

Interface Electronic Reconstruction in LaAlO₃/SrMnO₃(111) Superlattices

Fang Hou

School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu
Email: fanghou30@163.com

Received: Nov. 2nd, 2017; accepted: Nov. 15th, 2017; published: Nov. 23rd, 2017

Abstract

Based on extensive first-principle density functional calculations, we have revealed the charge transfer and half-metallic ferromagnetism induced by the polar electronic field in LaAlO₃/SrMnO₃ (111) superlattices. At the (LaO₃)/Mn interface, electrons transfer from LaAlO₃ side to SrMnO₃ component and occupy e_g orbital of Mn ions, inducing half-metallic ferromagnetism of this kind of superlattice. On the other hand, for the superlattices with (SrO₃)/La interface, the holes reside almost uniformly at the oxygen atoms of SrO₃ and LaO₃ atomic planes. With absence of the e_g states at the Mn sites, bulk-like G-type AFM ordering were obvious. But this type superlattices are metallic because of hole transfer.

Keywords

Heterointerface, Polar Discontinuity, Electronic Reconstruction, Half-Metal, Double-Exchange

LaAlO₃/SrMnO₃(111)超晶格中的界面电荷重构

侯 芳

苏州科技大学, 数理学院, 江苏 苏州
Email: fanghou30@163.com

收稿日期: 2017年11月2日; 录用日期: 2017年11月15日; 发布日期: 2017年11月23日

摘 要

利用第一性原理计算, 在LaAlO₃/SrMnO₃(111)超晶格中实现了由极化电场驱动的电荷载转移和半金属性。在(LaO₃)/Mn界面处, 电子从LaAlO₃侧转移到SrMnO₃中, 占据Mn的e_g轨道, 从而形成该类超晶格中的

半金属铁磁性。而在 $(\text{SrO}_3)/\text{La}$ 界面处,极化电场使得空穴基本上是均匀分布于 SrO_3 面和 LaO_3 面的氧离子上,于是造成 SrMnO_3 中的G类反铁磁序。不过由于空穴的掺入,此类超晶格是金属性的。

关键词

异质界面,极性不连续性,电子结构重构,半金属,双交换机制

Copyright © 2017 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着原子尺度沉积技术的进步,人们在钙钛矿氧化物异质结中发现了很多新颖的物理现象。其中最具有代表性的就是 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质界面处的二维电子气[1] [2] [3] [4]。在生长过程中,根据不同沉积序列,会形成两种 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面。一种是 TiO_2/LaO 界面,称为n型界面;第二种是由 SrO/AlO_2 形成的界面,称为p型界面。尽管这两种材料的块材都是典型的带隙绝缘体,在该(001)n型界面上却存在高迁移率的准二维电子气[1] [5]。且该准二维电子气只有在 LaAlO_3 厚度达到临界值1.6 nm(4个 LaAlO_3 元胞厚度)时才会出现[6] [7]。只是这些现象和报道都局限在钙钛矿氧化物(001)异质结界面。最近,已经有文献报道了 SrTiO_3 和 LaAlO_3 的(110)和(111)界面上的电荷重构[8]。文献还称,在同样存在极化不连续的 SrTiO_3 (111)表面上,即使沉积非晶的 LaAlO_3 ,照样可以实现电荷转移。基于杂化密度泛函计算,我们已经在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ (001)超晶格中发现了电荷转移和高自旋极化的铁磁金属性[9]。那么这一体系的(111)超晶格中是否也会出现类似的现象呢?本文基于第一性原理计算,在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ 沿[111]方向形成的 $(\text{LaO}_3)/\text{Mn}$ 超晶格界面上也获得了由于电荷重构而导致的半金属性。在此,电荷从 LaAlO_3 侧转移到 SrMnO_3 侧,占据Mn离子空的 e_g 轨道。我们认为与该体系(001)界面上的电荷转移类似[9],该电荷转移是由纯粹的极化不连续导致的,与电子之间的关联没有直接关系。

