

铁电 PbTiO_3 中的多铁性 Aurivillius 型界面的第一性原理研究*

钱涛¹⁾²⁾ 徐涛^{2)†}

1) (宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2025 年 3 月 28 日收到; 2025 年 4 月 4 日收到修改稿)

多铁性材料因铁电序和磁序之间的交叉耦合机制所衍生的新奇量子效应(如磁电耦合、拓扑电畴等)而备受关注。然而, 受限于铁电性源于 d^0 电子构型而铁磁性依赖于 d^n 电子填充的微观机制互斥性, 具有磁电耦合特性的本征多铁性材料仍然有限。本研究基于第一性原理密度泛函理论计算, 提出通过构建 Aurivillius 型界面层来调控 PbTiO_3 钙钛矿的电子结构, 成功诱导出界面局域磁矩。计算结果表明, 该界面层在保持强电极化(高达 $116.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)的同时, 通过界面极化电荷调制界面处氧原子的电子占据态从而诱导出界面磁性, 实现了 PbTiO_3 的磁性与极性之间的耦合。值得注意的是, 这种磁电耦合的多铁态呈现出显著的界面局域特征, 随着层数的增加, 局域磁矩迅速衰减。我们的研究提出了一种设计多铁性层并分析了可通过改变极化方向调控磁矩的新机制, 为实现具有磁电耦合的多铁性材料器件提供了新范式。

关键词: 第一性原理, 多铁, 界面, PbTiO_3

PACS: 63.20.dh, 77.55.Nv, 67.30.hp

DOI: [10.7498/aps.74.20250406](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250406)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250406](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250406)

1 引言

多铁性材料因其铁磁序、铁电序和铁弹序之间的交叉耦合机制及其复杂的多场耦合效应, 已成为凝聚态物理与材料科学的研究前沿^[1-3]。这些多铁序参量的非线性耦合不仅衍生出磁电耦合、电场诱导的多铁相等新奇量子物理现象, 还在磁电传感器^[4]、非易失性多态存储器^[5]和多功能光子器件^[6]等领域先进应用中展现出巨大潜力。尽管研究人员已经投入了大量精力来制备多铁性材料^[7,8], 包括单相材料、集成铁电相和铁磁相的多相复合材料^[9,10], 然而, 由于铁电性通常依赖于 d^0 电子构型(如空 d 轨道以利于非中心对称畸变), 而铁磁性则源于部分

填充的 d^n 轨道所导致的自旋极化, 两者在微观机制上存在一定的相互排斥性, 因此在单相中实现铁电性与铁磁性的共存具有一定挑战性^[11]。设计新型多铁性材料的一种潜在策略是利用成熟的铁电体(如 PbTiO_3)并引入额外的磁性功能来实现^[12,13]。与此同时, 随着电子器件向小型化和高密度集成化方向持续发展, 实现纳米级尺度多铁性材料的构筑已成为当前材料科学领域亟待解决的重要课题之一^[14,15]。通过点缺陷或线缺陷引入的非化学计量比策略, 因其能够有效打破空间平移对称性, 而在本征非磁性铁电体中诱导出局域磁矩, 从而为在非铁磁性铁电材料中激发磁性提供了一种全新的途径^[16,17]。在我们先前的工作中, 通过将缺陷工程的策略引入铁电 PbTiO_3 材料中, 成功实现了零维和一维多铁

* 宁波市自然科学基金(批准号: 2022J295)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: xutao6313@shu.edu.cn

性结构的构筑^[18,19]. 在此基础上, 在简单铁电体中开发多铁性功能被认为是一种具有高度可行性的策略. 而在多种缺陷调控手段中, 平面缺陷工程因其在调控铁电性与磁性耦合方面的独特优势, 为实现多铁性提供了一种极具前景的途径.

近年来, 随着外延生长技术(如分子束外延、脉冲激光沉积)取得突破性进展, 研究者已能够原子层级精确构筑具有多样化组成层与成分突变异质界面的钙钛矿氧化物. 这些层状体系涵盖了多种结构类型, 包括异质结构、Ruddlesden-Popper 相^[20]、Aurivillius 相和 Dion-Jacobson 相^[21,22]等, 为调控多铁性、自旋、电荷及轨道自由度提供了丰富的平台. 通过在这些层状氧化物中加入额外的结构单元或原子层, 不仅进一步增强了钙钛矿本体的功能性, 还为新奇物理现象和新颖界面状态的涌现提供了丰富的物理平台. 借助界面化学键重构、应变耦合^[23]以及电荷转移等多种协同效应, 这些层状体系展现出了一系列超越体相材料的独特性质, 包括界面超导、巨磁阻效应和超快离子运输行为等, 展现出在下一代纳米电子氧化物器件开发中的广阔前景^[24–26]. 这些层状氧化物的分层模式也具有高度的结构灵活性, 可通过表面切割、调整钙钛矿结构层的厚度以及组分设计等手段, 实现对物理性质的精细调控, 从而为探索多样性物理现象开辟了新的研究维度. 其中, Aurivillius 型层状铁电体氧化物自 1949 年由 Bengt Aurivillius^[27]首次报道以来, 因其具备单相结构和本征室温多铁性的潜在优势而成为研究热点^[28–30]. 在 20 世纪 90 年代, 具有 $n = 2$ 层状结构的 Aurivillius 化合物 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 因其优异的抗疲劳特性、低漏电流密度等优势而被 Ramtron 商业化应用于铁电随机存取存储器(FeRAM). 近年来, 随着新物理特性的发现和制备技术的进步, Aurivillius 铁电体逐渐受到了越来越多的关注^[31,32]. 在此背景下, 基于 Aurivillius 界面处的不完全原子配位导致的局域对称性破缺与界面电荷重分布引发的轨道重构, 可类比于具有化学键极性不连续特征的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 体系, 通过界面悬挂键诱导的局域极化调控氧空位缺陷态, 进而实现界面磁矩的局域化与铁电极化的耦合^[33].

