

钙钛矿超晶格材料界面二维电子气的调控*

王继光¹⁾ 李珑玲¹⁾ 邱嘉图¹⁾ 陈许敏^{1)†} 曹东兴²⁾

1) (杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

2) (北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

(2023年4月10日收到; 2023年5月22日收到修改稿)

钙钛矿超晶格材料界面的独特电子性质, 在纳米器件、新型超敏传感器器件等方面具有广阔的应用前景, 探索其界面独特的电子性质对理解关联电子系统中多自由度耦合和传感器器件的设计等方面具有重要的意义. 本文通过构建 $\text{LaAlO}_3/\text{KNbO}_3$ 超晶格材料, 施加非均匀应变对其界面的载流子浓度等性质进行调控. 计算结果表明, 施加拉伸和压缩的应变梯度都可以调节界面处二维电子气性质. 其中, 当最大压缩应变梯度系数为 12% 时, 界面处二维电子气浓度减小了 76.4%, 并且界面磁矩消失, 材料的总磁矩减小约 88.44%, 向无磁性材料转变; 当最大拉伸型应变梯度系数为 12% 时, 界面处电子气浓度增大约 23.9%, 界面磁矩明显减小, 而且界面临近层出现明显的磁矩. 该理论计算结果表明, 应变梯度是一种新的钙钛矿界面载流子的有效调控手段, 对 $\text{LaAlO}_3/\text{KNbO}_3$ 钙钛矿超晶格材料界面电子性质的研究提升了对此类氧化物界面电子特性的认识, 为探索调控氧化物界面处的高性能自旋极化载流子气开辟了新的途径.

关键词: 应变梯度, 二维电子气, 超晶格, 第一性原理**PACS:** 68.65.Cd, 77.80.bn, 71.10.Ca, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.72.20230573

1 引言

过渡金属氧化物材料因为具有铁电^[1]、金属-绝缘体相变^[2,3]、超导^[4]等许多重要的电子特性, 一直是凝聚态物理领域研究的热点^[5-7]. 许多过渡金属氧化物都表现出结构不稳定性、强关联电子特性、多种自由度的强烈耦合与竞争等特性^[8,9], 而由过渡金属钙钛矿材料构成的超晶格或异质结构界面上的载流子气, 因其独特的电子性质在纳米电子器件及新型超敏感传感器器件的设计中备受关注. 探索超晶格材料界面的电子性质对理解关联电子系统中多自由度耦合和设计功能材料、传感器器件等方面具有重要的价值, 寻求较高载流子密度或迁移率的材料, 也促进了高功率和高频电子器件的广泛应用. 另外, 由于钙钛矿型氧化物具有优异的光伏

特性, 如高的光吸收系数^[10,11], 长的载流子扩散长度^[12,13], 高的载流子迁移率等^[14], 也常用作太阳能电池材料. 材料界面处的载流子浓度、迁移率以及载流子从吸收层到电荷传输层的输运等, 决定了电池材料的效率, 这也使得材料界面的性质成为了影响电池性能的重要因素. 因此, 开展载流子浓度等性质调控的研究, 对于提升太阳能电池材料的转化效率及高频器件的应用都有重要意义.

已有研究发现由两种绝缘非磁氧化物构成的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) 异质结界面存在可自由移动的二维电子气 (two-dimensional electron gas, 2DEG). 界面处的二维电子气的载流子浓度可达 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 载流子迁移率达到 $10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 界面处的二维电子气还使其具有众多新颖的电子特性, 包括超导^[3]、铁磁态^[15,16]以及铁磁和超导共存^[17,7]、光电导性、铁电极化等性质. 然而, 薄膜样

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874011, 11972051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

品的实际制备中,不可避免地可能存在缺陷,影响电子重构,从而影响界面载流子的浓度及迁移率.应变作为一种常见的对氧化物性质调控的手段,对能带结构的影响最为显著,可以实现对材料界面载流子性质的调节.国内外课题组采用各种方法调控界面处的载流子浓度.已经报道调控钙钛矿基异质结界面二维电子气性质或电子性质的方法包括:光照^[18,19]、表面吸附^[20]、面内双轴应变^[21]、引入表面/界面缺陷^[22]和插层掺杂^[23]等.目前,应变调节研究大多集中在衬底的选择上,通过在不同衬底上生长,晶格失配产生外延应变,进而影响界面性质^[24,25].Bark等^[21]使用不同的晶格常数单晶衬底来产生具有受控水平的双轴外延应变的LAO/STO界面,发现拉伸应变的SrTiO₃破坏了导电的2DEG,而压缩应变SrTiO₃虽然可以保持2DEG,但界面处的载流子浓度会降低.然而,晶格失配引起的应变效应是静态的和双轴的,不同的衬底可能会引入其他影响因素.通过向材料中引入缺陷也能实现界面载流子的调控,实验上利用紫外光照射的方式向材料中引入了缺陷调控二维电子气浓度,利用该方式在钛酸锶表面测量的2DEG密度能高达 $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ^[26],但该方法无法实现精确控制载流子的密度.构建新型的不同界面也可以获得区别于母体的独特界面性质,如在NP型的LaAlO₃/KNbO₃(LAO/KNO)超晶格中可以产生具有自旋极化的二维空穴气(2DHG)以及2DEG,改变其中一种材料的厚度,可以实现材料从绝缘到金属状态的转变,NN型的LAO/KNO超晶格仅存在2DEG^[27].另一种改变界面的方式是插入不同厚度的其他材料,插入具有不同的厚度La_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃层来调节LAO/STO异质结构中2DEG的载流子密度等电子性质,载流子密度提升大约5倍,利用该方法可以发现具有高迁移率的新材料,为之后调节界面性质做铺垫.最近,Zhang等^[28]研究发现,在LAO/STO异质结中,机械弯曲引起的挠曲电性可以显著调节界面2DEG的输运性质,为基于复合氧化物薄膜和异质结构的器件设计提供新的可能性.然而,影响2DEG输运特性的主要因素是载流子密度和迁移率,利用应变梯度实现载流子密度和迁移率调控的理论研究,目前还未见报道.