2. 模型和计算方法

第一性原理模拟界面时用得最多的是对称的超晶格。在这里,沿着[111]方向把一定数目的 SrMnO_3 元胞与一定数目的 LaAlO_3 元胞排列起来,服从周期性边界条件约束。在这个对称的超晶格中, LaAlO_3 和 SrMnO_3 都是非化学计量比的。如果 SrMnO_3 含一个多余的 SrO_3 原子层, LaAlO_3 就多一个Al原子层,此时由于对称性,就形成两个相同的p型界面,我们称为p型超晶格,如图1(a)所示。同理,Mn和 LaO_3 原子层就形成两个等价的n型界面,如图1(b)所示,称为n型超晶格。

沿[111]方向生长的 ABO_3 钙钛矿结构形成六角晶格,(111)平面内的每个B离子与下一层(111)平面内的3个B离子是最近邻,同样与上一层的(111)平面内的三个Mn离子也是最近邻,而与同一层内的其他等价的4个Mn离子则是次近邻,所以考虑到Mn离子的磁性,平面内元胞取 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ (a 为 SrMnO_3 块材的晶格常数)。计算使用VASP软件包,选用GGA方法处理体系中电子与电子之间的交换关联作用,具体交换关联泛函选择的是PBE。选用缀加平面波(PAW)来处理电子-离子之间的相互作用,把Sr原子的 $4s^2 4p^6 5s^2$,Mn原子的 $3p^6 3d^5 4s^2$,La原子的 $5p^6 5d^1 6s^2$,O原子的 $2s^2 2p^4$ 当做价电子处理。平面波展开的截断能(Energy Cutoff)取为600 eV,每个原子上的自洽场收敛条件设为 1×10^{-6} eV。对Brillouin区的

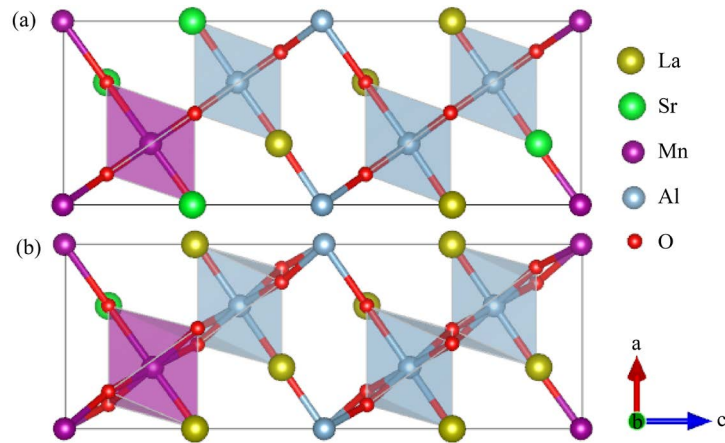


Figure 1. Illustration of two kinds of $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3(111)$ superlattices: (a) p -type, (b) n -type

图 1. 两种 $\text{SrMnO}_3/\text{LaAlO}_3(111)$ 超晶格结构示意图。(a) p 型; (b) n 型

积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案, 以 Γ 点为中心选择 k 点网格为 $12 \times 12 \times 8$ [10]。考虑到过渡元素 Mn 上电子的关联效应, 我们选取 Mn 元素的在位能参数 $U = 4 \text{ eV}$, 计算所用的晶格常数取实验值 $a = 3.85 \text{ \AA}$ [9]。

3. 结果与讨论

对于图 1(a)和图 1(b)所示的两种超晶格, 我们保持总钙钛矿结构单元数不变, 逐渐增加 SrMnO_3 成分所占比例, 分别用 p - M 和 n - M 来标记我们所用的各种超晶格结构, 其中 p 和 n 是代表超晶格界面类型, M 是 Mn 层数。以 p -2 和 n -2 为例, 图 1(a)和图 1(b)分别给出两种超晶格结构示意图。改变 M 数值, 我们就可以详细讨论量子受限机制的影响, 以及体系电子性质和磁性随 Mn 层厚度的依赖关系。考虑到电荷转移会引起轨道填充的变化, 从而可能会引起氧八面体的畸变, 我们用 $R\bar{3}c$ 结构作为初始晶格结构进行弛豫。根据 Glazer 定义, $R\bar{3}c$ 结构下的氧八面体畸变类型为 $a^-a^-a^-$, 对比图 1(a)和图 1(b)可以清晰地看出这种畸变。