本研究探索了 PbTiO_3 中的 Aurivillius 型界面, 并通过第一性原理计算提出了一种实现多铁性材料的新方法. 在 Aurivillius 型结构中, 由于界面

处局域电荷不平衡, 可在界面附近形成出高密度晶胞尺度的空穴气体, 这些受限的局域空穴进一步诱导出高度局域化的自旋磁矩, 从而在界面区域产生磁性, 并与宿主材料的铁电性共存并发生形成耦合. 这种层状氧化物界面的构筑策略, 为在本征非磁性氧化物体系中实现多铁性提供了一种极具前景的研究途径, 为设计新型功能材料开辟了新的方向.

2 计算方法与理论模型

使用 Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) 程序代码^[34,35]执行第一性原理密度泛函理论计算. 在这些计算模拟中, Pb 的 5d, 6s 和 6p 电子和 Ti 的 3s, 3p, 3d 和 4s 电子, 以及 O 的 2s 和 2p 电子被处理为价态电子. 采用投影缀加平面波方法(PAW)来准确描述电子与离子的相互作用^[35], 电子波函数在平面波中展开的截止能量设置为 500 eV. 所有计算均考虑了自旋轨道耦合效应, 以纳入相对论效应的影响, 这对 Pb 等重元素尤为重要. 交换关联泛函采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)^[36,37] 杂化泛函, 其中包括 25% 的 Hartree-Fock 精确交换和 75% 的与广义梯度近似(GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 交换. HSE06 杂化泛函能更准确地描述宽带隙氧化物(如 PbTiO_3)的原子结构和电子特性. 相比之下, 采用局部密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论通常无法准确描述电子结构和磁性特性, 这主要是由于过量电子或空穴的离域化计算不准确, 导致预测的材料行为出现显著偏差^[38]. 布里渊区(BZ)上的积分通过 $6 \times 6 \times 1$ Monkhorst-Pack 网格近似采样, 并利用共轭梯度法对原子位置进行充分弛豫, 直到作用在每个原子上的 Hellmann-Feynman 力减小到小于 0.01 eV/Å.

PbTiO_3 是一种典型的钙钛矿型铁电氧化物, 具有四方结构. 在室温下表现为四方晶格的 $P4/mnm$ 空间群, 具有沿平面外方向的自发极化. 图 1(a)展示了 PbTiO_3 块体的单胞的结构侧视图. 由于不同泛函的精度不同, 纯 PBE 泛函计算 PbTiO_3 的晶格常数时会导致超四方问题^[39], 即计算得到的晶格常数 c/a 比值明显大于实验值, 导致结构畸变被夸大. 而 PBEsol 可以准确计算, 因此采用 PBEsol 对 PbTiO_3 弛豫, 优化后的晶格参数为 $a_0 = b_0 = 3.87$ Å 和 $c_0 = 4.15$ Å, 与前人的计算结果接近^[40,41].

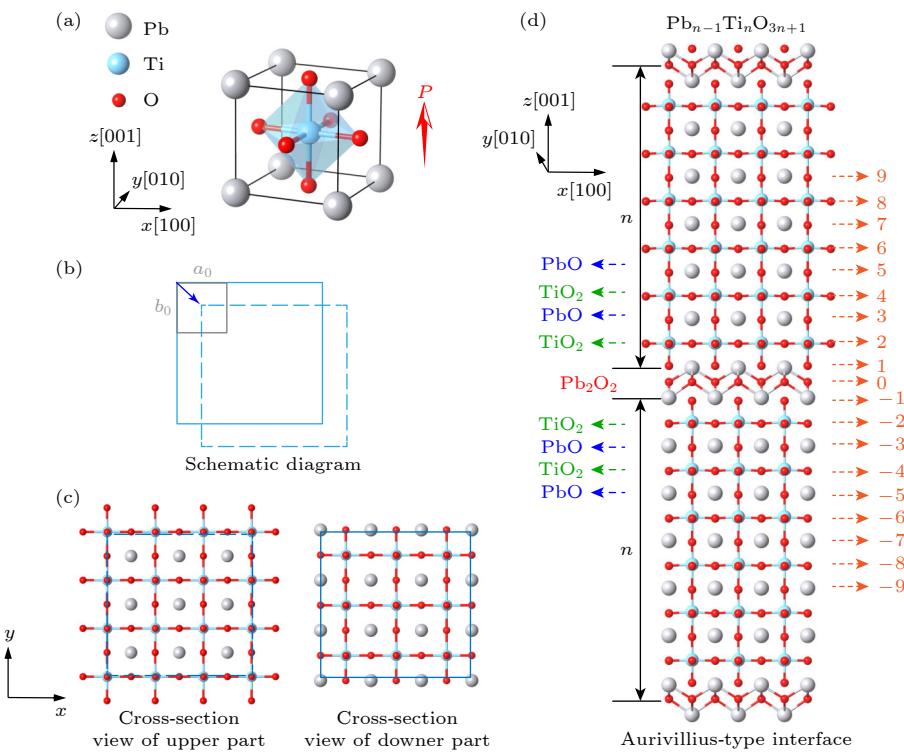


图 1 模拟模型 (a) 块体单胞 PbTiO₃ 的原子结构; (b) PbTiO₃ Aurivillious 型界面的构造示意图; (c) 上层和下层的剖面图; (d) PbTiO₃ 中 Aurivillious 型界面的仿真模型, 其中 $n = 6$

Fig. 1. Simulation model: (a) Atomic structure of bulk unit cell PbTiO₃; (b) the schematic illustration of the schematic diagram of PbTiO₃ Aurivillious interface; (c) cross-section view of upper part and cross-section view of lower part; (d) simulation model of Aurivillious type interface in PbTiO₃ with $n = 6$.

