

УДК 537.226

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$

© 2023 г. И. И. Гумарова^{1, 2, *}, Р. Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Институт физики, Казань, Россия

*E-mail: iiriyanzina@kpfu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Для гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ исследовано влияние присутствия кислородных вакансий, расположенных в разных слоях гетероструктуры, на структурные, электронные и магнитные свойства с помощью расчетов из первых принципов. Было получено, что присутствие вакансий в любом слое гетероструктуры индуцирует возникновение интерфейсной проводимости, сосредоточенной в рамках атомарного слоя.

DOI: 10.31857/S0367676522700983, EDN: NOYGAF

Открытие двумерного электронного газа (2ДЭГ) в 2004 г. Отомо и Хвангом [1] дало толчок новому направлению в физике конденсированного состояния, когда появилась возможность совмещать в одном материале несовместимые свойства, например сверхпроводимость [2–4] и магнетизм [5] на границе раздела $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO). Большинство гетероструктур из предыдущих работ по 2ДЭГ на границах оксидов содержали титанат стронция SrTiO_3 в качестве подложки, в котором межфазный магнетизм очень слаб из-за немагнитной природы исходного материала. Было также показано, что магнетизм в таких системах возникает благодаря дефектам [6–11]. Например, максимальный магнитный момент, создаваемый кислородной вакансией, расположенной на границе LAO/STO, составляет $0.2 \mu_B$ на атом Ti, находящийся по соседству с дефектом [12].

Несмотря на большой интерес к гетероструктурам за последние два десятилетия и огромное количество исследований, эта область по-прежнему увлекательна и привлекает внимание открытием все новых явлений [13–15]. Очевидно, что для усиления межфазного магнетизма необходимо использовать магнитные изоляторы в составе гетероструктур для создания спин-поляризованного 2ДЭГ. Еще более перспективным здесь является манипулирование ее проводящим состоянием с помощью электрического поля с использованием сегнетоэлектрических материалов

[13–15], а также реализация обратного магнито-электрического эффекта, когда намагниченность можно изменить электрическим полем [16].

Совсем недавно спин-зависимый эффект переключения был продемонстрирован на системе на основе перовскитов $\text{YTiO}_3/\text{PbTiO}_3$, где было предложено использовать антиферромагнетик в качестве источника магнетизма и сегнетоэлектрик для манипулирования межфазными состояниями [16]. Использование материала антиферромагнетика типа А было поддержано тем фактом, что как эффект поля, так и антиферромагнитный порядок типа А зависят от слоя, а ферромагнитный порядок типа А лучше сочетался бы с эффектом поля [16].

В качестве модельной системы была исследована гетероструктура $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (LMO/BTO) вдоль направления [001]. На основе расчетов теории функционала плотности (DFT) изучено влияние кислородных вакансий, расположенных в разных слоях гетероструктуры, на электронные и магнитные свойства.

Расчеты *ab initio* были основаны на теории функционала плотности (DFT) [17, 18]. Обменные и корреляционные эффекты учитывались с помощью приближения обобщенного градиента (GGA-PBE) [19]. Уравнения Кона–Шама были решены с помощью базиса плоских волн (PAW) [20], реализованного в программе Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [21–23], являющейся частью программного пакета Medea® Materials

Design [24]. Ограничение по энергии было выбрано равным 400 эВ, остаточные силы — 0.05 эВ/Å , сходимость по энергии — 10^{-5} эВ . Зона Бриллюэна была разделена с помощью сетки $5 \times 5 \times 1$.

Расчеты были произведены с поправкой $+U$ на состояния Mn 3*d*, Ti 3*d* и La 4*f*, которая позволяет улучшить описание электронных свойств LaMnO_3 и BaTiO_3 в объемных и сложных конфигурациях, давая правильное расщепление 3*d*-состояний Mn и Ti, а также несмещение 4*f*-состояний La [25]. Был использован упрощенный подход Дударева [26]: были использованы значения U , равные 4 эВ для состояний Mn [27], 2 эВ — для Ti и 8 эВ — для состояний La [25].