“应变梯度”的调控方法具有可逆调节材料极化的能力,这也预示着利用梯度应变实现界面二维电子气的调控存在巨大可能.本文通过构建

LaAlO₃/KNbO₃超晶格,并对材料施加应变梯度,系统研究了界面电子性质和载流子气密度的变化关系.通过分析钙钛矿超晶格材料施加非均匀应变前后界面载流子的变化情况,理论上提出新的调控界面载流子的有效手段.为不同的界面电子特性和钙钛矿超晶格材料界面载流子的调控提供了理论基础,对新型功能器件界面载流子的调控提供参考,对材料传感器、高频器件及电池材料的广泛应用,具有重要意义.

2 结构模型和计算细节

采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算软件VASP(Vienna *ab-initio* simulation package),考虑强关联效应Nb的4d和La的4f电子,采用基于PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)加库仑相互作用方法(PBE+*U*)的广义梯度近似(GGA)泛函,LAO/KNO超晶格中有效*U*值为5 eV^[29]和7.5 eV^[30],电子-离子交换关联作用采用投影缀加平面波(PAW)势处理,电子平面波函数截止能量为520 eV^[31],自洽场迭代的能量收敛标准为 1×10^{-6} eV.首先,分别优化LAO和KNO单晶胞的晶格矢量及原子位置,然后以KNO晶格常数作为衬底,沿(001)方向构建(LaAlO₃)_{4.5}/(KNbO₃)_{8.5}超晶格,如图1(a)所示.应用周期性边界条件,采用Monkhorst-Pack *K*点网格 $8 \times 8 \times 1$,固定超晶格面内晶格常数,优化LAO/KNO超晶格*c*轴和原子位置,直到原子间作用力小于0.03 eV/Å,保证计算的材料处于最稳定的结构,以此来模拟晶体外延生长实验.实验上,Nystrom等^[32]已通过金属有机化学气相沉积法成功制备了该KNO/LAO外延薄膜.

沿(001)方向构建LAO/KNO超晶格材料模型,如图1(a)所示,对其施加压缩、拉伸应变梯度,如图1(b), (c)所示,图中箭头方向和长短分别表示晶胞内原子的偏移方向以及偏离平衡位置的程度.利用图1建立的不同晶胞模型,可以计算施加应变梯度对材料界面电子性质的影响,探究应变梯度对该体系界面二维电子气的调控.

应变梯度的具体施加方式如下.当LAO/KNO超晶胞内存在沿*z*方向的应变 ε 表示为

$$\varepsilon(z) = \varepsilon_{\max} \cos(2\pi z/h + \varphi_0), \quad (1)$$

式中,*h*表示构建的超晶胞高度, ε_{\max} 表示最大应变梯度系数, φ_0 表示初始相位,超晶胞*z*方向不同

位置的原子偏离平衡位置的位移 δ 与晶胞内的应变梯度 $\partial\varepsilon/\partial z$ 可以表示为:

$$\delta(z) = \int_0^z \varepsilon(\xi) d(\xi) = \frac{\varepsilon_{\max} h}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi z}{h} + \varphi_0\right), \quad (2)$$

$$\frac{\partial\varepsilon(z)}{\partial z} = -\frac{2\pi \varepsilon_{\max}}{h} \sin\left(\frac{2\pi z}{h} + \varphi_0\right). \quad (3)$$

初始相位为 0 时, 施加两种不同形式应变后, 晶胞内不同位置原子相对于平衡位置的位移如图 1(b), (c) 所示. LAO/KNO 超晶格周期模型中存在两个极性界面: 图 1(a) 左侧的 $(\text{NbO}_2)^+ / (\text{LaO})^+$ 和图 1(a) 右侧的 $(\text{LaO})^+ / (\text{NbO}_2)^+$, 分别用 IF-0 和 IF'-0 表示. 为研究应变梯度对 LAO/KNO 超晶格界面处的电子性质的影响, 设定初始相位 φ_0 , 使左侧界面处应变梯度达到最大.

3 计算结果与分析

单晶胞 LAO, KNO 结构优化后的面内晶格常数分别为 0.3830 nm 和 0.4024 nm, LAO 与 KNO 之间的晶格失配为 4.82%. 因此选定 KNO 为衬底时, LAO 受到面内拉伸应变. 为了与施加应变梯度后的计算对比, 计算得到的无应变时 LAO/KNO 超晶格材料的投影态密度和电荷差分图, 如图 2 所示. 由态密度图可知穿越费米能级的电子态密度主要由两种材料接触的界面层贡献. 界面处态密度的主要贡献来自 Nb 元素的 d 轨道, 由 LAO 材料远离界面进入 KNO 内部的电子态密度贡献逐渐减弱. 差分电荷密度图也显示出电子的转移主要发生

在两种材料的交界处, KNO 界面及邻近层的氧原子失去电子, 失去的电子向 LAO 侧转移, 界面的铌原子得到电子, LAO 界面的氧原子得到电子, 在两种材料的界面处形成二维电子气, 与 Fang 等^[27] 的结论一致.

3.1 压缩应变梯度对 LAO/KNO 超晶格电子性质的影响

最大压缩应变梯度系数为 3%, 5%, 8%, 10%, 12% 时, 计算得到材料界面层及其邻近层的态密度如图 3 所示. 可以看出施加不同程度的应变梯度时, LAO/KNO 超晶格材料的导带底都是由 NbO_2 层的 Nb 元素贡献, 价带顶主要是由 KO 层的 O 元素贡献. 界面层电子主要是来自于 Nb 元素的 d 轨道, 随着应变梯度强度的增大, Nb 元素的电子态密度穿越费米能级部分减小. 由于电子气浓度的大小取决于界面原子导带穿越费米能级的深度, 图 3 也显示了电子气浓度主要来源于两种材料结合的界面层, 随着最大压缩应变梯度系数的增强, 界面层的二维电子气密度逐渐减弱. 当施加的最大压缩应变梯度系数小于 8% 时, 靠近 KNO 材料邻近的 KO 层以及 IF-1、IF-2 层的电子态密度变化很小, 基本不受影响; 随着最大压缩应变梯度系数由 8% 逐渐增至 12%, 界面 IF-0 层 Nb 原子的导带穿越费米能级明显程度减小, 表明材料界面的二维电子气浓度明显减弱, 同时邻近层 IF-1 和 IF-2, Nb 元素贡献的电子态密度明显向远离费米能级方向移动, 当最大压缩应变梯度系数达到 12% 时, 界面处的二维电子气密度最小.