并且实验测得的 PbTiO₃ 的晶格参数为: $a_0 = b_0 = 3.88 \text{ \AA}$ 和 $c_0 = 4.155 \text{ \AA}$ ^[42,43], 说明计算结果准确可靠。Aurivillius 型界面模型的构造示意图如图 1(b) 所示, 其中灰色实线框代表了最小单胞, 蓝色实线框代表下层, 蓝色虚线框代表上层, 其下层和上层的晶格常数保持一致, 模型的构建相当于以下层原子为参考位置固定不动, 将上层原子进行移动 ($0.5a_0$, $0.5a_0$)。上层的剖面图和下层的剖面图如图 1(c) 所示, 上层剖面图以 Pb 原子为中心, 而下层剖面图以 Ti 原子为中心。如图 1(d) 所示, Aurivillius 相的特征是由 n 个钙钛矿单胞 $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ 组成, 这些单胞由类似萤石的 A_2O_2 层隔开。该超晶胞包含两个对称的 Aurivillius 型界面, 由 n 个四方 PbTiO₃ 块体单胞分隔, 并在中间夹有 n 个单胞。在构造模型时, 以弛豫块体铁电结构中原子的位置作为初始原子位置, 极化沿 [001] 方向取向, 超晶胞的面内晶格常数被约束为与块体晶格常数相同, 而面外晶格常数则允许弛豫以适应结构调整。为便于后续讨论, 将界面上侧的原子层分别标记为 IF1, IF2 等, 而下侧的原子层分别标记为 IF-1, IF-2 等。在该种

标记方案中, 奇数层和偶数层分别对应于 PbO 和 TiO₂ 原子层。

3 计算结果与讨论

3.1 界面稳定性评估

通过计算形成能来评估界面的稳定性, 使用以下计算关系式:

$$E_f = \frac{1}{2A} \{ E_{\text{tot}} - (n_{\text{Pb}}\mu_{\text{Pb}} + n_{\text{Ti}}\mu_{\text{Ti}} + n_{\text{O}}\mu_{\text{O}}) \}, \quad (1)$$

其中 A 和 E_{tot} 分别代表超晶胞的面积和总能量; n_α ($\alpha = \text{Pb}, \text{Ti}, \text{O}$) 是类型原子 α 的数量; μ_α 是 PbTiO₃ 中 α 原子的化学势, 化学势 μ_α 随缺氧条件和富氧条件而变化^[36]。为了确保 PbTiO₃ 中化学势符合热力学平衡条件, Pb, Ti 和 O 的化学势必须低于其元素固体的能量 (E_α), 且满足以下关系式:

$$\Delta\mu_{\text{Ti}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{Pb}} \leq 0, \quad \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0, \quad (2)$$

其中 $\Delta\mu_\alpha = \mu_\alpha - E_\alpha$ 表示 Pb, Ti 和 O 原子的化学势与其元素固体 (分别为 Pb, Ti 和 O) 的化学势之差, $\Delta\mu_{\text{Pb}}$, $\Delta\mu_{\text{Ti}}$ 和 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 通过上述关系式确认,

因此存在以下关系式:

$$\Delta\mu_{\text{Pb}} = \mu_{\text{Pb}} - E_{\text{Pb}}^{\text{bulk}}, \quad \Delta\mu_{\text{Ti}} = \mu_{\text{Ti}} - E_{\text{Ti}}^{\text{bulk}},$$

$$\Delta\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}} - E_{\text{O}_2}^{\text{mol}}/2, \quad (3)$$

其中, $E_{\text{Pb}}^{\text{bulk}}$, $E_{\text{Ti}}^{\text{bulk}}$ 和 $E_{\text{O}_2}^{\text{mol}}/2$ 分别是体立方结构中 Pb 原子的能量、hcp 体金属中 Ti 原子的能量以及气相中 O_2 分子的能量(考虑自旋极化). 此外, 还应考虑 PbO 和 TiO_2 等次级相的形成, 同时为了防止形成其他固溶体, 化学势必须保持低于 PbO 和 TiO_2 化合物的形成焓, 其数学表达式为

$$\Delta\mu_{\text{Pb}} + \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{PbO}), \quad (4)$$

$$\Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta H(\text{TiO}_2), \quad (5)$$

其中 $\Delta H(\text{PbO})$ 和 $\Delta H(\text{TiO}_2)$ 分别表示 PbO 和 TiO_2 的形成焓. 为了确保最终 PbTiO_3 的稳定性, PbTiO_3 的形成焓值需要满足以下方程:

$$\begin{aligned} & \Delta H(\text{PbTiO}_3) \\ & \equiv (\mu_{\text{Ti}} + \mu_{\text{Pb}} + 3\mu_{\text{O}}) - (E_{\text{Ti}} + E_{\text{Pb}} + 3E_{\text{O}}) \\ & = \Delta\mu_{\text{Pb}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 3\Delta\mu_{\text{O}}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\Delta H(\text{PbTiO}_3)$ 表示 PbTiO_3 的形成焓. 计算得到的化学势数值列于表 1, 四方 PbTiO_3 相图如图 2 所示, 由 A, B, C 和 D 组成的四边形区域显示了 PbTiO_3 的稳定范围. 计算得出的界面形成能为缺氧条件下的 1.92 J/m^2 和富氧条件下 7.28 J/m^2 . 以上结果表明, 这种类型的平面缺陷更倾向于在富氧环境下形成, 这为所构建的 PbTiO_3 Aurivillius 型界面结构在未来实验中实现提供了理论依据, 显示出其在实际材料制备中的可行性与潜力.

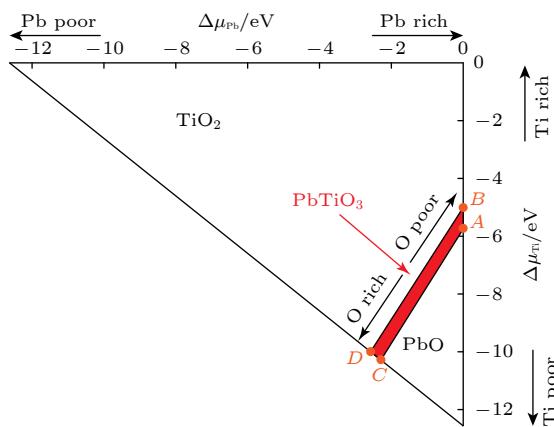


图 2 四方 PbTiO_3 的相图. 由 A, B, C 和 D 组成的四边形区域显示了 PbTiO_3 的稳定范围

Fig. 2. Phase diagram of tetragonal PbTiO_3 . The quadrilateral area composed of A, B, C , and D shows the stability range of PbTiO_3 .