Модель гетероструктуры состояла из центральной области LaMnO_3 , состоящей из 11-атомарных слоев с интерфейсными слоями LaO с обеих сторон, и тремя атомарными слоями BaTiO_3 с интерфейсными TiO_2 и поверхностными BaO также с обеих сторон (для гетероинтерфейсов с другими контактными слоями не были получены стабильные конфигурации, что согласуется с результатами, полученными в [28]). Наконец, чтобы избежать взаимодействия гетероструктур с их периодическими изображениями, в соответствии с предыдущими работами [26, 29], была добавлена область вакуума шириной $\approx 20 \text{ Å}$. Параметры решетки $a = 5.709 \text{ Å}$ и $b = 5.675 \text{ Å}$ были взяты равными расчетным значениям объемного LaMnO_3 и сохранялись для всех последующих расчетов, моделируя тем самым стабильность подложки, при этом все атомные положения всех атомов были полностью оптимизированы.

После того, как выбранные параметров расчетов были апробированы на моделях объемных BaTiO_3 и LaMnO_3 , были построены гетероструктуры BaTiO_3 и LaMnO_3 , содержащие кислородные вакансии в разных слоях. При этом концентрация вакансий была очень высокой, а именно половина атомов кислорода была удалена из атомарного слоя. Вид результирующей ячейки, использованной для расчетов, с кислородными вакансиями в поверхностном слое представлен на рис. 1*a*. Эта ситуация приводит к тому, что поверхностный слой BaO приобретает заряд и становится слоем Ba_2O с формальным зарядом +2 и заполнению самой нижней части зоны проводимости, состоящей из уровней Ti и Mn 3*d*. Это можно видеть на рис. 1*b* и 1*в*, где представлены спектры плотности состояний для гетероструктуры LMO/ВТО, содержащей три слоя ВТО (6 атомарных слоев, с кислородной вакансией и без нее, соответственно). Чистая гетероструктура является полупроводником с шириной запрещенной зоны, равной $\approx 0.18 \text{ эВ}$ (рис. 1*в*), а гетероструктура с кислородной вакансией на поверхности — проводником. Аналогичные спектры были получены для гетероструктур с кислородными вакан-

сиями, находящимися в других атомарных слоях сегнетоэлектрика, и качественно все они имеют одинаковые характеристики, потому в статье не приводятся.

Для выяснения характера распределения проводимости по гетероструктуре были рассчитаны спектры плотности состояний с разрешением по слоям (рис. 2) для чистой гетероструктуры (*a*), с вакансией в поверхностном слое BaO (*б*) и в интерфейсном слое MnO_2 (*в*). Для второй гетероструктуры с вакансией на поверхности можно видеть, что вклад в проводимость присутствует от атомов Ti, находящихся в поверхностном слое ВТО, и далее происходит уменьшение плотности состояний на уровне Ферми по мере приближения к интерфейсу. Поскольку на поверхности создается положительный заряд $(\text{BaO})^{2+}$ вследствие присутствия вакансий, возникновение проводящего состояния на поверхности неудивительно. Присутствие нескомпенсированного заряда на поверхности приводит к возникновению электрического поля, направленного к поверхности гетероструктуры. Это также можно видеть на послойном спектре плотности состояний, а именно постепенный сдвиг низа зоны проводимости вниз по энергии по мере движения от интерфейса к поверхности. Наконец, поскольку возникшее электростатическое поле приводит к электронной перестройке в сегнетоэлектрике, очевидно ожидать того же в LMO. На послойном спектре видно, что произошел сдвиг вниз по энергии состояний Mn и O в LMO до пересечения с уровнем Ферми для интерфейсного слоя. При этом второй слой LMO вклада в проводимость не дает, что говорит о том, что носители зарядов сосредоточены в рамках одного атомарного слоя. В третьем от интерфейса слое в LMO также присутствует вклад, ниже интерфейсного. Схожий характер распределения проводимости в случае присутствия вакансий на интерфейсе, как видно на рис. 2*в*. Запрещенная зона в интерфейсном слое полностью закрыта.