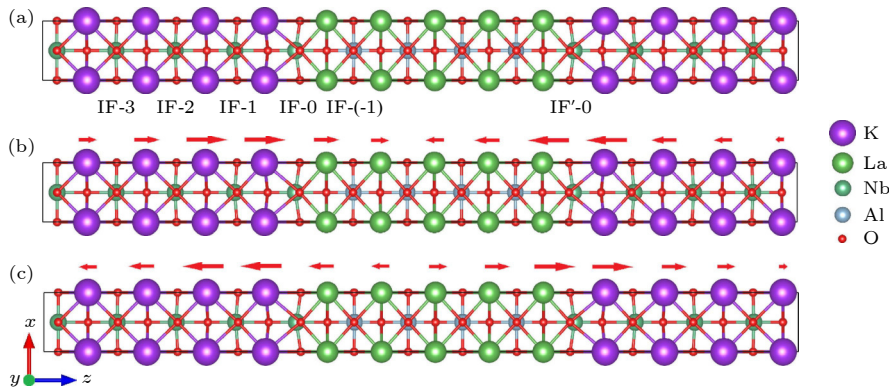


图 1 (a) $(\text{LaAlO}_3)_{4.5}/(\text{KNbO}_3)_{8.5}$ 晶胞模型; (b) 压缩非均匀应变原子偏移示意图; (c) 拉伸非均匀应变原子偏移示意图, 箭头大小表示偏离平衡位置的程度

Fig. 1. (a) The $(\text{LAO})_{4.5}/(\text{KNO})_{8.5}$ superlattice model; (b) schematic diagram of atomic shift in compressed non-uniform strain; (c) schematic diagram of atomic migration under non-uniform tensile strain. Arrow size indicates the degree of deviation from the balance position.

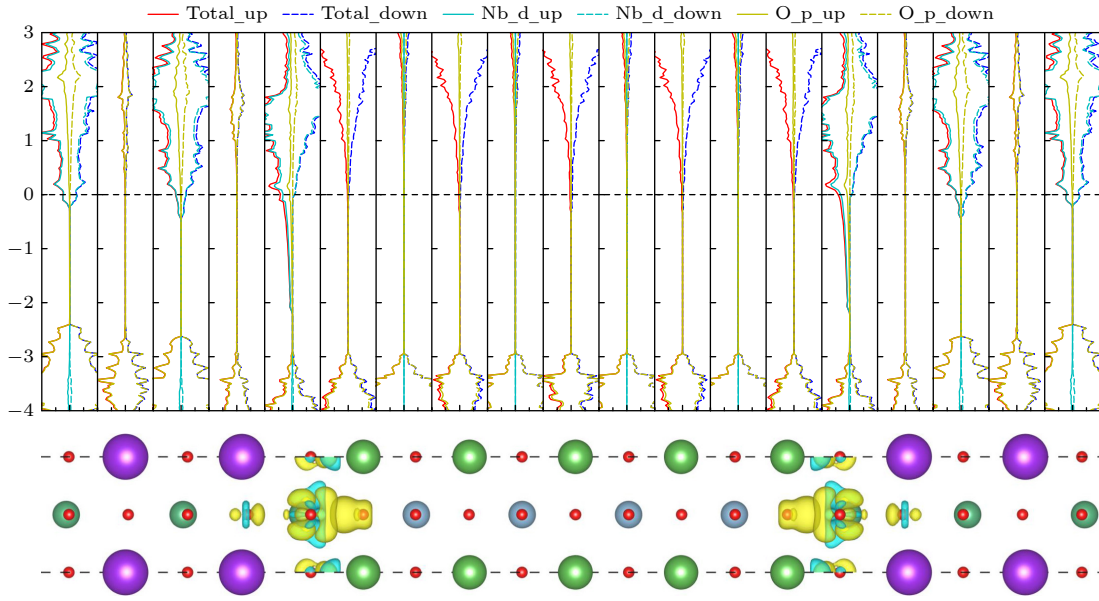


图 2 LAO/KNO 的界面附近各层的投影态密度及界面附近的电荷差分密度图

Fig. 2. The layer resolved DOS LAO/KNO with the Fermi level is set to zero, and the charge difference density diagram near the interface.

