

三角晶格反铁磁 CuFeO_2 的磁性和电子结构

仲崇贵^{1,2} 蒋青^{1,*} 董正超² 方靖淮² 曹海霞¹

(¹苏州大学物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006; ²南通大学理学院, 江苏 南通 226007)

摘要: 基于广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT), 通过构造铁磁(FM), 阻挫的三角非共线反铁磁(FAFM)、上上下下型共线反铁磁($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM)三种不同磁性构型, 从非共线磁性结构计算出发, 优化了低温铜铁矿 CuFeO_2 晶体材料的几何结构, 研究了磁性结构对电子结构、能隙和磁矩等的作用. 计算发现上上下下型反铁磁自旋排列能促进能隙形成, 总能降低, 磁矩增大. 由于上上下下型反铁磁与阻挫三角非共线反铁磁相能量接近, 外场的作用容易导致磁性结构相变到阻挫的三角反铁磁态, 其电子态密度分布与 X 光发射光谱测得的结果一致, 即具有高自旋的 Fe 离子 3d 电子自旋向上的子带中心位于 Cu 3d 能态之下, O 2p 能态以上, 而且配位场理论分析表明 Fe 离子 3d 态自旋向下的空轨道为铁电极化提供了有利的化学环境.

关键词: 铁磁; 反铁磁; 阻挫; 磁电; 杂化; 配位场

中图分类号: O641.4; O482.5

Magnetism and Electronic Structures of Triangular Lattice Antiferromagnetic CuFeO_2

ZHONG Chong-Gui^{1,2} JIANG Qing^{1,*} DONG Zheng-Chao² FANG Jing-Huai² CAO Hai-Xia¹

(¹School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, Jiangsu Province, P. R. China;

²School of Science, Nantong University, Nantong 226007, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: Based on a non-collinear magnetic structure calculation, the magnetism, energy gap, and electronic structures of the triangular lattice antiferromagnetic delafossite CuFeO_2 were investigated by density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) approach. By producing three types of magnetic configurations including ferromagnetic (FM), frustrated triangular non-collinear antiferromagnetic (FAFM), and up-up-down-down collinear antiferromagnetic ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM) ordering, a full optimization of the lattice parameters and internal coordinates was performed for the low temperature hexagonal structure. The calculations show that the up-up-down-down spin arrangement plays an important role in the formation of the band gap, the decrease in total energy and the increase in magnetic moment. Since a small difference exists between the total energy of the FAFM and $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM phase, the $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM easily undergoes a phase transition to the FAFM state when an external magnetic field is applied. Additionally, the electronic densities of states (DOS) in the $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM phase qualitatively agrees with the results of X-ray emission spectra, that is, the Fe ion is in a high-spin state with the spectral weight of the Fe 3d spin-up band centered slightly below the Cu 3d but above the O 2p bands. Analysis with ligand field theory also indicates that the empty orbital of the Fe 3d spin-down provides a chemical environment favorable for ferroelectric polarization.

Key Words: Ferromagnet; Antiferromagnet; Frustration; Magnetoelectricity; Hybridization; Ligand field

Received: October 13, 2009; Revised: December 20, 2009; Published on Web: January 7, 2010.

*Corresponding author. Email: qjiang@suda.edu.cn, chgzhang@ntu.edu.cn; Tel: +86-513-85015891.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (10974104, 50832002), Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK2006047) and Scientific Research Innovation Program of Graduate in Colleges and Universities of Jiangsu Province, China (CX09B_018Z). 国家自然科学基金(10974104, 50832002)、江苏省自然科学基金(BK2006047)和江苏省普通高校研究生科研创新计划(CX09B_018Z)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

铁性材料(如铁电、铁磁材料)是一类非常重要的具有先进功能的材料. 在器件微型化、需求多样化的现代生产生活中, 越来越迫切地需要同时具备多种功能的材料. 多铁性材料就是其中的一类典型代表, 它不但具有单一铁性材料特性, 而且同时具有多种铁性的耦合性质. 由于这种特殊性质, 大大开拓了铁性材料的应用范围^[1-2].