表 1 点 A, B, C 和 D 处的化学势数值

Table 1. The values of chemical potential for points A, B, C , and D , respectively.

Chemical potential/eV	$\Delta\mu_{\text{Pb}}$	$\Delta\mu_{\text{Ti}}$	$\Delta\mu_{\text{O}}$	μ_{Pb}	μ_{Ti}	μ_{O}
A	0	-5.73	-2.28	-4.56	-17.69	-9.42
B	0	-4.93	-2.54	-4.56	-16.90	-9.69
C	-2.28	-10.28	0	-6.84	-22.25	-7.14
D	-2.54	-10.02	0	-7.11	-21.98	-7.14

3.2 界面的多铁特性

首先研究了不同超晶胞尺寸 n 下界面系统的局部极化, 结果用每层沿 z 轴的归一化阳离子-阴离子相对位移 δ_i^* 表示, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 归一化相对位移通过公式 $\delta_i^* = \delta_i/\delta_i^{\text{bulk}}$ 进行计算. 其中, δ_i 和 δ_i^{bulk} 分别表示以顺电相为参考状时, Aurivillius 型超晶胞模型和块体模型的阳离子-阴离子相对位移. 计算结果表明, 在界面附近, 阳离子相对于 O 原子发生了显著的位移畸变, 尤其是在 PbO 层中更为显著. 在 IF-1 层中观察到了较大的 $\text{Pb}-\text{O}$ 归一化相对位移, 表明界面极性畸变增强. 相比之下, IF1 层表现出小得多的归一化相对位移, 导致该区域的极化受到抑制. 此外, 超晶胞尺寸的增大, 系统表现出相同的铁电位移趋势, 这表明 $n = 6$ 的超晶胞已经足以准确表征 Aurivillius 界面的特性. 因此, 在后续讨论中直接选择 $n = 6$ 的超晶胞模型进行分析. 为了定量分析极化强度, 使用 Born 有效电荷计算每层的局域极化, 表达式为

$$P_i = \frac{e}{\Omega_c} \omega_j Z_j u_j, \quad (7)$$

其中 Ω_c, e 和 u_j 分别表示局部单胞 i 的体积、电子电荷和原子 j 从理想晶格位置的原子位移矢量^[44]; Z_j 表示原子 j 的 Born 有效电荷张量; ω_j 则代表计算局域极化时的原子 j 的权重分布. 对于以 Pb 为中心的晶格, Pb 的权重设置为 1, Ti 的权重设置为 $1/8$, O 的权重设置为 $1/4$; 对于以 Ti 为中心的晶格, Ti 的权重设置为 1, Pb 的权重设置为 $1/8$, O 的权重设置为 $1/2$; 对于以 O 为中心的晶格, 中心 O 的权重设置为 1, Pb 的权重设置为 $1/4$, Ti 的权重设置为 $1/2$, 非中心 O 的权重设置为 $1/4$. 具体的权重示意如附录 A 图 A1 所示. 与块体极化值 $105 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 相比, 上侧第一个单胞的局域极化降低了约 35%, 而在下侧观察到界面极化略有增强, 局域极化强度为 $116.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 如图 3(c) 所

示。这些极化扰动在距界面一个单胞的范围内迅速衰减, 表明尽管插入了结构块, 界面处的铁电性仍然得以保留。此外, 每层的局域极化强度的分布显示出与 PbO 层中阳离子-阴离子的归一化相对位移类似的褶皱, 表明 Aurivillius 界面局域极化的变化主要是由 PbO 层内阳离子-阴离子的相对位移变化所驱动。

随后, 我们在结构弛豫过程中分别将铁磁和反铁磁序作为初始自旋构型, 研究了界面结构的磁性。如图 4(a) 所示, 弛豫后的结果显示界面附近的 O 原子上更倾向于出现相反的磁矩。这一发现具有重要意义, 由于铁电 PbTiO_3 不含磁性原子(如过渡金属或稀土元素), 其本征上是非磁性, 此外传统铁电材料中铁电序与铁磁序的相互排斥进一步抑制了可能存在的微弱磁性, 而我们的结果清楚表明在铁电 PbTiO_3 中通过构建 Aurivillius 层开发

出了铁磁性。然而, 新出现的磁性是不相等的, 这导致净自发磁化强度为 $2.0\mu_{\text{B}}$ 。以上结果表明界面处出现了亚铁磁性, 这是由于相反磁矩之间的不平衡所引起的。为了定量分析新出现的界面磁性, 我们进一步研究了界面周围每个原子的磁矩。结果如图 4(b) 所示, 大多数磁矩位于氧原子上, 这凸显了 O 原子在界面磁行为中的重要作用。IF1 层上的 O 原子表现出了最大的磁矩, 约为 $0.714\mu_{\text{B}}$; 其次是 IF0 和 IF2 层, 磁矩分别为 $0.174\mu_{\text{B}}$ 和 $0.049\mu_{\text{B}}$ 。相比之下, IF-1 层上的磁矩方向与之相反, 数值大小为 $-0.068\mu_{\text{B}}$ 。远离界面的其他层则对磁性没有贡献, 因此磁性被高度限制在界面原子层内, 厚度小于 1 nm 。