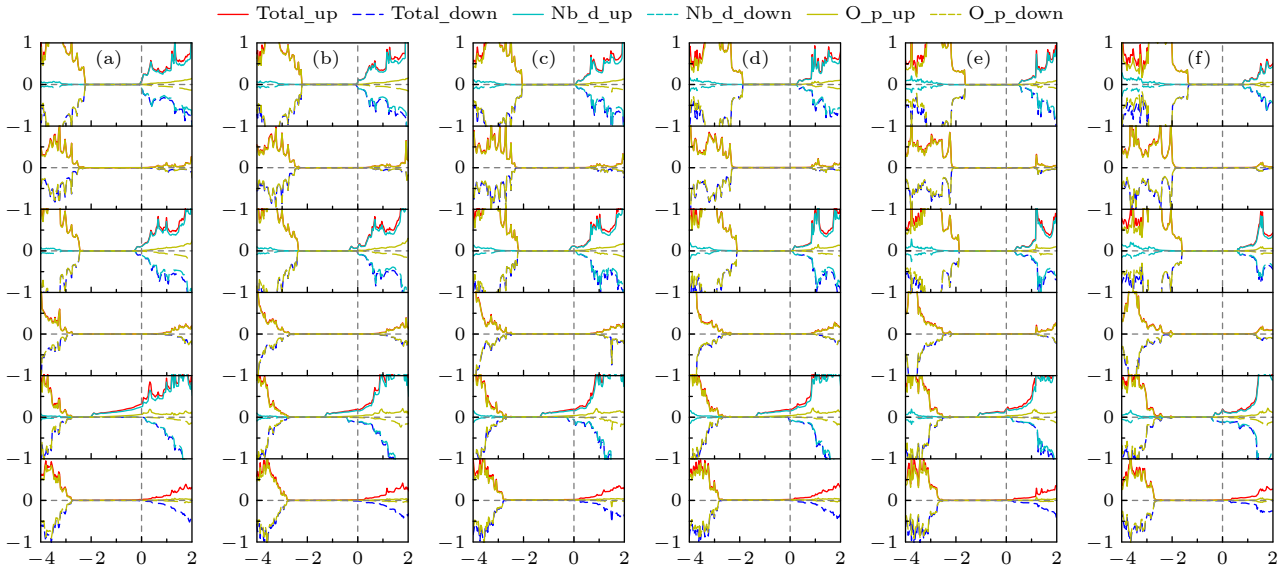


图 3 不同最大压缩应变梯度系数下 NbO₂/LaO 界面层及其附近的态密度 (a) $\epsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\epsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\epsilon_{\max} = 12\%$

Fig. 3. Density of state of NbO₂/LaO interface layer and its adjacent layer under different maximum compressive strain gradients coefficient: (a) $\epsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\epsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\epsilon_{\max} = 12\%$.

施加不同最大压缩应变梯度系数分别为 3%, 5%, 8%, 10%, 12% 时, LAO/KNO 的能带图及界面 IF-0 层 Nb 元素 d_{xy} 轨道的投影能带如图 4 所示. 由于钙钛矿氧化物的八面体晶体场中存在两种分裂轨道: $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$ 和 $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$, 图 4(a) 可以明显看出界面层的二维电子气主要来自于 Nb 元素 d_{xy} 轨道自旋向上的电子, 并且占主导地位, Nb 元素 d_{xy} 轨道自旋向下的能带在 G 点的能量靠

近费米能级. 图 4(a)—(e) 显示随着施加应变梯度的强度增大, 材料的导带底深入费米能级的程度逐渐减小. 由于构建的材料存在两个界面 IF-0 和 IF'-0, 界面 IF-0 受到的应变梯度最大, 界面 IF'-0 的位置不在最大应变梯度处, 这可能导致该界面同时受到应变梯度与应变的作用效果. 两个界面对应变梯度的响应不一致, 使原本重合的导带底的能带分裂为两条. 最大压缩应变梯度系数小于 10%

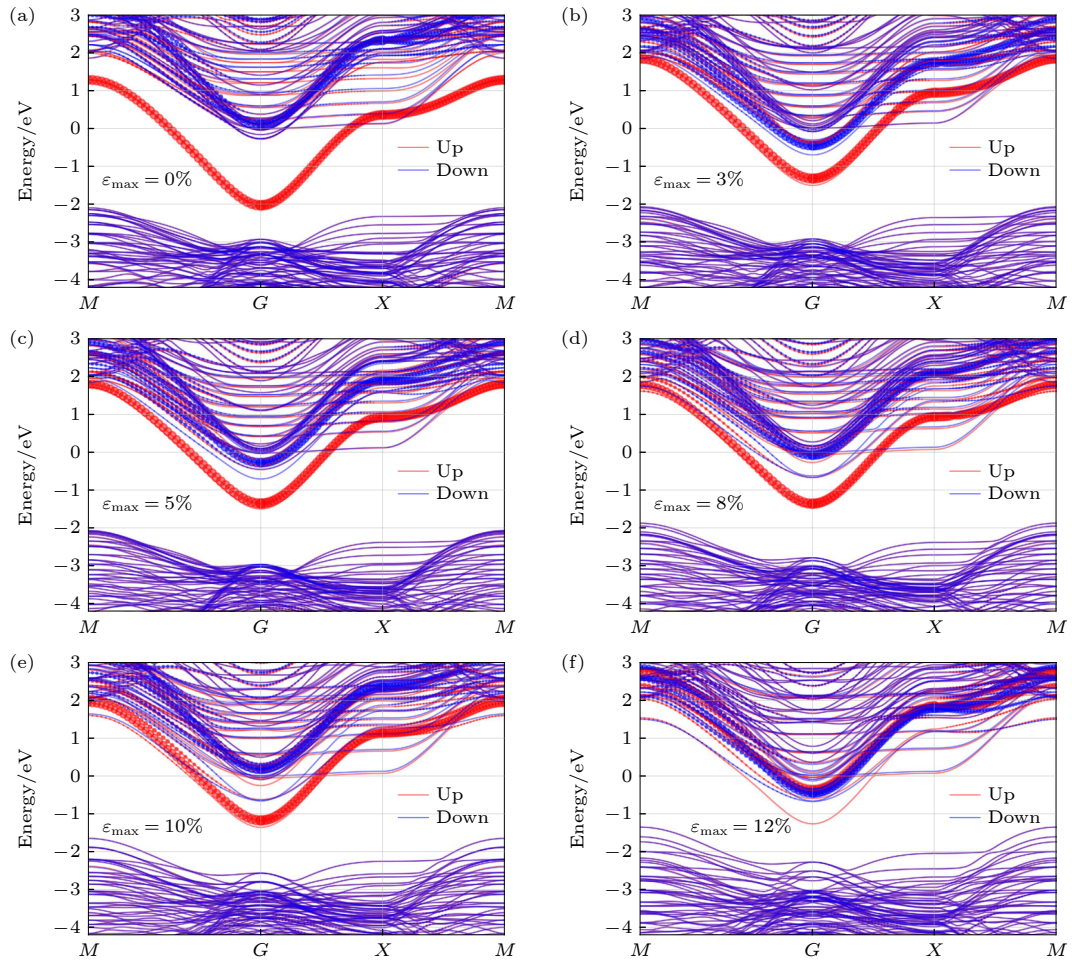


图 4 不同最大压缩应变梯度系数下 LAO/KNO 的能带图及界面 Nb 元素 d_{xy} 的轨道投影能带 (a) $\varepsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\varepsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\varepsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\varepsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\varepsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\varepsilon_{\max} = 12\%$

Fig. 4. The band structures of LAO/KNO and projected band structures of interface with orbit of Nb element d_{xy} under different maximum compressive strain gradient coefficient: (a) $\varepsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\varepsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\varepsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\varepsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\varepsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\varepsilon_{\max} = 12\%$.