三角反铁磁铜铁矿 CuFeO_2 不仅是催化活性研究的重要材料^[3], 也是多铁材料研究中的一个非常重要且有代表性的物质. 低温下 CuFeO_2 是一种典型的准二维几何阻挫的三角晶格反铁磁体, 尽管由于其中 Fe 离子外层电子 ($3d^7$, $S=5/2$, $L=0$, 这里 S 为总自旋量子数, L 为总角动量量子数) 的海森堡自旋特点, 但它仍然显示了类 Ising 型物质的性质^[4]. 实验发现, 随着温度的降低, CuFeO_2 在 14 和 11 K 时经历两次连续的反铁磁相变, 同时伴随着两次结构相变, 使得其晶体结构由六角 ($R\bar{3}m$) 变成三角 ($C2/m$) 对称, 显示了很好的自旋与晶格之间的耦合效应^[5]. 在没有磁场的情况下, 由于磁晶各向异性以及易化轴沿着 c 轴方向, 自旋会倾向于垂直于三角层面排列, 其基态自旋形成共线的 “ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ” 四子晶格反铁磁结构, 具有长程磁有序三角晶格的反铁磁交换作用^[6]. 这显然与一般的三角晶格反铁磁体系 (例如 LiCrO_2 、 CuCrO_2 和 AgCrO_2) 不同, 通常对于一般的三角晶格反铁磁体系, 基态时典型的自旋有序排列是基平面上相邻的三个格点上磁性离子的电子自旋成 120° 夹角的左旋或右旋的非共线阻挫手性排列, 因而体系不具有长程自旋有序的特点^[7]. 然而外加磁场和离子掺杂也能使基态 CuFeO_2 中的磁性 Fe 离子的电子自旋出现非共线阻挫或螺旋排列, 导致晶格发生相变出现铁电极化^[8-10], 而且显示了 CuFeO_2 多步阶梯式的磁相变^[11]. 与其它 ABO_2 类型三角格子反铁磁结构的磁性性质可以用经典的海森堡自旋模型解释相不同, CuFeO_2 的准 Ising 型的性质却不能用该模型很好解释^[4]. 因此该材料成为国内外的研究热点, 是磁电材料研究的一个重要课题. 并且由于铜铁矿 ABO_2 型化合物基态是三角反铁磁晶格 (TLA)^[3], 这也为研究自旋几何阻挫磁系统提供了很好的模型.

虽然通过各种实验方法已经比较清楚地观察到了铜铁矿 CuFeO_2 的磁性相变和自旋-晶格耦合现象, 但其中外加磁场诱导的螺旋型磁性有序, 进而导致铁电性的机理却还在进一步研究之中. 基于第一性原理的从头计算在新材料、新器件的设计和研究

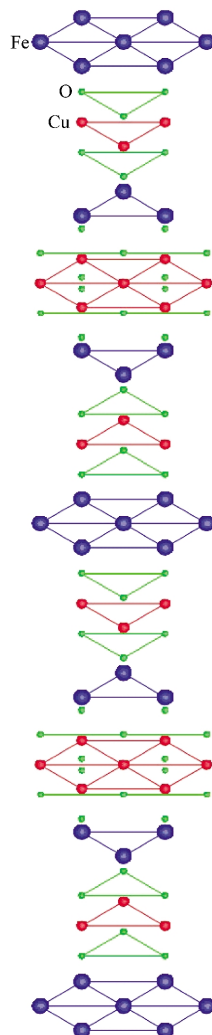
中有着较为成熟的应用^[12-14], 这也为多铁性耦合的微观机理研究提供了可靠的手段. 然而对于磁性铜铁矿 CuFeO_2 的电子结构计算至今却报道很少, 而且已有的计算结果与实验的结论偏差也较大^[15-19]. 采用局域化密度近似计算, Galakhov 等^[15] 发现对于 CuFeO_2 的菱面体 $R\bar{3}m$ 结构, 铁磁态时 Fe 离子的磁矩只有 $0.9\mu_B$, 这远低于实验测得的 $4.4\mu_B$ ^[16], 而且 Fe $3d t_{2g}$ 态正好位于费米面上, 高于 Cu $3d$ 态电子能级^[17-18], 这样的态密度分布与光电发射测量到的数据以及事实上 CuFeO_2 作为一个光学带隙约为 1.15 eV 的半导体^[9] 是极不符合的. Ong 等^[20] 使用广义梯度近似 (GGA) 计算得到了铁离子的自旋磁矩为 $3.78\mu_B$, 而且 Fe $3d t_{2g}$ 自旋向上电子态位于 Cu $3d$ 态之下, 这与光电发射谱测量和 X 射线衍射测得的数据相一致^[15], 但光学带隙也只有在考虑了电子关联作用之后才会出现.

