. The Mn- e_g/t_{2g} DOS and the layer-resolved DOS of the LaMnO₃ part (c) for the $-P$ case with 3% strain; (d) for the $+P$ case with 3% strain.

是不导电的, 只有 MnO₂ 层的自旋向上通道出现了显著的半金属特性. 超晶格中存在金属性的 LMO 层, 电子无法沿着 z 轴方向穿透不导电的 BTO 区域. 图 4(c) 是铁磁序对应的态密度, 两个 MnO₂ 层的 DOS 比较相似, 图 4(d) 代表的反铁磁序的第 10 层和第 12 层的 DOS 却明显不同. $-P$ 极化时价带的 Mn-O 相互作用主要集中在 -3 到 -1 eV 区间内, $+P$ 时则拓展到 -7 到 -1 eV 区间. 当极化从 $-P$ 翻转到 $+P$ 时, 价带态密度的范围变大, 表明 Mn-O 轨道杂化更强烈. 超晶格的半金属性主要是由 Mn 原子贡献的. 归其本质半金属性是由界面处的电荷不平衡造成的, 由于 TiO₂ 层不再提供电子导致 MnO₂ 层的电子数减少. 当铁电极化从 $-P$ 翻转到 $+P$ 时 [图 4(b) 和 4(d)], LMO 和 BTO 层都

不导电, 费米能级向高能量区移动, 破坏了半金属性. 体系的自旋极化率从 100% 变为 0%, 还伴随着金属-绝缘体相变. 值得注意的是, BTO 具有较强的铁电极化, 仅仅两层的 MnO₂ 导电层不足以屏蔽铁电极化, BTO 的面外极化仍然可以有效穿透整个 LMO 区域. 当极化由 $-P$ 翻转为 $+P$ 时, 体系从 A-AFM 变为 FM, 净磁化强度的改变量为 100.1%, 证实本文能实现对 LMO/BTO 超晶格磁性的有效调控.

图 5 给出了 LMO/BTO 超晶格的差分电荷密度, 图中黄色区域代表电荷的聚集, 蓝色区域代表电荷的耗散. 电荷主要聚集在 TiO₂/LaO 界面处的 O 原子附近, 转移的电荷是由界面处的 Ti 原子和 4 个 Mn 原子贡献的. La/Ba 原子与其他原子之

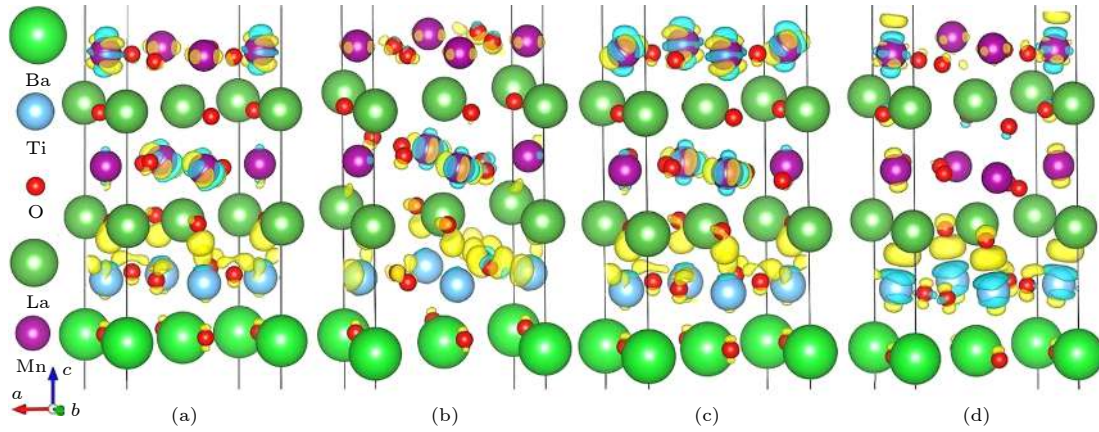


图 5 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格在 (a) $-P$ 极化和 -3% 外延应变; (b) $-P$ 极化和 3% 外延应变; (c) $+P$ 极化和 -3% 外延应变和 (d) $+P$ 极化和 3% 外延应变条件下的差分电荷密度图 (等值面的数值为 $0.01 \text{ e}/\text{bohr}^3$)

Fig. 5. Charge density difference of the $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattices for the (a) $-P$ polarization and -3% strain; (b) $-P$ polarization and 3% strain; (c) $+P$ polarization and -3% strain; and (d) $+P$ polarization and 3% strain. The isosurface value is set to be $0.01 \text{ e}/\text{bohr}^3$.