3.1. p 型超晶格中的空穴转移

我们先来讨论 p 型 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3(111)$ 超晶格。表 1 给出对应各 p - M 型超晶格的总能量和 Mn 离子磁矩, 其中 $\Delta E = E_{FM} - E_{G-AFM}$, 即铁磁态能量与 G 类反铁磁态能量之差。对于 p -1 而言, 因为超晶格中只有一个 Mn 离子, 所以 ΔE 记为 0。从表 1 可见, 所有 p 型组合下 Mn 离子之间的基态磁构型仍然保持了 SrMnO_3 块材的 G 类反铁磁序, 也就是 Mn 离子无论在 ab 平面内, 还是沿 c 轴方向与其最近邻都是反铁磁耦合。在这些 p 型超晶格中, 体态中空 e_g 轨道依然没有被占据。图 2 给出所计算的四种 p - M 超晶格每个原子面上的总态密度图。图 3 给出 p -2 超晶格的能带结构图, 虚线代表费米能级所在位置, 上半栏代表 spin-up, 下半栏代表 spin-down, 且用玫红色标识出 Mn 离子的轨道分布。图 4 给出的是 p -2 超晶格的自旋密度图。

与块材 SrMnO_3 和 LaAlO_3 都不同, p 型超晶格是金属性的, 费米面穿过价带顶, 不过从图 2 可以得出, 空穴基本上平均分布在超晶格中 SrO_3 面和 LaO_3 面的氧离子上。这与 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3(001)$ p 型超晶格不同[9], 这是由于(001)和(111)超晶格界面处的极化不连续性差别造成的。 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3(001)$ p 型界面处, LaAlO_3 中 SrMnO_3 则没有极化电场, 所以 LaAlO_3 中的极化电场会使空穴从 LaAlO_3 侧转移到 SrMnO_3 侧, 不过到达 SrMnO_3 侧的空穴不会留在界面上, 而是平均分布在 SrO 面上的氧离子上。而 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3(111)$ p 型界面则不同, 极化电场同时存在于 LaAlO_3 和 SrMnO_3 侧, 只是场强大小有所区别, 所以空穴基

Table 1. Total Energies and Local Magnetic Moment (μ_B/Mn) of p -Type Superlattices for Various Magnetic Orderings
表 1. 各 p 型(111)超晶格不同磁构型的能量差(meV/Mn)和局域磁矩(μ_B)

	$p-1$	$p-2$	$p-3$	$p-4$
$\Delta E (\text{meV/Mn}) = E_{FM} - E_{G-AFM}$	0	28.40	35.54	17.0
$\text{magmon} (\mu_B)$	2.91	2.91	2.91	2.91