本文中我们考虑非局域化作用的广义梯度近似 (GGA), 从非共线磁性结构计算出发, 运用第一性原理计算优化了铁磁 (FM)、阻挫的三角非共线反铁磁 (FAFM) 和上上下下型共线反铁磁 ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM) 三种不同磁性构型的晶体结构, 研究了磁性结构对电子结构、能隙和磁矩等的作用. 并且根据配位场理论对具有最低能量的上上下下型反铁磁自旋排列时晶体的电子结构进行了详细的计算分析, 以探讨磁电性能的微观机制.

1 晶体结构和计算方法

1.1 低温晶体结构

低温下 CuFeO_2 晶体是具有点群 $R\bar{3}m$ 空间对称结构的六角阻挫晶格, 当温度下降到 14 K 以下时, 虽然晶体结构发生连续晶格变形成为具有 $C2/m$ 对称的单斜结构, 如文献[5]中的图 1 所示, 但由于两种结构电子态密度分布本质上的一致性^[21], 为了简单起见, 我们选择具有 $R\bar{3}m$ 空间对称结构的菱面体 CuFeO_2 晶体作为计算研究对象, 如图 1 所示. 其晶格底面的六角形边长和晶格的高分别为 $a=0.303$ nm 和 $c=1.717$ nm. Cu、O 和 Fe 的六角层沿 c 轴按 Fe-O-Cu-O-Fe 的顺序堆积形成层状结构. 层内离子分布呈六角密排方式. Fe 离子层位于上下两层 O 离子层间而和 Cu 离子层分隔开, Fe 离子与 O 离子的层间密排使得 Fe 离子位于周围六个 O 离子构成扭曲的八面体晶场中心. 而 Cu 离子的正上方和正下方都对应着 O 离子的分布.

图 1 CuFeO₂ 晶体结构Fig.1 Crystal structure of CuFeO₂

1.2 计算方法

这里利用全势线性化缀加平面波方法(PAW)^[22]通过 VASP 软件^[23]执行计算. 计算是在不同磁性结构下基于第一性原理中广义梯度近似(GGA)的密度泛函理论(DFT)进行^[24]. 为了使不同磁性态下计算的结果具有可比性, 对所有自旋态均执行完全的非共线磁结构计算. 一个很大的平面波截断能量取为 750 eV, 系统能量和电荷密度在布里渊区内使用标准的 Monkhorst-Pack 方法选择空间的网格点进行积分计算, 对于单胞取 5×5×3, 单胞能量收敛到 10⁻⁵ eV. 不考虑电子自旋对称导致的单胞扩大时, CuFeO₂ 晶体内部原子的分数坐标及对称性可以从实验^[5]中得到, 如表 1 所示.

1.3 磁性结构

晶体 CuFeO₂ 的磁性主要来自于 Fe 离子的 3d

表 1 三角铜铁矿 CuFeO₂ 原子的分数坐标(x, y, z)和 Wyckoff 符号^[5]

Atom	Wyckoff notation	x	y	z
Cu	3(a)	0.0000	0.0000	0.0000
Fe	3(b)	0.0000	0.5000	0.0000
O	6(c)	0.0000	0.0000	0.1072

Crystal cell basis vector as unit; including no electronic spin symmetry

电子, 其自旋的排列非常复杂. 与共性磁性结构不同, 由于磁性 Fe 离子沿 c 轴方向投影到近邻 Fe 离子形成的三角格子的中心, 不论在原子层之中还是原子层间磁性晶格都是耦合的, 而且耦合作用强度还较大^[9]. 所以从位置耦合的角度来考虑, 在原子层内和原子层间自旋都应是高度的自旋阻挫结构, 不具有长程有序作用, 外加磁场或很小的温度变化都会导致磁有序的重新排列. 因此在下面的讨论中, 根据自旋可能的排列方式, 用类似于 YMnO₃ 的研究方法选择不同的基矢^[25], 构造了三种不同的磁性结构. (a) FM 态: 所有 Fe 离子自旋方向都是沿 c 轴方向向上, 在这种磁性结构中, 单位 CuFeO₂ 单胞中包含有 12 个原子; (b) FAFM 态: 基平面上相邻的三个磁性离子的电子自旋方向成 120° 夹角的右旋阻挫的手性排列, 平面间反铁磁性耦合, 此时化学单胞扩大为铁磁态的六倍, 包含 72 个原子; (c) ↑↑↓↓ AFM: 如图 2 所示, 所有 Fe 离子的电子自旋方向都在 [001] 轴方向, 沿 [110] 方向形成上下上下型交错的自旋, 而在 [100] 方向则形成上上下下型四子晶格自旋结构. 事实上从近邻磁性交换作用分析, 该结构也形成一种自旋阻挫的结构. 而考虑了这种磁性结构后, 计算所需的最小周期结构则比铁磁结构扩大了 8 倍, 其中包含 24 个 Fe 原子、24 个 Cu 原子和 48 个 O 原子, 成为具有 96 个原子的超原胞结构.