间的电荷转移不明显. 铁电极化从 $-P$ 变为 $+P$ 或者外延应变从 -3% 变成 3% 都会使体系的原子间距增大, 从而导致电荷转移减少. 很明显 Mn-Mn 和 Mn-Ti 之间的相互作用都是通过 O 离子实现的. 同层的 Mn 原子和 O 原子之间的电子云出现少量重叠, 而且 Mn 原子周围的电子云具有明显的方向性, 故两者之间形成了包含离子键成分的共价键. 从图 5 中可以看到两个明显特征: (1) 第 10 层和第 12 层的 Mn 原子的差分电荷密度不相同, 因为它们的周边原子环境不同; (2) 当外延应变固定而极化从 $-P$ 变为 $+P$ 时, z 轴方向的蓝色区域增大表明 Mn- d_{z^2} 轨道失去更多的电子, Mn- t_{2g} 轨道得到电子.

在氧八面体晶体场中, Mn 原子的 3d 轨道会劈裂为能量较高的 e_g 轨道 (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 和能量较低的 t_{2g} 轨道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) [39]. 铁电极化又造成了 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道的进一步退简并. 研究发现极化和外延应变会影响 BTO 层和 LMO 层之间的电子转移, 但 Mn-3d 轨道的电子数基本不变, 说明 BTO 和 LMO 之间的电子转移不是影响体系磁性的主要原因. 在表 1 呈现研究了超晶格的氧八面体旋转、倾斜和 Jahn-Teller 效应, 发现这些都不是体系磁性变化的主要原因. 影响体系磁性的主要原因是极化翻转造成的 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间的电子转移.

当极化为 $+P$ 时, 外延应变由负到正的过程使得体系从 FM 磁序变成 A-AFM 磁序. 当外延应变固定为 -3% ($0/3\%$) 时, 极化从 $-P$ 变为 $+P$ 导致

e_g 轨道向 t_{2g} 轨道转移了 $0.1(0.15/0.22)$ 个电子 (表 2). 我们发现电子转移较少 ($\leq 0.1 \text{ e}$) 会导致体系的 FM/FiM 磁序趋于稳定, 而电子转移较多 ($> 0.1 \text{ e}$) 时, 体系的 AFM 磁序更加稳定. 但是, 这一结论仍需实验验证. 2009 年, Aruta 等 [40] 采用磁圆二色性技术观察到 $(\text{SrMnO}_3)_n/(\text{LaMnO}_3)_{2n}$ 超晶格的 AFM \rightarrow FM 相变, 磁性变化的原因是 Mn- e_g 轨道 (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) 内部的电子转移.

表 2 不同外延应变和极化条件下 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格的 Mn-3d 轨道 (含 e_g 和 t_{2g}) 的电子数
Table 2. Number of electrons for the Mn-3d orbitals (both e_g and t_{2g}) in the $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattice at different conditions.

应变	极化	磁序	e_g 轨道	t_{2g} 轨道	3d 轨道
-3%	$-P$	FiM2	1.77	3.15	4.92
	$+P$	FM	1.68	3.26	4.94
0	$-P$	FM	1.91	3.03	4.94
	$+P$	A-AFM	1.75	3.16	4.91
3%	$-P$	FM	1.80	3.02	4.81
	$+P$	A-AFM	1.60	3.26	4.87

另外, 本文还计算了体系的磁电耦合系数 α_S . 磁电耦合系数的计算公式是 $\mu_0 \Delta M = \alpha_S E$ [41], μ_0 是真空中磁导率, ΔM 是极化从 $-P$ 变成 $+P$ 时体系净磁化强度的变化量, E 是 BaTiO_3 的矫顽电场, 数值为 $100 \text{ kV}/\text{cm}$ [42]. 由此计算得到的 -3% ($+3\%$) 应变对应的 LMO/BTO 超晶格的磁电耦合系数 $\alpha_S \approx 3.21 \times 10^{-9}$ (5.23×10^{-9}) Gcm^2/V . $+3\%$ 应

变下体系的 α_S 增大是因为出现了反铁磁到铁磁的相变, ΔM 的变化较大. 与 $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6/\text{BaTiO}_3$ ^[42] 和 Fe/PbTiO_3 ^[43] 体系相比, 本文计算的 α_S 明显高于文献 [42–43] 证实超晶格中存在相对较强的磁电耦合效应.