3.3 电子结构分析

为了研究界面磁性的起源, 我们对系统的电子态密度进行了分析。如图 5(a) 所示, 带隙内出现了

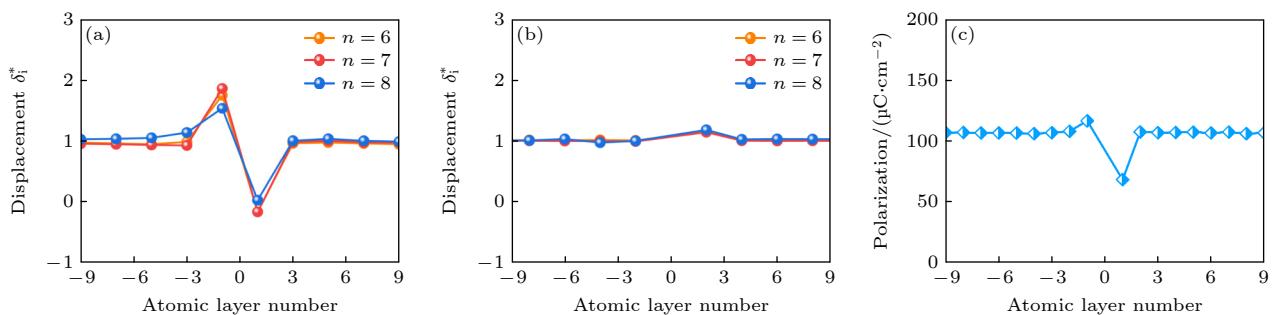


图 3 界面的铁电性 (a) PbO 层中沿 z 轴的归一化 $\text{Pb}-\text{O}$ 相对位移; (b) TiO_2 层中沿 z 轴的归一化 $\text{Ti}-\text{O}$ 相对位移; (c) 每层的局域极化

Fig. 3. Ferroelectricity of interface: (a) Normalized $\text{Pb}-\text{O}$ relative displacements in the PbO layers along the z axis; (b) normalized $\text{Ti}-\text{O}$ relative displacements in the TiO_2 layers along the z axis; (c) the local polarization in each layer.

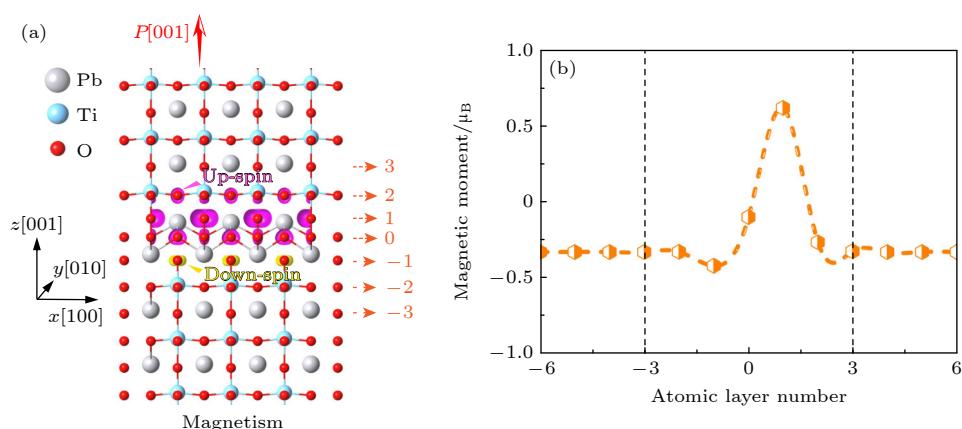


图 4 界面的磁性 (a) 沿 $[001]$ 方向初始磁性配置的 PbTiO_3 中 Aurivillius 型界面周围的磁自旋密度分布, 其中紫色区域和黄色区域分别表示自旋密度为 $+0.005\mu_{\text{B}} \text{ \AA}^{-1}$ 和 $-0.005\mu_{\text{B}} \text{ \AA}^{-1}$ 的等值面; (b) 界面周围各原子层中 O 原子的磁矩

Fig. 4. Magnetic properties of interface: (a) Magnetic spin-density distribution around Aurivillius type interface in PbTiO_3 for initial polarization configuration along the $[001]$ direction, in which the purple area and yellow area represent the iso-surfaces of spin-densities of $+0.005\mu_{\text{B}} \text{ \AA}^{-1}$ and $-0.005\mu_{\text{B}} \text{ \AA}^{-1}$, respectively; (b) the magnetic moment of O atoms in each atomic layer around the interface.

新的孤立未占据态, 而这些新出现的孤立未占据态在块体 PbTiO_3 晶体中并不存在, 因此这些态密度应被认为是由界面引入的缺陷态。这些缺陷态表现出了不对称分布的自旋极化特征, 其中多数自旋包含了更大比例的未占据状态, 这些自旋极化的空穴态将有助于界面净磁性的产生。为了阐明间隙内缺陷态的起源和相关的电子转移, 我们计算了层分辨的部分态密度 (DOS), 如图 5(b) 所示。结果表明, 界面态主要来源于界面周围三个连续原子层 (特别是 IF1, IF-1 和 IF0) 中 O 原子的 2p 和 Pb 原子的 6s 轨道, 而 IF2 和 IF-2 层的贡献较小。这表明电荷从界面附近最初占据的 O 原子的 2p 和 Pb 原子的 6s 轨道转移到配位不足的界面 O 原子上。而远离界面的所有其他层都表现出绝缘特性, 这说明形成了空间电荷限制的典型二维空穴气体。由于这种电荷转移, 界面周围的 O 原子的 2p 和 Pb 原子的 6s 轨道部分未占据, 导致磁矩的产生并局域在了这些原子上。空穴的分布呈现出不对称的模式, 界面上侧的空穴密度高于界面下侧的空穴密度, 空穴密度的不平衡分布导致了上下界面之间磁化强度的显著差异。