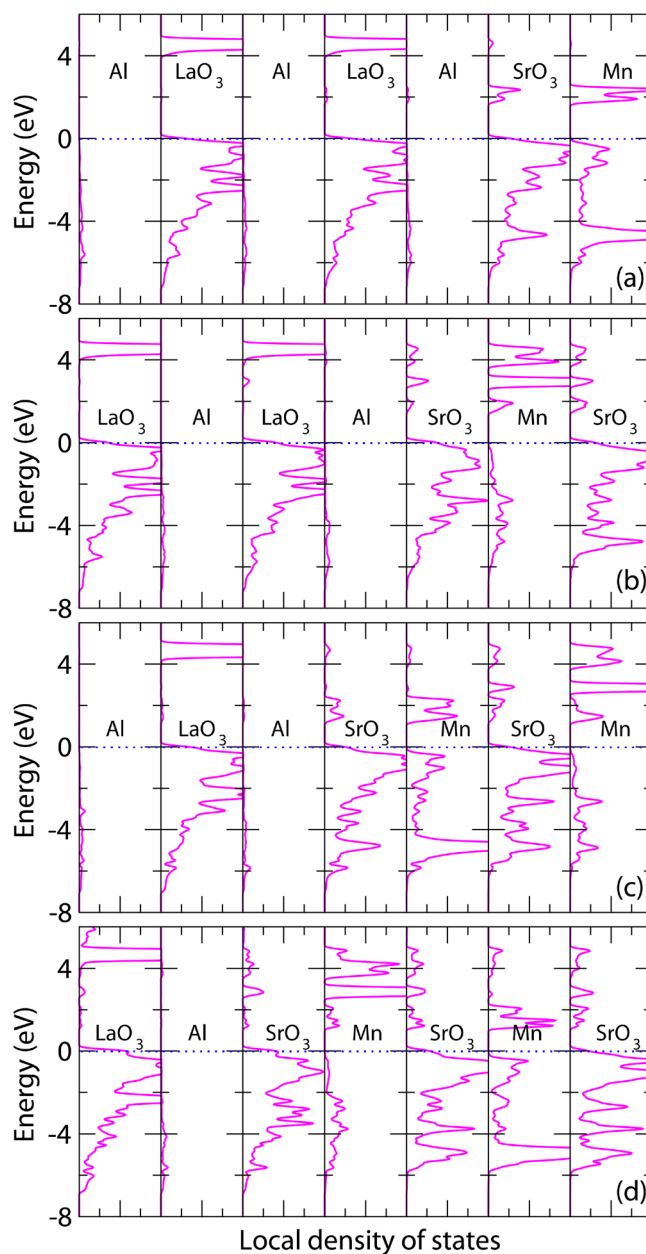


Figure 2. Partial density of states of every atomic planes of four kinds of p -type superlattices. Fermi level is at energy zero (dashed line)

图 2. 四种 p 型(111)超晶格各原子面上总的电子态密度, 费米能级用虚线示意。(a) $p-1$; (b) $p-2$; (c) $p-3$; (d) $p-4$

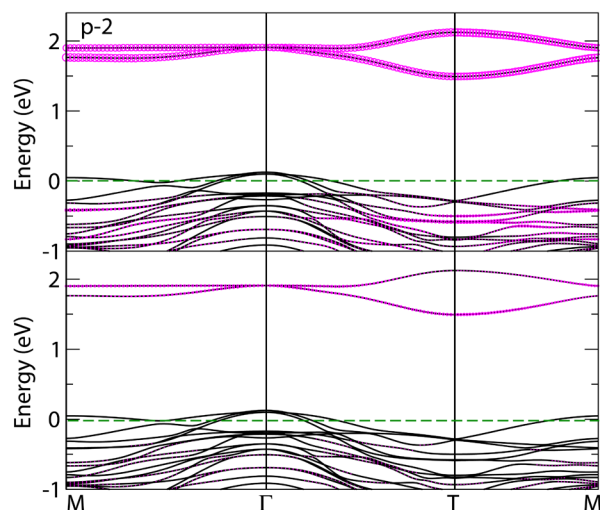


Figure 3. Electronic band structure and Spin density of $p-2$ superlattice

图 3. $p-2$ 超晶格的电子能带图



Figure 4. Of $p-2$ superlattice

图 4. $p-2$ 超晶格的自旋密度图

本上是均匀分布于 SrO_3 面和 LaO_3 面的氧离子上。图 3 的能带图一方面清楚地显示出 Mn 离子上满占据的 t_{2g} 和空的 e_g 轨道，另一方面也展示了该体系的金属特性，且金属性来源于氧离子的 p 轨道。这与图 2 的态密度图是相符的。图 4 是 $p-2$ 超晶格的自旋密度图，图中两种不同颜色分别代表不同自旋方向，可以清晰看出 Mn 离子无 e_g 轨道占据特征，只有 t_{2g} 轨道特征，这进一步验证图 2 和图 3 中 Mn 离子满占据的 t_{2g} 轨道特征。