时, 整个材料的导带底始终是两个界面处的 Nb 原子贡献, 且随着应变梯度系数的增大, 导带底逐渐向上移动. 随着应变梯度系数增至 10% 时, 与没有施加应变梯度时相比, 价带顶上移靠近费米面, 能量升高约 0.45 eV, 同时导带顶向上移动远离费米面约 0.64 eV. 最大应变梯度系数增至 12% 时如图 4(f) 所示, 由于施加的应变梯度过大, 材料所受的应变较大, 此时界面处的电子对与导带底没有贡献, 同时界面处 Nb 原子的能带深入费米能级程度最小, 表明材料界面仅存在微弱的电子气浓度. 表明压缩应变梯度的施加有效的使界面处的二维电子气浓度减小.

3.2 拉伸应变梯度对材料界面电子性质的调控

计算不同最大拉伸应变梯度系数 3%, 5%, 8%,

10%, 12% 时, 构建的 LAO/KNO 超晶格界面 IF-0 层及其附近的态密度如图 5 所示. 可以看出随着拉伸应变梯度的增强, 界面层磁性变弱, 界面处 IF-0 层自旋向下的电子态密度得到增强, 导带自旋向下部分的态密度逐渐向左移动, 深入费米能级内部; 自旋向上部分导带略微向右移动, 远离费米能级, 但与压缩应变梯度相比, 远离费米能级的程度减弱. 同时施加拉伸应变梯度后界面附近 IF-1 层费米能级附近自旋向下的电子态密度减小, 出现明显的磁矩, 其他层受应变梯度的影响较小.

施加不同最大拉伸应变梯度系数 3%, 5%, 8%, 10% 时, LAO/KNO 的能带图及界面 Nb 元素的 d_{xy} 轨道的投影能带, 如图 6 所示. 图 6(a)—(d) 可以看出, 对界面二维电子气起主要贡献的能带仍是 Nb 元素的 d_{xy} 轨道, Nb 元素贡献的 d_{xy} 轨道自旋向上和自旋向下的能带均不同程度向下偏

移深入费米能级. 值得注意的是, 与压缩型应变梯度不同, 拉伸型应变梯度的导带更加明显的分为两条能带, 说明两个界面对拉伸型应变的响应差别更大. 随着最大拉伸型应变梯度系数增至 10%, 价带没有发生明显的偏移. 图 6(a)—(d) 显示施加拉伸型应变梯度时, 界面 Nb 原子自旋向下的能带向下

移动深入费米能级, 也对电子气有贡献. 当最大拉伸型应变梯度系数增至 8% 和 10% 时, 如图 6(c), (d) 所示, 界面处 Nb 原子自旋向上和自旋向下的能带分别最大程度深入费米能级. 由于左侧界面 IF-0 层处于最大应变梯度处, 结合图 6(a)—(d) 的变化趋势可以看出, 拉伸型应变梯度可以改变界面处自

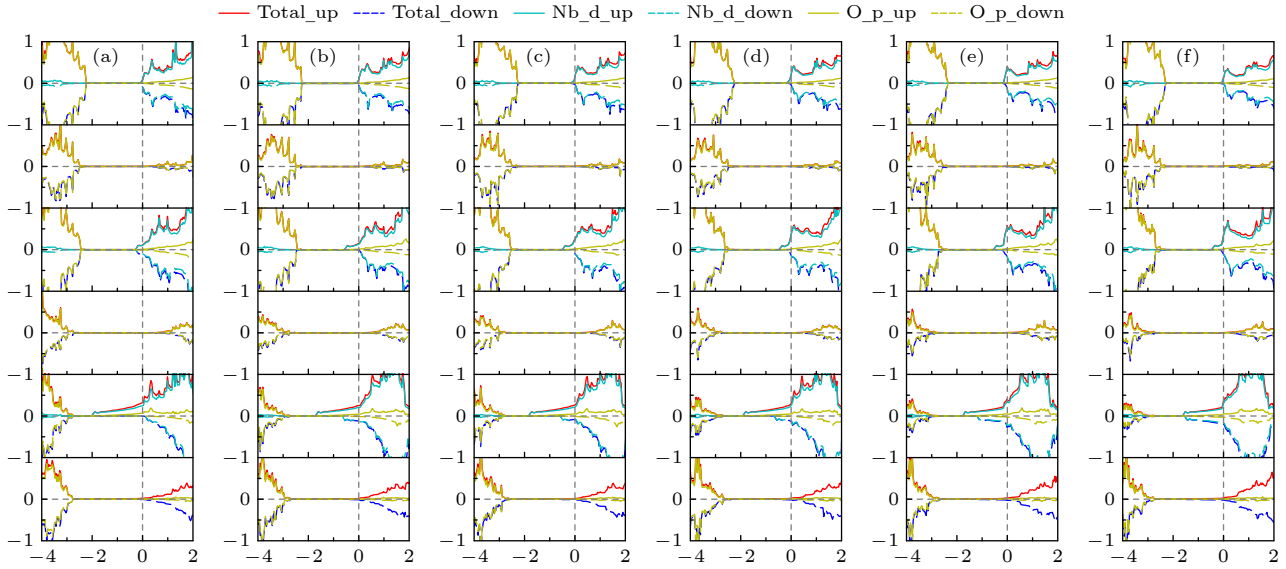


图 5 不同最大拉伸应变梯度系数下 NbO₂/LaO 界面层及其附近的态密度 (a) $\epsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\epsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\epsilon_{\max} = 12\%$

Fig. 5. Density of state of NbO₂/LaO interface layer and its adjacent layer under different maximum tensile strain gradient coefficient: (a) $\epsilon_{\max} = 0\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (e) $\epsilon_{\max} = 10\%$; (f) $\epsilon_{\max} = 12\%$.