3.4 界面的磁电耦合效应

在证明了铁电性和磁性的共存后, 我们继续研究了界面处电极化和磁矩的耦合效应。由于界面上

下两侧磁性分布不对称, 局域磁电 (ME) 效应可以通过电场反转来实现。如图 4(a) 和图 6(a) 所示, 我们将铁电极化的方向从 [001] 方向切换到 [00 $\bar{1}$] 方向, 结果表明电场反转使得 IF1 和 IF-1 中的磁矩互换。上下两侧磁矩的差异反映了极化反转时界面处磁矩的变化。当初始极化进一步切换到 [100] 方向时, 界面处新出现的磁矩消失, 表明系统经历了磁相变, 变为与主体铁电体 PbTiO_3 相同的非磁性状态, 如图 6(b) 所示。因此, 可以通过操纵电场来打开或关闭界面磁性。需要指出的是, 本研究提出的磁电耦合机制归因于载流子介导的磁电性, 并且我们发现其中较大的 dP_{iz}/dz 值始终与较大的磁性相关, 如图 6(c) 所示。其中 dP_{iz}/dz 表征沿垂直方向 z 的静电荷分布, 可将这类局域磁电耦合归类为载流子驱动型耦合机制。这一概念是由 Rondinelli 等提出^[45]。关于铁锰氧化物异质结构中铁电场效应的实验和理论研究, 也被归入为此类磁电耦合机制^[46,47]。研究表明, 铁电极化在界面处的终止 (对应于较大的 dP_{iz}/dz 数值) 对调控界面磁性起到了关键作用。我们的计算结果表明, 当初始极化沿 [001] 方向时, IF1 和 IF-1 表现出较大的 dP_{iz}/dz 值。当极化方向反转后, dP_{iz}/dz 的值会互换, 对应于 IF1 和 IF-1 处磁矩的反转。

以上这些结果表明, 通过界面工程在非磁性铁电体 PbTiO_3 中合成多铁性层具有广阔的前景。

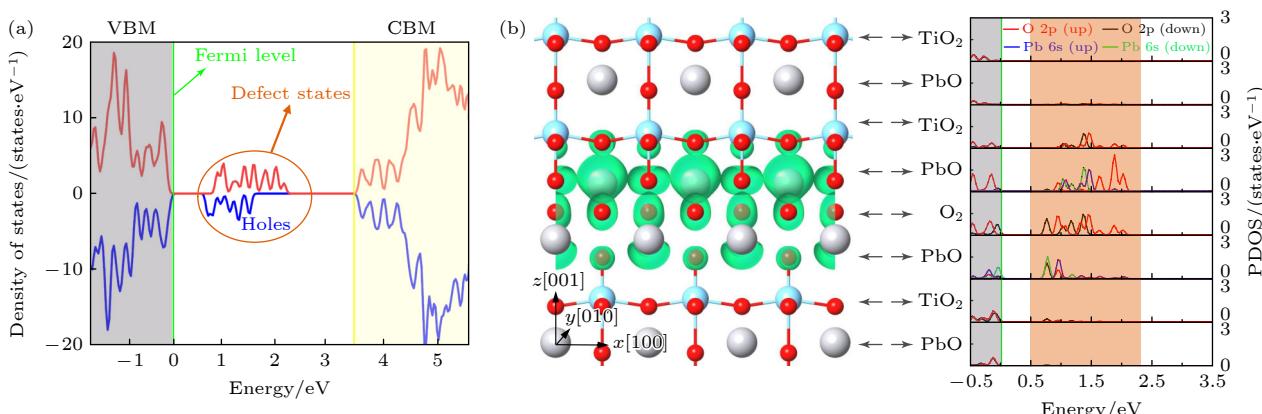


图 5 (a) PbTiO_3 中 Aurivillius 型的总态密度 (DOS), 红色和蓝色线分别表示自旋朝上和自旋朝下的占据 (未占据) 态; (b) Aurivillius 型界面中的电荷密度分布, 绿色区域表示电荷密度为 0.01 \AA^{-3} 的等值面。层分辨的部分态密度, 红色和黑线分别表示 O 的 2p 轨道自旋朝上和 O 的 2p 轨道自旋朝下的占据 (未占据) 态, 蓝色和绿线分别表示 Pb 的 6s 轨道自旋朝上和 Pb 的 6s 轨道自旋朝下的占据 (未占据) 态

Fig. 5. (a) Total DOS for the Aurivillius-type interface in PbTiO_3 , the red and blue lines indicate the occupied (unoccupied) states of up-spin and down-spin, respectively; (b) charge density distribution in Aurivillius-type interface, the green area represents the iso-surface of charge densities of 0.01 \AA^{-3} . The layer resolved partial DOS, the red and black line indicate the occupied (unoccupied) states of O 2p up-spin and O 2p down-spin, respectively, the blue and green line indicate the occupied (unoccupied) states of Pb 6s up-spin and Pb 6s down-spin, respectively.