2 结果与讨论

为了详细分析系统能量和性质对系统磁性结构的依赖, 首先, 在 $R\bar{3}m$ 对称结构下, 对不同的磁性结构运用 GGA 方案全面优化晶胞参数以及原子的内部位置, 同时计算相应各自旋极化状态下的稳定能量. 包含 12 个原子的 CuFeO₂ 单胞能量随其晶格常数的变化见图 3. 从图中可见, 在不同的磁性态下, 最低能量点所对应的晶格常数变化不大, 约为 0.304 nm, 很好地符合实验测量结果(0.303 nm)^[4-5], 说明这里能量的改变完全是由于自旋交换作用的改变所

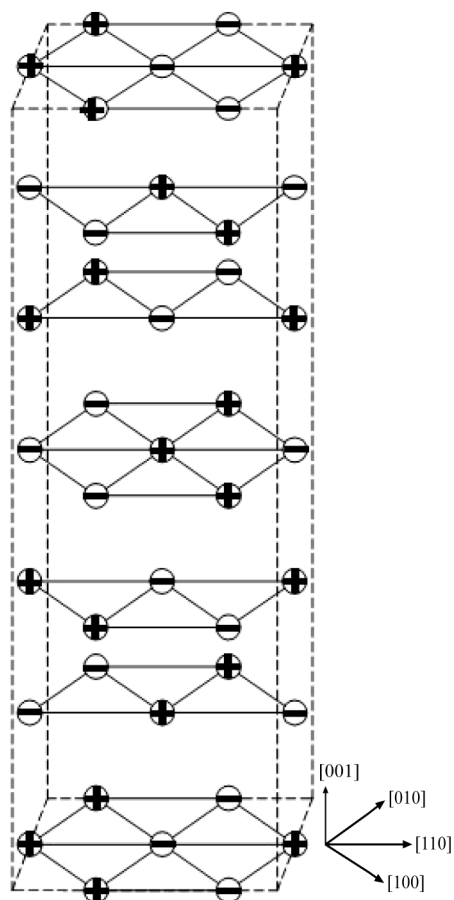


图2 CuFeO_2 的 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 型自旋结构
Fig.2 The $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM spin configuration of CuFeO_2

导致, 与离子间距离变化引起的库仑能变化关系不大. 事实上经仔细的计算比较发现, 在 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态下优化得到的晶格常数值最大, 这可能与实际基态时的磁相变导致晶格变形相关. 同时在 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态下计算得到的单胞也具有最低的能量, 表明在 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态下系统最为稳定, 这也是与实验结果^[6]相一致的.

在不同的电子自旋构型下, 计算出的总能量、Fe 和 O 离子自旋的磁矩以及光学能隙列于表 2 中. 相对于 FAFM 态, $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态下的能量降低不是很大, 为 0.0222 eV, 可见 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态虽然是最稳态, 但并不是很稳定, 晶体温度的升高、外加磁场、或离子掺杂都容易导致向 FAFM 态的磁性相变. 事实上这一点已经被实验^[5-6]所验证, 实验发现^[5-6], 外加磁场处于 6–13 T 时, 磁性的基态将变成非共线非共度的阻挫反铁磁结构, 这是由于外加沿 c 方向的磁场时, 向上和向下的自旋都将翻转到垂直于外场方向排列, 且方向相反. 当最近邻的反铁磁性耦合发生在