Наконец, были рассчитаны энергии дефектообразования для кислородных вакансий, расположенных в разных слоях гетероструктуры. Энергии образования дефектов рассчитывались по методу, предложенному Жонгом [30]. В частности, энергия образования кислородной вакансии E_{form} определяется как: $E_{\text{form}} = (E_{\text{total}} - (E_{\text{bare}} - n\mu_0(T, p))) / n$, где n — количество вакансий на элементарную ячейку. E_{bare} и E_{total} — полная энергия чистой и с кислородной вакансией соответственно. Наконец, $\mu_0(T, p)$ обозначает химический потенциал кислорода, зависящий от температуры и парциального давления кислорода. Было использовано соотношение $\mu_0(T, p) = \frac{1}{2} E_{\text{O}_2}$, где E_{O_2} — полная энергия свободной изолированной молекулы

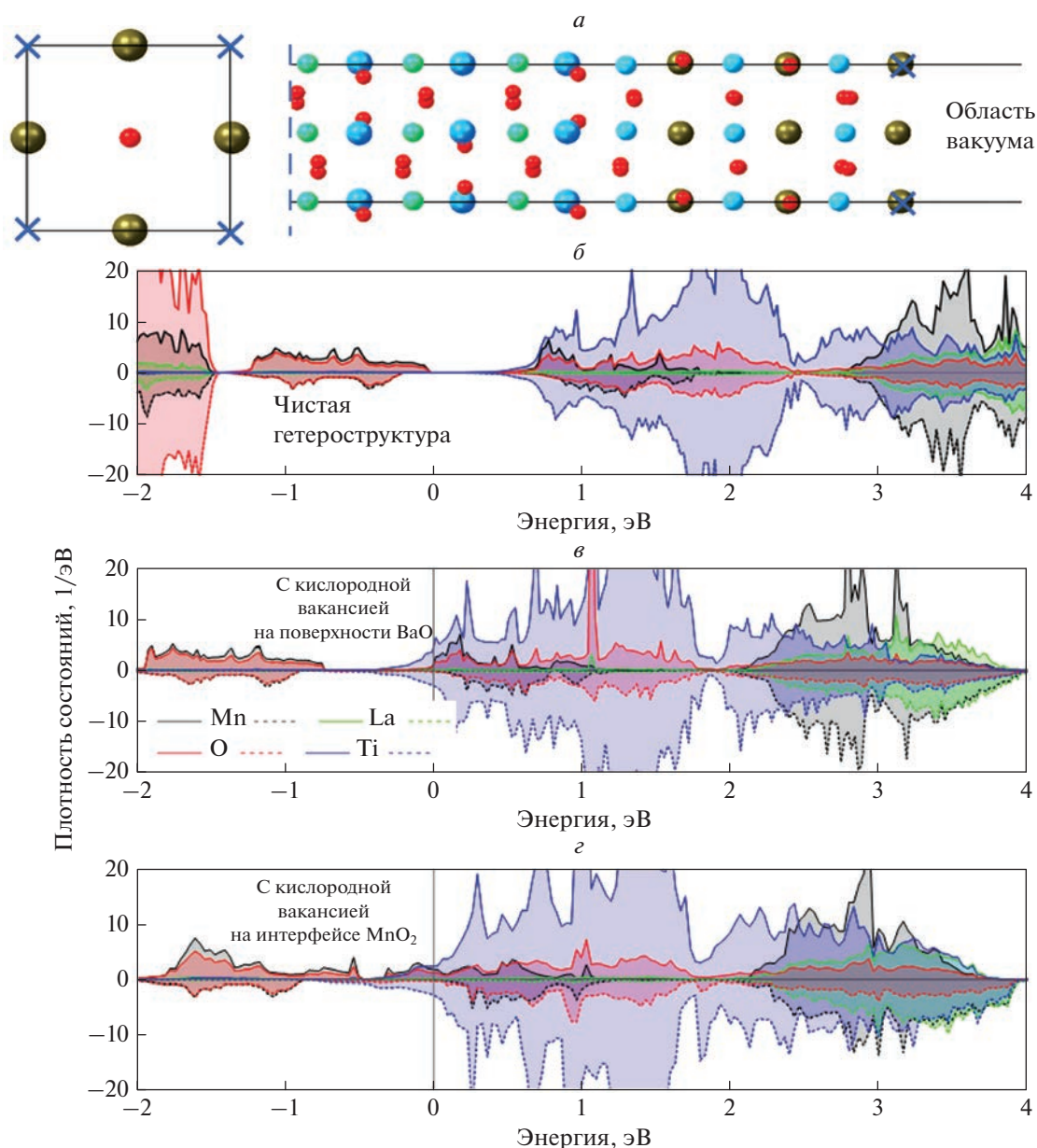


Рис. 1. Вид сверху и вид сбоку на ячейку гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$, содержащую три слоя BaTiO_3 (6 атомарных слоев с каждой стороны) и кислородные вакансии в поверхностном слое (а). Изображена половина ячейки, в то время как вторая половина представляет собой зеркальную копию относительно пунктирной линии. Область вакуума, не изображенная на рисунке, оставляла ≈ 20 Å. Крестиками показано расположение кислородной вакансии. Спектр плотности состояний, разрешенный по атомам и по спинам, для гетероструктуры $3\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ с кислородной вакансией на поверхности BaO (б). Спектр плотности состояний, разрешенный по атомам и по спинам, для чистой гетероструктуры $3\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ (в). Спектр плотности состояний, разрешенный по атомам и по спинам, для гетероструктуры $3\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ с кислородной вакансией на интерфейсе MnO_2 (г).

кислорода при $T = 0$ К, полученная при спин-поляризованном расчете. Такой подход позволяет получить информацию об относительной стабильности дефектов, расположенных в разных слоях гетероструктуры.

Так, как показано на рис. 3а, вакансии наиболее вероятны в слоях BaO с равной вероятностью во всех подслоях. При этом присутствие вакансии

в любом слое приводит к возникновению проводящих состояний. Кроме того, наименьшая энергия образования была получена для вакансии в интерфейсном слое MnO_2 . В то же время распределение магнитного момента существенно не меняется в зависимости от положения вакансии и в целом ниже, чем для чистой гетероструктуры, что изображено на рис. 3б.