4 结 论

调控铁磁材料的磁性并产生强的磁电耦合仍是具有挑战性的课题. 本文构建了 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格, 并实现了铁电极化和外延应变对磁性的双重调控. 研究发现, 极化和应变可以单独或共同控制超晶格的磁序和净磁化强度, 并实现较强的磁电耦合. 双重调控使体系实现了铁磁 \leftrightarrow 反铁磁 \leftrightarrow 亚铁磁之间的可逆转变, 同时伴随着导电性的变化. 通过精确控制 Mn 原子磁矩的大小和方向, 超晶格净磁化强度的变化达到 100.1%, 超过了前人报道的最大值 93.9%. 3% 外延应变诱导出金属性的 LMO 层, -3% 应变时出现了铁电极化与金属性共存的“铁电金属”现象. Mn-O 和 La-O 共价键不构成铁电极化穿透 LMO 层的障碍. 本文全面分析了 Jahn-Teller 畸变, 氧八面体倾斜、旋转和超晶格外部的电子转移对磁性的影响. 电控磁性的物理机制是: 在不同应变条件下, 铁电极化的翻转导致 e_g 轨道和 t_{2g} 轨道之间出现电子转移, 从而决定了体系的磁性. 本文的研究结果有利于拓展钙钛矿锰氧化物在自旋电子学和低功耗磁存储领域的应用.

参考文献

- [1] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [2] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [3] Wang C L, Yi X L, Yao C, Zhang Q J, Lin H, Wang D L, Ma Y W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 117401 (in Chinese) [王春雷, 易晓磊, 姚超, 张谦君, 林鹤, 王栋梁, 马衍伟 2015 物理学报 **64** 117401]
- [4] Yin H, Liu C, Zheng G P, Wang Y, Ren F 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 192903
- [5] Dong S, Yamauchi K, Yunoki S, et al. 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 127201
- [6] Zhou P X, Dong S, Liu H M, Ma C Y, Yan Z B, Zhong C G, Liu J M 2015 *Sci. Rep.* **5** 13052
- [7] Feng M H, You S, Cheng N, Du J H 2019 *Electrochim. Acta* **293** 356
- [8] Sun Z Z, Feng S, Gu C, Cheng N, Liu J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 15206
- [9] Chen M, Zha R H, Yuan Z Y, et al. 2017 *Chem. Eng. J.* **313** 791
- [10] Ni L H 2012 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [倪利红 2012 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [11] Zhou Y J, Rabe K M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 094416
- [12] Zhong C, Lu X, Wan Y, Min Y, Zhao Z, Zhou P, Dong Z, Liu J 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **466** 406
- [13] Renshaw Wang X, Li C J, et al. 2015 *Science* **349** 716
- [14] Burton J D, Tsymbal E Y 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174406
- [15] Dong S, Dagotto E 2013 *Phys. Rev. B* **88** 140404R
- [16] Cui B, Song C, Mao H, Wu H, Li F, Peng J, Wang G, Zeng F, Pan F 2015 *Adv. Mater.* **27** 6651
- [17] Mishina E D, Buryakov A M, Sherstyuk N E, Sigov A S, Rasing T 2016 *Ferroelectrics* **500** 37
- [18] Weng Y K, Huang X, Yao Y G, Dong S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 195114
- [19] Chen L Y, Chen C L, Jin K X, Wu T 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074102
- [20] Lysogorskii Y V, Piyanzina I I, Lenotyev A V, et al. 2019 *Ferroelectrics* **541** 74
- [21] Chen D, Zhang G B, Cheng Z X, Dong S, Wang Y X 2019 *IUCrJ* **6** 189
- [22] Weng Y K, Lin L F, Dagotto E, Dong S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 037601
- [23] Callori S J, Gabel J, Su D, Sinsheimer J, Fernandez-Serra M V, Dawber M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 067601
- [24] Zhou P X, Liu H M, Yan Z B, Dong S, Liu J M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17D710
- [25] Wei L Y, Lian C, Meng S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 184102
- [26] Cheng X R, Shen M R 2007 *Solid State Commun.* **141** 587
- [27] Zhang H M, Weng Y K, Yao Y X, Dong S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 195145
- [28] Zhao R, Yang H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 156101 (in Chinese) [赵润, 杨浩 2018 物理学报 **67** 156101]
- [29] Sheng J M, Kan X C, Ge H, et al. 2020 *Chin. Phys. B* **29** 057503
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [32] Lee J H, Delaney K T, Bousquet E, Spaldin N A, Rabe K M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174426
- [33] Broyden C G 1969 *AMS Notices* **16** 670
- [34] Ciucivara A, Sahu B, Kleinman L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 092407
- [35] Hashimoto T, Ishibashi S, Terakura K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045124
- [36] Betancourt J, Paudel T R, Tsymbal E Y, Velev J P 2017 *Phys. Rev. B* **96** 045113
- [37] He J, Borisevich A, Kalinin S V, Pennycook S J, Pantelides S T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 227203
- [38] Sun W, Wang W X, Chen D, Cheng Z X, Wang Y X 2019 *Nanoscale* **11** 9931
- [39] An M, Weng Y K, Zhang H M, Zhang J J, Zhang Y, Dong S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235112
- [40] Aruta C, Adamo C, Galdi A, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140405R
- [41] Song G, Zhang W Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 4564
- [42] Liu C, Wang W H, Gong S, Zhang H B, Guo W 2017 *Sci. Rep.* **7** 3856
- [43] Lee J, Sai N, Cai T, Niu Q, Demkov A A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 144425