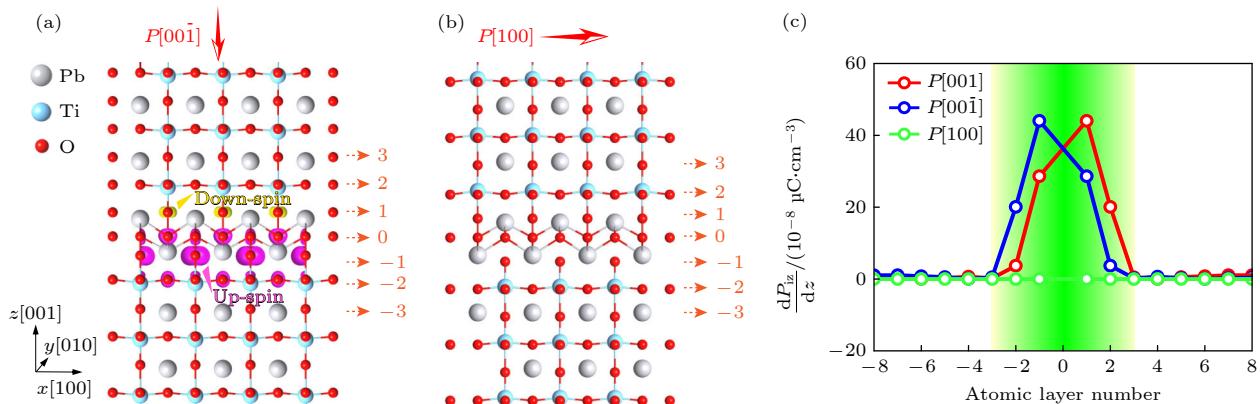


图 6 Aurivillius 型界面中不同初始极化配置下的磁自旋密度分布, 沿 (a) $[00\bar{1}]$ 方向和 (b) $[100]$ 方向, 其中紫色区域和黄色区域分别表示自旋密度为 $+0.005\mu\text{B}\text{\AA}^{-1}$ 和 $-0.005\mu\text{B}\text{\AA}^{-1}$ 的等值面; (c) 沿 $[001]$ 方向、 $[00\bar{1}]$ 方向和 $[100]$ 方向的不同初始极化配置下每层的 dP_{iz}/dz 值

Fig. 6. Magnetic spin-density distribution in Aurivillius-type interface with the different initial polarization configuration along (a) the $[00\bar{1}]$ direction and (b) the $[100]$ direction, in which the purple area and yellow area represent the iso-surfaces of spin-densities of $+0.005\mu\text{B}\text{\AA}^{-1}$ and $-0.005\mu\text{B}\text{\AA}^{-1}$, respectively; (c) the magnitude of dP_{iz}/dz in each layer of the different initial polarization configuration along the $[001]$ direction, the $[00\bar{1}]$ direction, and the $[100]$ direction, respectively.

特别是界面内高度局域的自旋矩与本征铁电性相结合, 使界面结构可以充当具有显著磁电效应的多铁性层。此外, 界面表现出 p 型导电性, 电子空穴局限在界面周围, 具有典型的二维空穴气 (2DHG) 特征。通过对带隙态密度进行积分, 我们计算得出界面 (IF-0) 的空穴和载流子密度分别为 0.89 cm^{-2} 和 $5.9\times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$, 这些值比典型的异质结构的载流子密度大几倍, 超过在 6H-SiC 和蓝宝石衬底上生长的 AlGaN/GaN 异质结构的载流子密度, 其载流子密度仅为 $6\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ ^[48]。以上结果表明 Aurivillius 型界面层具有较高电导率。

4 结 论

本文提出了一种基于界面工程, 在 PbTiO_3 中构建多铁性层的新型设计策略。通过第一性原理方法, 系统研究了非磁性本征铁电体 PbTiO_3 中 Aurivillius 型界面的物理性质。计算结果表明, 该界面呈现出典型的二维电子空穴气体 (2DHG) 特征, 表现出 p 型电导行为。界面结构中电荷不平衡通过电荷转移机制在局域诱导出高度局域化的磁性, 这种新的界面磁性可以通过电场调控来实现开关操作。此外, 高度局域化的磁性与本征的铁电极化相结合, 将界面转变为具有磁电耦合特性的多铁性层。除此以外, 我们还计算了界面处的空穴和电荷载流子密度, 计算结果显示界面的电导率显著高于典型的异质结构, 展现出优异的界面电子输运能

力。综上, 本研究提出的基于 Aurivillius 型电荷不平衡的界面结构的设计方案, 为本征非磁性铁电体中实现多铁性提供了一种新颖且可行的策略。

附录 A

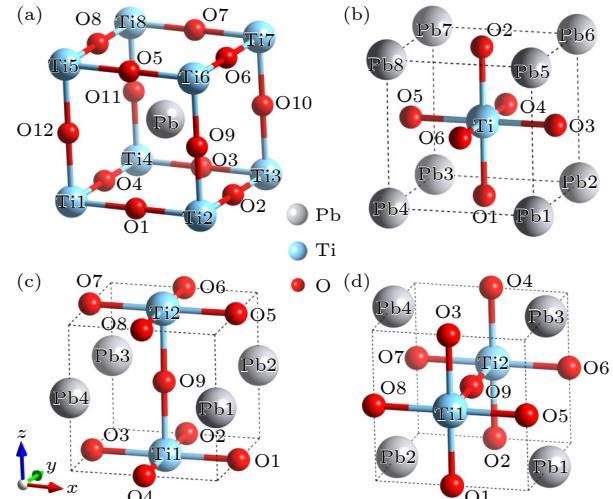


图 A1 (a) Pb 中心晶格; (b) Ti 中心晶格; (c) PbO 平面上的 O 中心晶格; (d) TiO₂ 平面上的 O 中心晶格

Fig. A1. (a) Pb-centered lattice; (b) Ti-centered lattice; (c) O-centered lattice in the PbO plane; (d) O-centered lattice in the TiO₂ plane.

参考文献

- [1] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [2] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13