3.2. n 型超晶格中的电子转移

下面我们来讨论 n 型(111)超晶格界面处的电子结构。表 2 给出对应该类型各超晶格不同磁有序结构的总能量之差和对应 Mn 离子的局域磁矩，其中 $\Delta E = E_{G-AFM} - E_{FM}$ ，即 G 类反铁磁态与铁磁态能量之差。对于 $n-4$ 超晶格我们还计算了其他反铁磁构型，不过能量都相对较高，所以没有在表格中给出。从表 2 可以看出，虽然 SrMnO_3 块材是 G 类反铁磁，各 n 型(111)超晶格界面处均是铁磁序能量最低。图 5 给出以 $n-2$ 超晶格为代表的基态(即铁磁态)能带结构图，图中虚线代表费米能级所在位置。图 6 则为 $n-2$ 超晶格中每个 Mn 离子所有价电子的自旋密度图，该图显示了完全自旋极化的 t_{2g} 态和 e_g 态。与 n 型(001)超晶格结构类似，所有 n 型(111)超晶格均显示半金属性，费米面处的巡游电子态主要来自于完全自旋极化的 Mn 离子。不同的是，(111)超晶格费米面附近出现了比较平坦的能带，我们认为这是六角晶格对称性所决定的，类似的平坦能带也出现在(111) LaNiO_3 体系中[11] [12]。另外，能带图显示 $n-2$ 超晶格的下自旋

Table 2. Total energies and local magnetic moment (μ_B/Mn) of n -type superlattices for various magnetic orderings
表 2. 各 n 型(111)超晶格不同磁构型的能量差(meV/Mn)和局域磁矩(μ_B)

	$\Delta E(\text{meV}/\text{Mn})$	$\text{magmon}(\mu_B)$
$n-2$	276.7	3.46/3.46
$n-3$	183.4	3.22/3.53/3.22
$n-4$	186.4	3.11/3.40/3.40/3.11
$n-5$	113.6	3.07/3.28/3.41/3.28/3.07

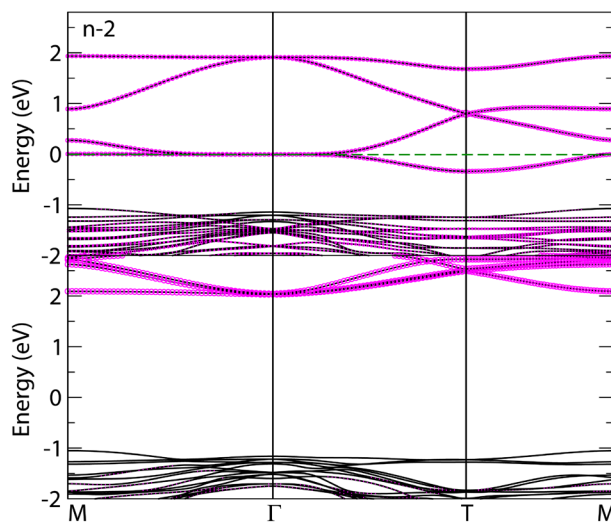


Figure 5. Electronic band structure of $n-2$ superlattice
图 5. $n-2$ 超晶格的电子结构能带图

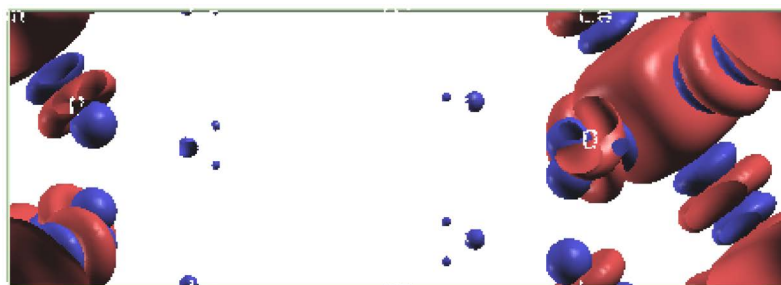


Figure 6. Electronic band structure of $p-2$ superlattice
图 6. $n-2$ 超晶格的电子结构能带图和自旋密度图

带带隙为 3.0 eV 左右, 大于(001)超晶格中数值(约 2.5 eV), 更是远远大于传统掺杂 SrMnO_3 块材的对应值大很多, 比如, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 块材对应带隙只有 1 eV [13] [14] [15]。