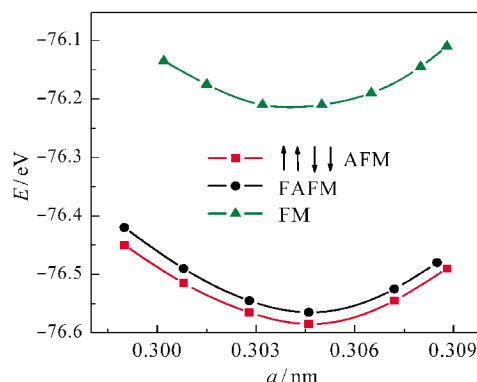


图3 不同磁性态的单胞能量(E)随晶格常数的变化
Fig.3 Dependence of the unit cell energy (E) on its lattice constant in different magnetic phases

表2 通过 GGA 计算得到的总能量(E)、磁矩(μ)和光学能隙(E_g)

Table 2 Total energy (E), magnetic moment (μ), and optic energy-gap (E_g) calculated within GGA

Magnetic state	E/eV	$\mu_{\text{Fe}}/\mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{O}}/\mu_{\text{B}}$	E_g/eV
FM	-76.2086	3.636	0.217	0.00
FAFM	-76.5458	3.685	0.010	0.05
$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM	-76.5680	± 3.715	± 0.069	0.07

平面三角晶格中时, 自旋的排列将不得不出现在阻挫, 最终结果是最近邻磁性离子间自旋为 120° 夹角的排列方式, 即相变到阻挫三角反铁磁态.

除了能量的显著降低外, 我们发现 Fe 离子电子自旋磁矩由自旋的 FM 排列到 $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 排列逐渐变大, 而 O 离子在铁磁态时磁矩较大, 随着阻挫的出现和增强, $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ AFM 态时磁矩却减小, 这些可通过比较图 4 和图 5 中 Fe 和 O 离子的态密度分布得以解释, 是因为在铁磁态时 Fe 3d 态和 O 2p 态之间相对较强的轨道杂化导致的. 同时能隙打开, 约为 0.07 eV, 虽然这个值比利用中子衍射实验得到的作为半导体的光学能隙值(1.15 eV)^[16,19]小许多, 但却优于 Eyert 等^[21]将基态作为一般反铁磁(AFM)计算得到的结果. 当然如此小的能隙也反映了 GGA 近似计算的不足, 如果加上考虑 d 电子强关联作用, 相信能得到与实验更为一致的结果.

为了更清楚地比较研究各离子的电子态密度和离子成键情况, 图 4 中首先给出了铁磁态时通过 GGA 计算得到的总的和各离子的部分态密度. 可见 CuFeO_2 的磁性主要来自于 Fe 离子 3d 电子的贡献, Fe 3d 电子能级劈裂为自旋向上和自旋向下的两个子带, 其能量差约为 3.5 eV, 自旋向上的子带位于费米面下 -3 eV 左右, 而自旋向下的能带则穿过费米

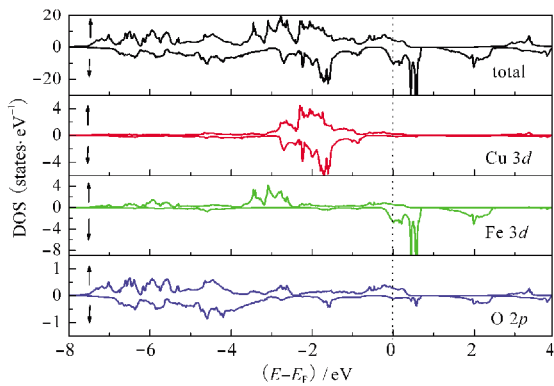


图 4 CuFeO₂ 在 FM 态时总的和各离子的电子部分态密度(DOS)分布

Fig.4 Total and partial density of states (DOS) of CuFeO₂ calculated in FM phase

面,使得晶体表现出导体的性质,当然这与 CuFeO₂ 作为半导体材料的性质^[9]是极不吻合的. 而由于 O 2p 态与 Fe 3d 态 e_g 轨道的 σ 型轨道交迭,使得 O 2p 态表现出较大的自旋极化,正如表 2 中给出的那样,O 离子在铁磁态时出现较大磁矩.