Dual control of magnetism in $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattice by epitaxial strain and ferroelectric polarization*

Chen Dong[†] Yu Ben-Hai*(College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000)*

(Received 3 June 2020; revised manuscript received 20 July 2020)

Abstract

The controlling of magnetism of perovskite oxides is scientifically interesting and technically important for numerous functionalities in spintronic devices and next-generation magnetic memories. The experimentally prepared superlattices often contain strain, polarization, oxygen vacancy and other factors, which can affect their magnetic properties. The magnetism of superlattice materials, controlled by using both epitaxial strain and ferroelectric polarization, is not only close to the real state of the material, but also can induce rich physical properties. In this work, we demonstrate a strong magnetoelectric coupling that appears in the $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattice. First-principles calculations reveal that the reversible transitions among ferromagnetism, ferrimagnetism and anti-ferromagnetism are achieved by precisely controlling the magnitude and spin-direction of the magnetic moments of the Mn ions. A maximal change can be achieved to be 100.1% of the net magnetization by switching the ferroelectric polarization, which is much higher than the previous value 93.9%. The half-metallicity is demonstrated in the MnO_2 layer, and accompanied by the spin polarization of the superlattice varying from 100% to 0. In addition, we realize the coexistence of ferroelectric polarization and metallicity, i.e. “ferroelectric metal”. Neither of the strong covalent Mn—O bond and La—O bond acts as an obstacle that prevents the ferroelectric polarization from penetrating the LMO layer. The Jahn-Teller effect, the tilt and rotation of oxygen octahedron, and the charge transfer of the superlattice are systemically analyzed. The variation of strain and re-orientation of polarization lead the electrons to transfer between the e_g and t_{2g} orbitals of Mn, which determines the magnetism of our system. Our purpose-designed LMO/BTO superlattice with robust intrinsic magnetoelectric coupling is a particularly interesting model system that can provide guidance for developing the spintronics for future applications.

Keywords: first-principles, perovskite superlattice, electric control of magnetism, Interface effects**PACS:** 63.20.dk, 68.65.Cd, 75.85.+t, 77.80.bn**DOI:** 10.7498/aps.69.20200839

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61475132) and the Key Projects of the Higher Education Institutions of Henan Province (Grant No. 16A140033).

[†] Corresponding author. E-mail: chhendong2010@163.com