为了进一步探讨半金属铁磁性的来源, 我们在图 7 中给出所计算的四种 n 型(111)超晶格各原子上总的电子态密度, 其中虚线对应费米能级所在位置。在 SrMnO_3 块材中, Mn 离子是+4 价, 含 3 个 3d 电子, 所以 t_{2g} 轨道是满占据的, e_g 轨道是空的。而从图 7 中的电子态密度很明显可以看出, 此时所有 Mn 离子的 e_g 轨道都被部分占据。这些被占据的 e_g 电子态说明在 n 型(LaO_3)³⁻/Mn⁴⁺界面上也出现了电荷转移。从表 2 中的磁矩数值可以看出, 转移过来的电荷并不是均匀分布在每个 Mn 离子上, 这点与 n 型(001)界面不同[9]。另外, 从表 2 还可以看出, 随着 SrMnO_3 层数增加, Mn 的局域磁矩逐渐减小, 但是 SrMnO_3

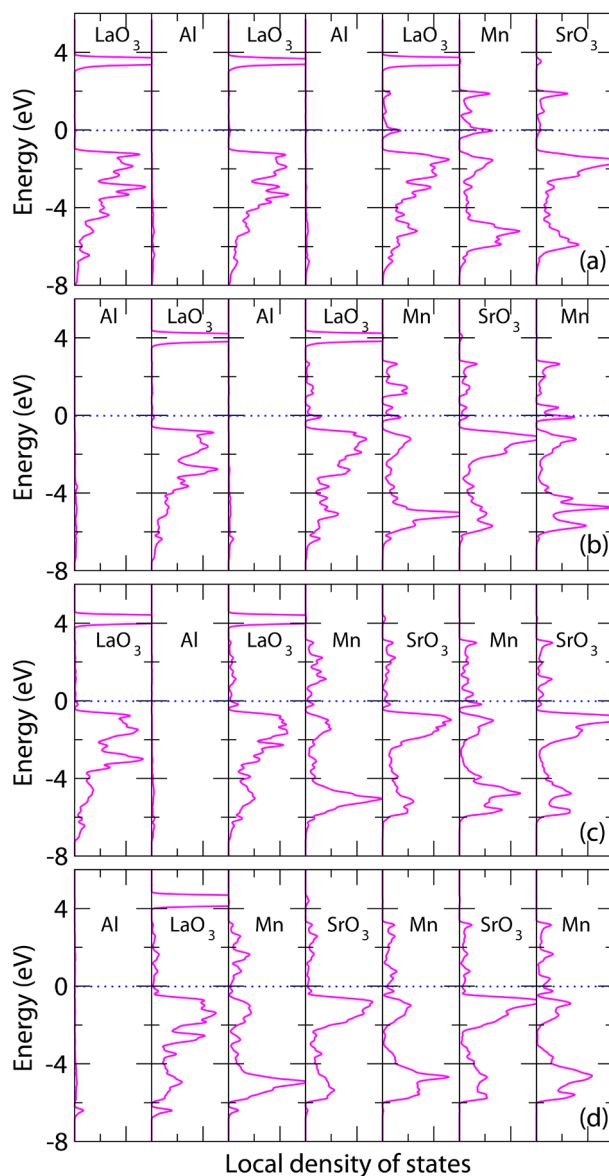


Figure 7. Partial density of states of every atomic planes of four kinds of n -type superlattices. Fermi level is at energy zero (dashed line)

图 7. 四种 n 型(111)超晶格各原子面上总的电子态密度，费米能级用虚线示意。(a) n -2; (b) n -3; (c) n -4; (d) n -5

层数固定的超晶格来说，每个 Mn 离子的磁矩之和基本保持不变，均为 1 左右，这就说明转移过来的电子数是固定的常数。该 n 型 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ (111)超晶格中所发现的二维电子气，与相同体系(001)超晶格中所发现的二维电子气类似[9]，都是巡游的 e_g 电子与局域的 t_{2g} 电子共存，这样也就自然地遵从 Zener 双交换机制[16] [17]，所以出现了半金属铁磁性。

4. 总结

本文利用第一性原理计算预测了 p 型 $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ (111)超晶格中出现的均匀分布在 SrO_3 面和 LaO_3 面上氧离子格点位置上的空穴，于是像体材料中那样产生 G 类反铁磁序，且氧八面体基本上没有畸变。