由于 FAFM 态和 ↑↑↓↓ AFM 态的能量极其接近,两种态下总的电子态密度分布也很相似,因此这里只在图 5 给出了 ↑↑↓↓ AFM 态时计算得到的电子态密度以及各原子部分态密度. 从图中不难发现,具有高自旋的 Fe 离子的自旋向上部分的电子态集中于 Cu 离子 3d 态电子能级之下,但在 O 2p 能带以上. 这样的电子态密度的分布与 X 射线发射光谱得到的数据^[15]相一致. 也就是说,在价带中较低能级部分主要是 O 2p 态电子的贡献,而在费米面下-2.5 至-1.5 eV 之间主要为 Cu 3d 态电子占据,并且其中出现相对较大的两处峰值,在-1.8 eV 左右电子分布最为密集. 由于考虑 ↑↑↓↓ AFM 结构,这时 Fe 3d 轨

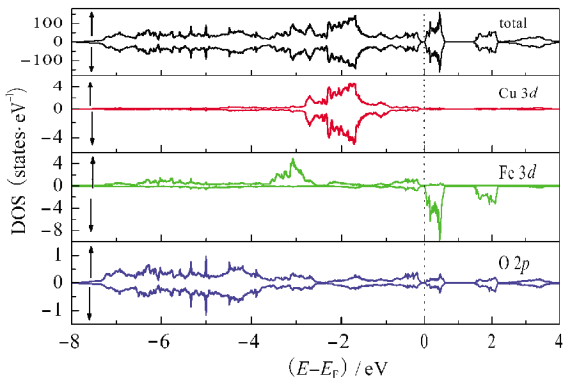


图 5 CuFeO₂ 在 ↑↑↓↓ AFM 态时总的和各离子的电子部分态密度分布

Fig.5 Total and partial density of states of CuFeO₂ calculated in ↑↑↓↓ AFM phase

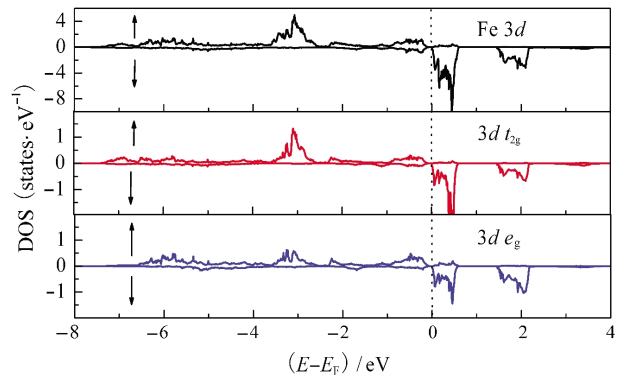


图 6 ↑↑↓↓ AFM 态时铁离子总的和各分轨道的电子态密度分布

Fig.6 Total and partial density of states of Fe ions calculated in ↑↑↓↓ AFM phase

道电子态被自旋劈裂为能量差大约为 3.8 eV 左右的自旋向上和自旋向下的态,自旋向上的 Fe 离子的 3d 态电子仍主要集中在-3.0 eV 左右,而未被占据的导带比铁磁态时更局域,主要集中在到费米面以上大约 0.8 eV 左右的能量范围内,这使得 CuFeO₂ 晶体价带和导带间出现了一个非常小的带隙,由于能隙较小,便于电子由价带顶向导带底的直接跃迁,从而证明 CuFeO₂ 晶体是一种非常好的半导体材料. 当然对于自旋向下 Fe 离子的 3d 态情况正好完全相反,即自旋向下的 3d 态电子主要集中在-3.0 eV 左右,未被占据的是自旋向上的能带(这里未画出). 在-6.0 eV 附近 Fe 3d 和 O 2p 微弱的轨道杂化导致了小峰值的出现,而 Cu 和 O 之间没有明显电子态密度交叠,说明 Cu-O 间的作用完全是依靠电子转移的离子键.