- [3] Yu B, Hu Z, Cheng Y, Peng B, Zhou Z, Liu M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157507 (in Chinese) [俞斌, 胡忠强, 程宇心, 彭斌, 周子尧, 刘明 2018 物理学报 **67** 157507]
- [4] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthélémy 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434221
- [5] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer Nature) pp23–51
- [6] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 5733
- [7] Zhang J, Xie Y, Ji K, Shen X 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 230503
- [8] Zhou L, Wang X, Zhang H, Shen X, Dong D, Long Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157505 (in Chinese) [周龙, 王潇, 张慧敏, 申旭东, 董帅, 龙有文 2018 物理学报 **67** 157505]
- [9] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [10] Wang Y, Hu J, Lin Y, Nan C W 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 61
- [11] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [12] Ji H, Yan Z, Zhou G, Wang X, Zhang J, Li Z, Kang P, Xu X 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 192402
- [13] Shimada T, Uratani Y, Kitamura T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 162901
- [14] Gao L, Chen X, Qi J 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 212903
- [15] Fong D D, Stephenson G B, Streiffer S K, Eastman J A, Auciello O, Fuoss P H, Thompson C 2004 *Science* **304** 5677
- [16] Wen Z, Li C, Wu D, Li A, Ming N 2013 *Nat. Mater.* **12** 617
- [17] Xu T, Wu C, Zheng S, Wang Y, Wang J, Hirakata H, Kitamura T, Shimada T 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 086801
- [18] Xu T, Shimada T, Araki Y, Wang J, Kitamura T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 104
- [19] Shimada T, Xu T, Uratani Y, Wang J, Kitamura T 2016 *Nano Lett.* **16** 6774
- [20] Lin T, Gao A, Tang Z, Lin W, Sun M, Zhang Q, Wang X, Guo E, Lin G 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 047701
- [21] Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [22] Aleksandrov K, Beznosikov V 1997 *Phys. Solid State* **39** 695
- [23] Choi W, Park B, Hwang J, Han G, Yang S, Lee H J, Lee S S, Jo J Y, Borisevich A Y, Jeong H Y, Oh S H, Lee J, Kim Y M 2024 *Chin. Phys. B* **33** 096805
- [24] Neaton J B, Rabe K M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1586
- [25] Johnston K, Huang X, Neaton J B, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 100
- [26] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Herme P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [27] Aurivillius B 1949 *Arkiv Kemi* **1** 463
- [28] Smolenskii G A, Isupov V A, Agranovskaya A I 1960 *Phys. Solid State* **1** 1429
- [29] Subbarao E C 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 665
- [30] Scott J F 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e72
- [31] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [32] Li Z, Koval V, Mahajan A, Gao Z, Vecchini C, Stewart M, Cain M G, Tao K, Jia C, Viola G, Yan H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 052903
- [33] Algueró M, Real R. P., Amorín H, Castro A 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 122904
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [35] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [36] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [37] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 219906
- [38] Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J, Kresse G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245202
- [39] Bilc D I, Orlando R, Shaltaf R, Rignanese G M, Iniguez J, Ghosez P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165107
- [40] Shimada T, Ueda T, Wang J, Kitamura T 2013 *Phys. Rev. B* **87** 174111
- [41] Wen Z, Huang B, Lu T, Zou Z 2022 *J. Inorg. Mater.* **37** 787 (in Chinese) [文志勤, 黄彬荣, 卢涛仪, 邹正光 2022 无机材料学报 **37** 787]
- [42] Robertson J, Warren W L, Tuttle B A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3975
- [43] Mabud S, Glazer A M 1979 *J. Appl. Crystallogr.* **12** 49
- [44] Xu T, Wang J, Shimada T, Kitamura T 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 415901
- [45] Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A 2008 *Nat. Nano* **3** 46
- [46] Ahn C H, Bhattacharya A, Ventra M D, Eckstein J N, Frisbie C D, Gershenson M E, Goldman A M, Inoue I H, Mannhart J, Millis A J, Morpurgo A F, Natelson D, Triscone J M 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1185
- [47] Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, Reiner J W, Grober R D, Zhang Z, Ahn C H, Walker F J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 127202
- [48] Redwing J M, Tischler M A, Flynn J S, Elhamri S, Ahoujja M, Newrock R S, Mitchel W C 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 963

First-principles study of multiferroic Aurivillius-type interfaces in ferroelectric PbTiO_3 ^{*}

QIAN Tao¹⁾²⁾ XU Tao^{2)†}

1) (School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 28 March 2025; revised manuscript received 4 April 2025)

Abstract

Multiferroic materials have attracted considerable attention due to their novel quantum phenomena, including magnetoelectric coupling and topological domains, which are derived from the cross-coupling mechanism between ferroelectric order and magnetic order. However, the discovery of intrinsic multiferroic materials exhibiting magnetoelectric coupling remains limited, as ferroelectricity typically originates from the d^0 electronic configuration, while ferromagnetism relies on partially filled d^n state. Based on first principles calculations, this work demonstrates that electronic structure of PbTiO_3 perovskite can be engineered by introducing an Aurivillius-type interface layer, which induces localized magnetic moments at the interface. The results reveal that when the system maintains strong electric polarization (up to $116.88 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), the interfacial charge changes the electron occupancy of oxygen atoms, thereby resulting in interface magnetism and magnetoelectric coupling in PbTiO_3 . Notably, this multiferroic state exhibits pronounced interface localization, with the magnetic moment decaying rapidly as the layer thickness increases. Importantly, the emergent magnetism is asymmetric, resulting in a net positive spontaneous magnetization of $2.0\mu_B$. This observation indicates the emergence of ferrimagnetism at the interface. Furthermore, the interfacial region displays p-type conductivity behavior, exhibiting characteristics of two-dimensional hole gas (2DHG), and the density of holes and the density of charge carriers at the interface are several times higher than those in typical heterostructures. Overall, our work proposes a novel mechanism for designing multiferroic and providing a promising strategy for developing magnetoelectric-coupled multiferroic devices.

Keywords: first-principles calculation, multiferroic, interfaces, PbTiO_3

PACS: 63.20.dh, 77.55.Nv, 67.30.hp

DOI: [10.7498/aps.74.20250406](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250406)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250406](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250406)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Ningbo City, China (Grant No. 2022J295).

† Corresponding author. E-mail: xutao6313@shu.edu.cn



铁电PbTiO₃中的多铁性Aurivillius型界面的第一性原理研究

钱涛 徐涛

First-principles study of multiferroic Aurivillius-type interfaces in ferroelectric PbTiO₃

QIAN Tao XU Tao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 74, 116301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250406

CSTR: 32037.14.aps.74.20250406

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250406>

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

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

金刚石/铝复合材料界面性质第一性原理计算及界面反应

First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction

物理学报. 2021, 70(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210341>

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>

第一性原理计算研究 γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta)相的结构稳定性、力学和热力学性质

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta) phase

物理学报. 2024, 73(8): 086104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

原子吸附的二维CrI₃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 CrI₃ adsorbed by atoms

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

外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法

First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field

物理学报. 2023, 72(23): 237102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313>