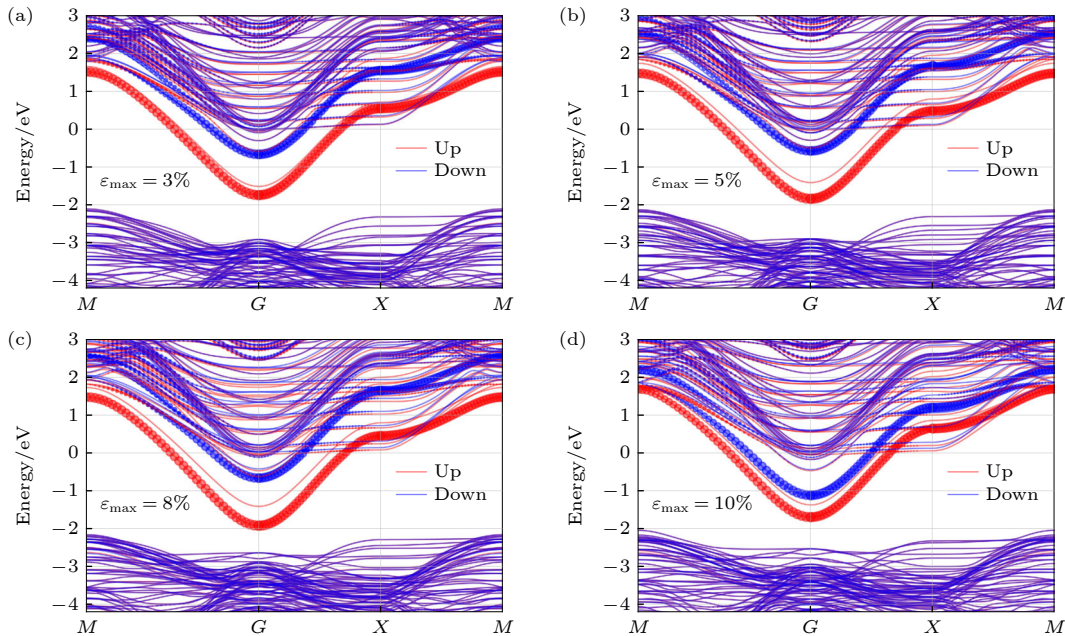


图 6 不同最大拉伸应变梯度系数下 LAO/KNO 的能带图及界面 Nb 元素的 d_{xy} 轨道的投影能带 (a) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 10\%$

Fig. 6. The band structures of LAO/KNO and projected band structures of interface with orbit of Nb element d_{xy} under different maximum tensile strain gradient coefficient: (a) $\epsilon_{\max} = 3\%$; (b) $\epsilon_{\max} = 5\%$; (c) $\epsilon_{\max} = 8\%$; (d) $\epsilon_{\max} = 10\%$.

旋向上和自旋向下的能带深入费米能级的程度,说明拉伸应变梯度可以有效增强 LAO/KNO 超晶格材料界面电子气浓度,且界面处增大的电子气浓度可能是由 Nb 原子 d_{xy} 自旋向下的电子贡献. 右侧界面 IF'-0 层处于非最大应变梯度处, Nb 元素贡献的 d_{xy} 轨道向上靠近费米能级的程度逐渐增大,由于右侧界面 IF'-0 处不在最大应变处,晶胞受应变的作用发生畸变,右侧界面也存在压缩应变梯度,在两者的共同作用之下,对界面二维电子气有贡献的能带上移,最终导致右侧界面处的二维电子气浓度减小,这一结论与仅受到压缩型应变时的结论一致.

3.3 两种应变梯度对界面二维电子气的调控

计算得到施加两种不同形式应变梯度后, LAO/KNO 超晶格内不同界面及体系总磁矩如图 7 所示. 当 ϵ_{\max} 为 0 时表示没有施加应变梯度,可以看出,此时体系总磁矩主要来自于左右两个界面的 NbO₂ 层,即 IF-0 和 IF'-0,它们两个界面对体系总磁矩的贡献各占约 50%,除界面外的其他层均没有磁矩. 施加压缩应变梯度及拉伸应变梯度后,由于界面的 NbO₂ 层的磁矩减小,导致体系的总磁矩也发生不同程度的减小. 当施加压缩应变梯度时,磁矩仅存在于两种材料结合的界面处,其他层的界面几乎全部为零,除界面 NbO₂ 层外,其他邻近层基本不会受应变梯度的影响而引入新的磁矩. 施加拉伸应变梯度时,超晶格体系总磁矩随着界面 NbO₂ 层磁矩减小而减小,随着拉伸应变梯度系数的增

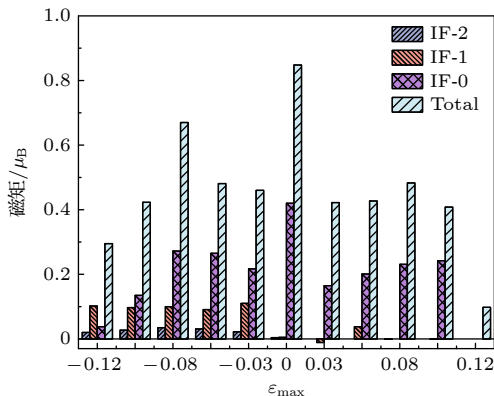


图 7 施加拉伸和压缩应变梯度时不同界面的磁矩和体系总磁矩

Fig. 7. The change of interface magnetic moment with the strength of strain gradient when the compressive and tensile strain gradients are applied.

大,界面 NbO₂ 的邻近的 IF-1, IF-2 层开始出现磁矩,随着逐渐深入 KNO 晶格内部各界面磁矩逐渐减小,并且邻近层各界面的磁矩几乎不受应变梯度变化的影响.