图 6 和图 7 给出了 ↑↑↓↓ AFM 态时 Fe 和 O 离子的分波态密度. 根据它们结合配位场情况,我们可

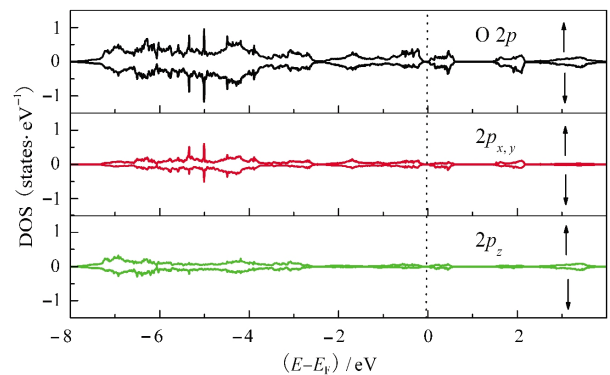


图 7 ↑↑↓↓ AFM 态时氧离子总的和各个分轨道的电子态密度分布

Fig.7 Total and partial density of states of O ions calculated in ↑↑↓↓ AFM phase

以更好地分析研究 CuFeO_2 内磁电性能的微观机理. 根据配位场理论, 配合物的中心离子或原子(Fe)与配体(O)之间存在静电作用形式的晶体场. 由于晶体场的存在, 使得分子或原子间相互对应的轨道发生重叠或杂化, 形成分子轨道. 在 CuFeO_2 中, 由于 Fe 处于 O 离子的变形的八面体配位场中, d 轨道发生分立, 其中 e_g 轨道(包括 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)与 O $2p_{x,y}$ 态在费米面以下 6 eV 右侧一个很宽的能量范围内形成 σ 型轨道杂化, 而 t_{2g} 轨道(包括 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 轨道)与 O $2p_z$ 态形成的 π 型轨道杂化则相对弱一些. 正是由于 Fe $3d$ 与 O $2p$ 态轨道交叠杂化, 使得 t_{2g} 和 e_g 态电子对磁矩的增大都有贡献, 由图 6 可见, 在 O $2p$ 态的能级范围内, t_{2g} 和 e_g 态的部分态密度中自旋向上和向下的明显不同, 而且 O $2p$ 态电子也出现了较小的自旋极化(磁矩为 $0.069\mu_B$). 同时能级最低的导带底主要为 t_{2g} 轨道占据, 按照方向性 d^0 法则^[26], 某轨道的 d 电子空缺正好为发生该轨道方向的铁电极化提供了有利的化学环境. 可见晶格的变形导致的铁电极化方向应该发生在基平面内, 这也是被实验所证实了的^[27]. 而如果基态为铁磁态, 由于 Fe $3d$ 与 O $2p$ 态轨道发生相对较强的交叠杂化, 使得费米面附近 Fe $3d$ 自旋向下轨道被电子部分占据, 从而缺乏了驱动铁电极化所必须的 $3d$ 态全空轨道.

3 结 论

运用第一性原理的全势线性化缀加平面波的从头计算方法, 考虑非局域化作用的广义梯度近似, 从非共线的磁性结构出发, 计算优化了 FM, FAFM 和 $\uparrow\uparrow\downarrow$ AFM 三种不同磁性构型的晶体结构, 仔细分析了磁性结构对稳定晶体结构、能隙和磁矩等的作用, 得出了与实验较为一致的结果. 发现 $\uparrow\uparrow\downarrow$ AFM 结构下, 晶体具有最稳定的结构、最大的磁矩和光学能隙. 并且依据配位场理论对具有最低能量的 $\uparrow\uparrow\downarrow$ AFM 自旋排列时晶体的电子结构进行了详细的计算分析, 结果发现, 具有高自旋的 Fe 离子 $3d$ 电子自旋向上的子带中心位于 Cu $3d$ 能态之下, O $2p$ 能态以上. 位于由 O 离子构成的变形八面体配位场中心的 Fe 离子, 其 $3d$ 轨道发生分立, e_g 轨道电子与 O $2p_{x,y}$ 态在费米面下形成 σ 型轨道杂化, 而 t_{2g} 轨道与 O $2p_z$ 态则形成相对较弱的 π 型轨道杂化. Fe 离子 $3d$ 态自旋向下的空轨道, 特别是位于导带底的 t_{2g} 轨道为基平面内可能的铁电极化提供了驱动力.