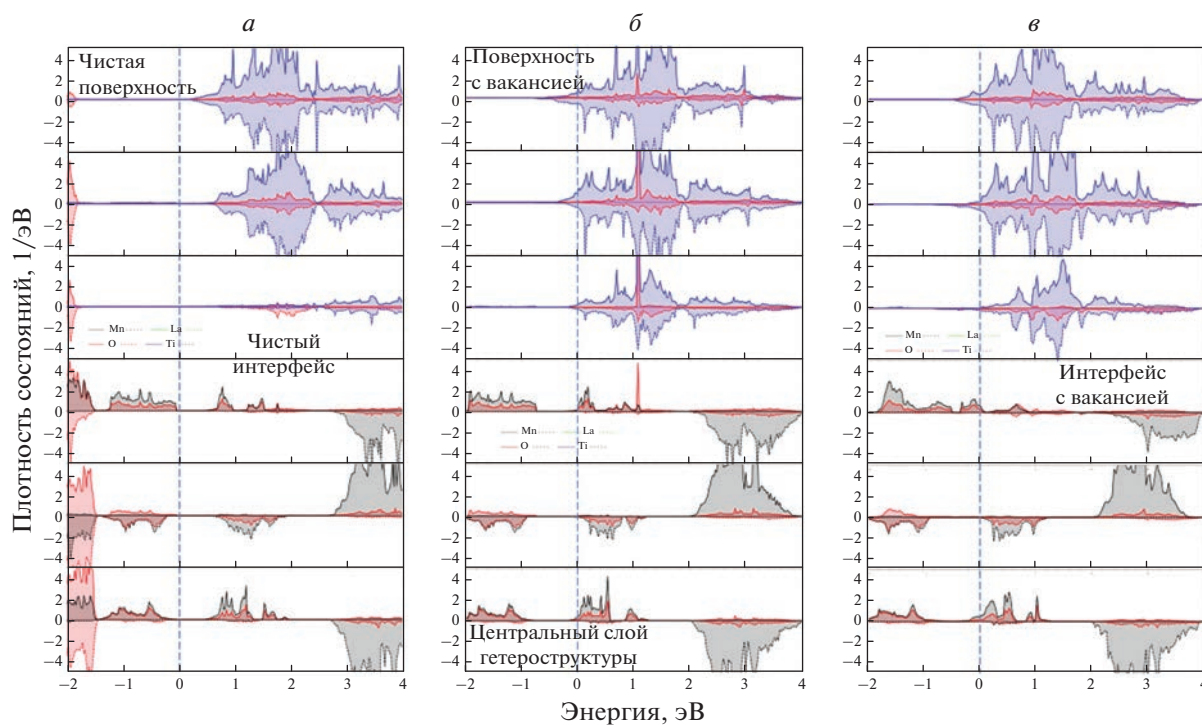


Рис. 2. Послойный спектр плотности состояний для чистой $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ гетероструктуры (а), структуры с кислородной вакансией на поверхности (б) и на интерфейсе (в).

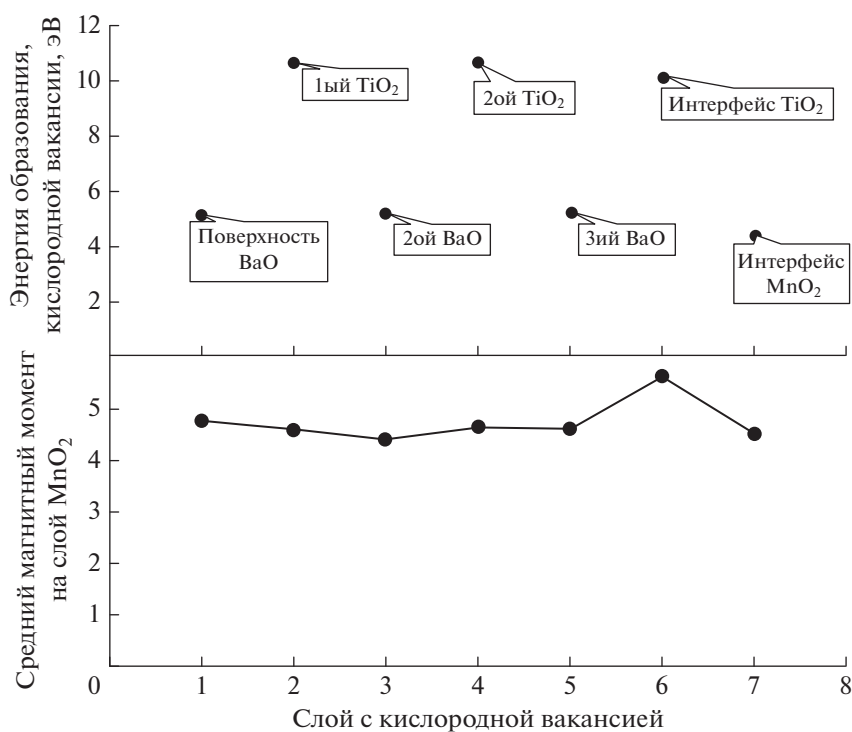


Рис. 3. Энергии образования кислородных вакансий (а) и средний магнитный момент, приходящийся на слой MnO_2 (б), в гетероструктуре $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ с тремя слоями BaTiO_3 в зависимости от положения дефектов в гетероструктуре. Первый слой соответствует поверхностному слою, дальнейшие слои соответствуют чередованию атомарных слоев BaO и TiO_2 .