由于界面载流子密度在决定 LAO/KNO 超晶格电导率中起着重要作用,通过积分费米能级附近的部分 DOS,计算了界面层的载流子数目,并给出了界面电荷载流子密度与不同应变梯度强度之间的关系,如图 8 所示. 对于 LAO/KNO 超晶格材料中的 (NbO₂)⁺/(LaO)⁺界面,载流子浓度随着压缩应变梯度的增强而降低,界面的二维电子气浓度减小;随着拉伸应变梯度强度的增大,载流子浓度逐渐增大,界面二维电子气浓度增大. 没有施加应变梯度时,二维电子气主要由两种组合材料的界面层贡献,随着深入 KNO 晶格材料内部, NbO₂ 层电子气浓度逐渐减小,界面 IF-1 层有少量电子局域,界面 IF-2 层和 LAO 晶格内部的 IF-(-1) 层电子气浓度都为零,施加拉伸应变梯度时, NbO₂/LaO 界面的电子气浓度增至 $2.41 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, IF-1 层电子气浓度略微增大,电子气浓度约为 $0.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$;施加压缩应变梯度时,构建的 LAO/KNO 超晶格材料的二维电子气浓度逐渐减小. 当最大应变梯度系数达到 8% 时,可自由移动的载流子仅出现在两种材料结合的界面 IF-0 处. 因此,可以通过向 LAO/KNO 超晶格施加不同形式的应变梯度来调节界面载流子密度,同时相较于拉伸型应变梯度而言,界面对于压缩型应变梯度的变化更敏感,界面处的二维电子气密度由 $1.95 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 减小到 $0.46 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

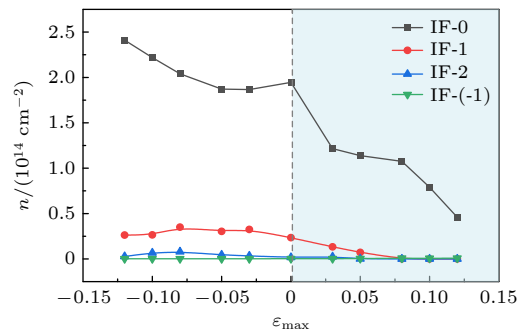


图 8 施加压缩(深色区域)和拉伸应变梯度时,界面二维电子气密度随应变梯度强度的变化

Fig. 8. The 2D DEG density of the interface changes with the strength of the strain gradient when the compressive (shadow region) and tensile strain gradients are applied.

4 讨论

基于以上理论计算, 利用应变梯度可以有效地实现可逆调节材料界面二维电子气性质, 压缩应变梯度可以使材料界面处的二维电子气浓度减小, 施加拉伸应变梯度可以实现界面二维电子气浓度的增强, 其中界面处电子气浓度对压缩应变梯度更为敏感, 这是由于压缩应变梯度的引入, 增强了界面处氧八面体晶体场的强度, 界面的 Nb 元素的 d 轨道的电子向其他原子轨道转移, 此时界面上的二维电子气浓度减小, 界面层的磁矩也减小; 拉伸型应变梯度的引入削弱了界面处氧八面体晶体场的强度, 更多的电子进入界面层, 界面的二维电子气浓度增大, 两种不同形式的应变梯度都不同程度的降低了材料的总磁矩, 且更大的压缩型应变梯度有望实现材料由磁性变为非磁的转变。

5 结论

本文通过构建 LAO/KNO 超晶格材料, 施加非均匀应变对其界面的载流子浓度等性质进行调控, 结果表明, 施加两种形式的应变梯度可以有效地改变界面处二维电子气浓度, 最大压缩应变梯度系数达到 12% 时, 界面处二维电子气浓度减小到 $0.46 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 比没有施加应变梯度时的 LAO/KNO 超晶格材料减小约 76.4%, 界面磁矩消失, 材料的总磁矩减小约 88.44%; 拉伸型应变梯度使界面电子气浓度增至 $2.41 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 同时伴随着磁矩的减小, 但界面附近层 IF-1 出现明显的磁矩, 且不受应变梯度调节的影响. 通过压缩和拉伸两种类型的应变梯度, 实现了在界面二维电子气的调控, 当施加压缩应变时, LAO/KNO 超晶格材料界面的二维电子气浓度减小, 施加拉伸应变时材料界面的二维电子气浓度增大, 在两种应变梯度下, 界面的磁矩均发生不同程度的减小, 预测施加的压缩应变梯度更大时, 材料可能完全变为非磁材料, 但由于较大应变梯度通常出现在纳米材料中, 实验上得到的梯度相对较小, 因此还需要更加深入的研究. 本文通过施加应变梯度的方式, 实现了界面二维电子气浓度的调控, 利用应变梯度可以实现了电子气浓度约 5:1 的开关比, 该方式在理论上是一种全新的调控超晶格界面性质的手段, 实现了仅通过一种

方式可逆调节超晶格材料界面电子气的目的, 该结果在理论上提出一种新的调控钙钛矿界面载流子的手段, 提升了对此类氧化物界面电子特性的认识, 也为探索调控氧化物界面处的高性能自旋极化载流子气开辟了新的途径。