References

- 1 Wang, K. F.; Liu, J. M.; Ren, Z. F. *Adv. Phys.*, **2009**, **58**: 321
- 2 Cheong, S. W.; Mostovoy, M. *Nature Mater.*, **2007**, **6**: 13
- 3 Zhao, F.; Liu, Y. J.; Li, N.; Lin, B. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**: 511 [赵峰, 刘英骏, 李能, 林炳雄. 物理化学学报, **2001**, **17**: 511]
- 4 Ye, F.; Fernandez-Baca, J. A.; Fishman, R. S.; Ren, Y.; Kang, H. J.; Qiu, Y.; Kimura, T. *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, **99**: 157201
- 5 Ye, F.; Ren, Y.; Huang, Q.; Fernandez-Baca, J. A.; Dai, P.; Lynn, J. W.; Kimura, T. *Phys. Rev. B*, **2006**, **73**: 220404
- 6 Kimura, T.; Lashley, J. C.; Ramirez, A. P. *Phys. Rev. B*, **2006**, **73**: 220401
- 7 Collins, M. F.; Petrenko, O. A. *Can. J. Phys.*, **1997**, **75**: 605
- 8 Lummen, T. T. A.; Strohm, C.; Rakoto, H.; Nugroho, A. A.; van Loosdrecht, P. H. M. *Phys. Rev. B*, **2009**, **80**: 012406
- 9 Terada, N.; Nakajima, T.; Mitsuda, S.; Kitazawa, H.; Kaneko, K.; Metoki, N. *Phys. Rev. B*, **2008**, **78**: 014101
- 10 Nakajima, T.; Mitsuda, S.; Kanetsuki, S.; Tanaka, K.; Fujii, K.; Terada, N.; Soda, M.; Matsuura, M.; Hirota, K. *Phys. Rev. B*, **2008**, **77**: 052401
- 11 Terada, N.; Narumi, Y.; Sawai, Y.; Katsumata, K.; Staub, U.; Tanaka, Y.; Kikkawa, A.; Fukui, T.; Kindo, K.; Yamamoto, T.; Kanmuri, R.; Hagiwara, M.; Toyokawa, H.; Ishikawa, T.; Kitamura, H. *Phys. Rev. B*, **2007**, **75**: 224411
- 12 Liu, J.; Liu, Y.; Chen, X. M.; Dong, H. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**: 107 [刘俊, 刘宇, 陈希明, 董会宁. 物理化学学报, **2009**, **25**: 107]
- 13 Wu, G. X.; Zhang, J. Y.; Wu, Y. Q.; Li, Q.; Chou, K. C.; Bao, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**: 55 [吴广新, 张捷宇, 吴永全, 李谦, 周国治, 包新华. 物理化学学报, **2008**, **24**: 55]
- 14 Dang, H. L.; Wang, C. Y.; Yu, T. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, **56**: 369 [党宏丽, 王崇愚, 于涛. 物理学报, **2007**, **56**: 369]
- 15 Galakhov, V. R.; Poteryaev, A. I.; Kurmaev, E. Z.; Anisimov, V. I.; Bartkowski, S.; Neumann, M.; Lu, Z. W.; Klein, B. M.; Zhao, T. R. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**: 4584
- 16 Mekata, M.; Yaguchi, N.; Takagi, T.; Mitsuda, S.; Yoshizawa, H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, **104-107**: 823
- 17 Seshadri, R.; Felser, C.; Thieme, K.; Tremel, W. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**: 2189
- 18 Eyert, V.; Frésard, R.; Maignan, A. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**: 2370
- 19 Benko, F. A.; Koffyberg, F. P. *J. Phys. Chem. Solids*, **1987**, **48**: 431
- 20 Ong, K. P.; Bai, K.; Blaha, P.; Wu, P. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 634
- 21 Eyert, V.; Frésard, R.; Maignan, A. *Phys. Rev. B*, **2008**, **78**: 052402
- 22 Blochl, P. E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**: 17953
- 23 Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**: 1758
- 24 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- 25 Zhong, C. G.; Jiang, X. F.; Yu, H. L.; Jiang, Q.; Fang, J. H.; Li, Z. Y. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, **321**: 1260
- 26 Filippetti, A.; Hill, N. A. *Phys. Rev. B*, **2002**, **65**: 195120
- 27 Nakajima, T.; Mitsuda, S.; Takahashi, K.; Yamano, M.; Masuda, K.; Yamazaki, H.; Prokes, K.; Kiefer, K.; Gerischer, S.; Terada, N.; Kitazawa, H.; Matsuda, M.; Kakurai, K.; Kimura, H.; Noda, Y.; Soda, M.; Matsuura, M.; Hirota, K. *Phys. Rev. B*, **2009**, **79**: 214423