В результате выполненного исследования было продемонстрировано, что кислородные вакансии в гетероструктуре ЛМО/ВТО индуцируют переход в проводящее состояние. Возникновение проводимости вызвано электронной перестройкой, происходящей в гетероструктуре, в результате которой уровни Mn и O в слое ЛМО и уровни Ti в слое ВТО пересекают уровень Ферми. Также, было показано, что присутствие вакансий в слое сегнетоэлектрика не влияет на величину магнитных моментов на атомах Mn, вакансии в интерфейсном слое увеличивает намагниченность на $\approx 1 \mu_B$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00179). Вычислительные ресурсы предоставила Лаборатория компьютерного дизайна новых материалов Казанского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtomo A., Hwang H.Y. // Nature. 2004. V. 427. P. 423.
2. Reyren N., Thiel S., Caviglia A.D. et al. // Science. 2007. V. 317. P. 1196.
3. Bert J.A., Kalisky B., Bell C. et al. // Nature Phys. 2011. V. 7. P. 767.
4. Li L., Richter C., Mannhart J., Ashoori R.C. // Nature Phys. 2011. V. 7. P. 762.
5. Brinkman A., Huijben M., Van Zalk M. et al. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 493.
6. Pavlenko N., Kopp T., Tsymbal E.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. No. 6. Art. No. 064431.
7. Pavlenko N., Kopp T., Tsymbal E.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 020407.
8. Pavlenko N., Kopp T., Mannhart J. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 201104.
9. Lechermann F., Boehnke L., Grieger D., Piefke C. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Art. No. 085125.
10. Park J., Cho B.G., Kim K.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. Art. No. 017401.
11. Salluzzo M., Gariglio S., Stornaiuolo D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. Art. No. 087204.
12. Piyanzina I.I., Eyert V., Lysogorskiy Y.V. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2019. V. 31. Art. No. 295601.
13. Fredrickson K.D., Demkov A.A. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. Art. No. 115126.
14. Niranjana M.K., Wang Y., Jaswal S.S., Tsymbal E.Y. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. No. 016804.
15. Liu X., Tsymbal E.Y., Rabe K.M. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. Art. No. 094107.
16. Weng Y., Niu W., Huang X. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. Art. No. 214101.
17. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. Art. No. B864.
18. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. Art. No. A1133.
19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. Art. No. 3865.
20. Blöchl P.E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. Art. No. 17953.
21. Kresse G., Furthmüller J. // Comp. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
22. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Art. No. 11169.
23. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
24. Medea version 3.4. San Diego: Materials Design Inc., 2012.
25. Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. No. 3. P. 1505.
26. Piyanzina I.I., Kopp T., Lysogorskiy Y.V. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2017. V. 29. Art. No. 095501.
27. Wang L., Maxisch T., Ceder G. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. Art. No. 195107.
28. Ciucivara A., Sahu B., Kleinman L. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. Art. No. 092407.
29. Cossu F., Schwingenschlugl U., Eyert V. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 045119.
30. Zhang S.B., Northrup J.E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 2339.

Effect of oxygen vacancies on the electronic properties of the $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ heterostructure

I. I. Gumarova^{a, b, *}, R. F. Mamin^a

^a Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Science, Kazan, 420029 Russia

^b Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: iipiyanzina@kpfu.ru

For the $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ heterostructure, the influence of the presence of oxygen vacancies located in different layers of the heterostructure on the structural, electronic, and magnetic properties was studied using *ab initio* calculations. It was found that the presence of vacancies in any layer of the heterostructure induces the appearance of interface conductivity concentrated within the atomic layer.