参考文献

- [1] Tra V T, Chen J W, Huang P C, et al. 2013 *Adv. Mater.* **25** 3357
- [2] Thiel S, Hammerl G, Schmehl A, Schneider C W, Mannhart J 2006 *Science* **313** 1942
- [3] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, et al. 2007 *Science* **317** 1196
- [4] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, et al. 2008 *Nature* **456** 624
- [5] Bi F, Huang M, Ryu S, Lee H, Bark C W, Eom C B, Irvin P, Levy J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5019
- [6] Li M, Shi X N, Zhang Z L, Ji Y D, Fan J Y, Yang H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 087302 (in Chinese) [李敏, 时鑫娜, 张泽霖, 吉彦达, 樊济宇, 杨浩 2019 *物理学报* **68** 087302]
- [7] Bert J A, Kalisky B, Bell C, Kim M, Hikita Y, Hwang H Y, Moler K A 2011 *Nat. Phys.* **7** 767
- [8] Zhu L F, Pan W Y, Xie Y, Zhang B P, Yin Y, Zhao G L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 217701 (in Chinese) [朱立峰, 潘文远, 谢燕, 张波萍, 尹阳, 赵高磊 2019 *物理学报* **68** 217701]
- [9] Sharma P, Huang Z, Li M, Li C, Hu S, Lee H, Lee J W, Eom C B, Pennycook S J, Seidel J, Ariando, Gruverman A 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707159
- [10] Baikie T, Fang Y, Kadro J M, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S G, Graetzel M, White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [11] Phillips L J, Rashed A M, Treharne R E, et al. 2016 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **147** 327
- [12] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. 2013 *Science* **342** 341
- [13] Zhao Y, Nardes A M, Zhu K 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 490
- [14] Ponseca C S, Savenije T J, Abdellah M, et al. 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189
- [15] Brinkman A, Huijben M, Van Zalk M, et al. 2007 *Nat. Mater.* **6** 493
- [16] Kalisky B, Bert J A, Bell C, Xie Y, Sato H K, Hosoda M, Hikita Y, Hwang H Y, Moler K A 2012 *Nano Lett.* **12** 4055
- [17] Dikin D A, Mehta M, Bark C W, Folkman C M, Eom C B, Chandrasekhar V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 056802
- [18] Guduru V K, del Aguila A G, Wenderich S, et al. 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 051604
- [19] Lei Y, Li Y, Chen Y Z, Xie Y W, Chen Y S, Wang S H, Wang J, Shen B G, Pryds N, Hwang H Y, Sun J R 2014 *Nat. Commun.* **5** 5554
- [20] Au K, Li D F, Chan N Y, Dai J Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 2598
- [21] Bark C W, Felker D A, Wang Y, et al. 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108** 4720
- [22] Salluzzo M, Gariglio S, Stornaiuolo D, et al. 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 087204
- [23] Schoofs F, Carpenter M A, Vickers M E, et al. 2013 *J. Phys. Condes. Matter* **25** 175005
- [24] Huang Z, Liu Z Q, Yang M, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125156
- [25] Du Y, Wang C, Li J, Zhang X, Wang F, Zhu Y, Yin N, Mei L 2015 *Comput. Mater. Sci.* **99** 57

- [26] Meevasana W, King P D C, He R H, Mo S K, Hashimoto M, Tamai A, Songsirittthigul P, Baumberger F, Shen Z X 2011 *Nat. Mater.* **10** 114
- [27] Fang L, Chen C, Yang Y, Wu Y, Hu T, Zhao G, Zhu Q, Ren W 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 8046
- [28] Zhang Z, Jiang W, Liu K, Liu M, Meng J, Wu L, Shao T, Ling J, Yao C, Xiong C, Dou R, Nie J 2020 *Ann. Phys. Berlin* **532** 2000155
- [29] Cooper V R 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235109
- [30] Pentcheva R, Pickett W E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205106
- [31] Shu L, Wei X, Jin L, Li Y, Wang H, Yao X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 152904
- [32] Nystrom M J, Wessels B W, Chen J, Marks T J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 761

Tuning two-dimensional electron gas at $\text{LaAlO}_3/\text{KNbO}_3$ interface by strain gradient*

Wang Ji-Guang¹⁾ Li Long-Ling¹⁾ Qiu Jia-Tu¹⁾

Chen Xu-Min^{1)†} Cao Dong-Xing²⁾

1) (School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

2) (Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 10 April 2023; revised manuscript received 22 May 2023)

Abstract

The superlattices composed of polar/polar perovskites have two-dimensional electron gas (2DEG) at the interface, which has broad applications in nano devices, super sensitive sensor devices, high electron mobility transistor, etc. Tuning the electronic properties of the 2DEG at the interface perovskite superlattice, such as the coupling between strain gradient and the electronic properties of the 2DEG in correlated electronic systems, is of great significance. In this paper, the properties of $(\text{LaAlO}_3)_{4.5}/(\text{KNbO}_3)_{8.5}$ superlattice, which is composed of KNbO_3 and LaAlO_3 , are systematically investigated through first-principles density functional theory calculations. The band structure of $(\text{LaAlO}_3)_{4.5}/(\text{KNbO}_3)_{8.5}$ superlattice exhibits 2DEG at the interface, which is consistent with the result in the literature. The band structure, density of states, magnetic moments and carrier concentration at the interface are fully investigated by using compressive gradient and tensile strain gradient, respectively. The results show that compressive strain gradient can effectively reduce the 2DEG concentration at the interface. When the compressive strain gradient coefficient reaches 12%, the 2DEG concentration decreases by 76.4%, and the interface magnetic moment disappears. The total magnetic moment of the superlattice decreases by 88.44%. When the tensile strain gradient is 12%, the electron gas concentration at the interface is increased by about 23.9%, and the interface magnetic moment is reduced by about 90.7%. At the same time, an obvious magnetic moment appears in the layer near the interface. Hence, the strain gradient can be a new approach to regulating the electron gas concentration at interface of perovskite superlattice. The tensile strain gradient increases the electron gas concentration at the interface, while the compressive strain gradient reduces the electron gas concentration. Therefore, it opens up a new way to exploring the regulation of high-performance spin polarized carrier gas at the oxide interface.

Keywords: strain gradient, two-dimensional electron gas, superlattice, first principles

PACS: 68.65.Cd, 77.80.bn, 71.10.Ca, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.72.20230573

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874011, 11972051).

† Corresponding author. E-mail: 41790@hdu.edu.cn

钙钛矿超晶格材料界面二维电子气的调控

王继光 李珑玲 邱嘉图 陈许敏 曹东兴

Tuning two-dimensional electron gas at $\text{LaAlO}_3/\text{KNbO}_3$ interface by strain gradient

Wang Ji-Guang Li Long-Ling Qiu Jia-Tu Chen Xu-Min Cao Dong-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 176801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230573

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230573>

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

IV–VI族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

Recent progress on IV–VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas

物理学报. 2019, 68(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074>

AlGaIn/GaN高电子迁移率晶体管中二维电子气的极化光学声子散射

Polar optical phonon scattering of two-dimensional electron gas in AlGaIn/GaN high electron mobility transistor

物理学报. 2020, 69(15): 157303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200250>

二维 SiP_2 同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP_2 allotropes

物理学报. 2022, 71(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220853>

原子吸附的二维 CrI_3 铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors CrI_3 adsorbed by atoms

物理学报. 2021, 70(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

二维氟代苯甲胺钙钛矿结构和光电性能的理论研究

Theoretical investigation on structure and optoelectronic performance of two-dimensional fluorbenzidine perovskites

物理学报. 2022, 71(20): 208801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220802>