同时由于空穴的掺入, 此类超晶格是金属性的。而对 n 型超晶格而言, 电子从 LaAlO_3 侧转移到 SrMnO_3 中, 并不均匀地分布在 Mn 离子上, 占据 Mn 的 e_g 轨道, 使得 Mn 离子之间通过双交换耦合, 形成该体系中的半金属铁磁性。增加 SrMnO_3 层数, 每个 Mn 离子的磁矩之和基本保持不变, 说明转移过来的电子数是个常数。在这些结果基础之上, 我们的下一步工作就是研究氧空位等内禀因素对该体系电磁性质的影响, 进一步探索这类体系在自旋电子学上的应用前景。

基金项目

江苏省科技厅资助项目(项目编号 BK20140278)。

参考文献 (References)

- [1] Ohtomo, A., *et al.* (2004) A High-Mobility Electron Gas at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterointerface. *Nature*, **427**, 423. <https://doi.org/10.1038/nature02308>
- [2] Mannhart, J. and Schlom, D.G. (2010) Oxide Interfaces—An Opportunity for Electronics. *Science*, **313**, 1942-1945.
- [3] Narayanapillai, K., *et al.* (2017) Interfacial Rashba Magnetoresistance of the Two-Dimensional Electron Gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface. *Physics Review*, **96**, Artical ID: 064401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.064401>
- [4] Diogo, C.V., *et al.* (2017) Tuning Up or Down the Critical Thickness in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ through *In Situ* Deposition of Metal Overlayers. *Advanced Materials*, **29**, Artical ID: 1700486.
- [5] Nakagawa, N., *et al.* (2006) Why Some Interfaces Cannot Be Sharp. *Nature Materials*, **5**, 204. <https://doi.org/10.1038/nmat1569>
- [6] Bell, C., *et al.* (2009) Thickness Dependence of the Mobility at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface. *Applied Physics Letters*, **94**, 423. <https://doi.org/10.1063/1.3149695>
- [7] Thiel, S., *et al.* (2006) Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures. *Science*, **313**, 1942-1945. <https://doi.org/10.1126/science.1131091>
- [8] Herranz, G., *et al.* (2012) High Mobility Conduction at (110) and (111) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface. *Scientific Report*, **2**, 758. <https://doi.org/10.1038/srep00758>
- [9] Fang, H., *et al.* (2012) Half-Metallic Ferromagnetism via the Interface Electronic Reconstruction in $\text{LaAlO}_3/\text{SrMnO}_3$ Nanosheet Superlattices. *ACS Nano*, **6**, 8552. <https://doi.org/10.1021/nn303943t>
- [10] Blöchl, P.E., *et al.* (1994) Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, **49**, 16223. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
- [11] Yang, K.Y., *et al.* (2011) Possible Interaction-Driven Topological Phases in (111) Bilayers of LaNiO_3 . *Physical Review B*, **84**, 201104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.201104>
- [12] Rüegg, A., *et al.* (2012) Electronic Structure of $(\text{LaNiO}_3)_2/(\text{LaAlO}_3)_N$ Heterostructures Grown along [111]. *Physical Review B*, **85**, 245131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245131>
- [13] Salamon, M.B., *et al.* (2001) The physics of Manganites: Structure and Transport. *Reviews of Modern Physics*, **73**, 585. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.583>.
- [14] Dagotto, E., *et al.* (2001) Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation. *Physics Reports*, **344**, 1-153. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00121-6](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00121-6)
- [15] Tokura, Y., *et al.* (2006) Critical Features of Colossal Magnetoresistive Manganites. *Reports on Progress in Physics*, **69**, 797. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/3/R06>
- [16] Zener, C.I., *et al.* (1951) Interaction between the D-Shell in the Transition Metals. *Physical Review*, **82**, 403. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- [17] Fang, H., *et al.* (2011) Magnetic Reconstruction at Oxygen-Deficient SrMnO_3 (001) Surface: A First-principle Investigation. *Applied Physics Letters*, **99**, 257.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org