

量子顺电 EuTiO_3 材料基态磁性的 第一性原理研究*

李诚迪¹⁾ 赵敬龙¹⁾ 仲崇贵^{1)2)†} 董正超¹⁾ 方靖淮¹⁾

1)(南通大学理学院, 南通 226007)

2)(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2013年11月6日收到; 2014年1月22日收到修改稿)

EuTiO_3 是钙钛矿结构的量子顺电体, 实验发现其基态具有平面各向异性 G 类反铁磁结构. 本文运用基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了 EuTiO_3 处于量子顺电相和应力作用下处于铁电四方相时可能的自旋取向和自旋交换耦合作用, 分析了自旋耦合作用的路径, 探讨了应力对磁性交换路径的作用. 结果发现: 当体系自由时, EuTiO_3 具有自旋沿 [110] 方向平面内单轴各向异性的 G 类反铁磁结构, 该结构下 Eu 离子 4f 电子自旋通过处于面心位置的 O 2p 实现自旋反铁磁性的超交换耦合, 而在外加应力诱导的铁电四方结构下, 由于自旋交换路径中 Eu—O—Eu 键角改变, Eu 4f 电子自旋实现了 [110] 方向的铁磁交换耦合.

关键词: 磁性, 自旋有序, 超交换作用, 磁电效应

PACS: 75.47.Lx, 75.25.-j, 75.30.Et, 75.85.+t

DOI: 10.7498/aps.63.087502

1 引言

多铁性材料是指那些同时具有铁电、铁磁或铁弹等两种或两种以上有序共存的材料, 多铁材料的不同铁性之间通过共存耦合作用所激发的一些新颖的物理性质, 极大程度地拓宽了铁性材料的应用范围. 在已知的多铁材料中, 对钙钛矿材料的研究最为广泛, 发展最快. 多铁钙钛矿材料不仅因多铁性共存, 而且由于具有高温超导和巨磁电阻等效应而备受关注. 近年来, 钙钛矿多铁材料在信息储存、磁电传感、自旋电子学设计等方面的应用研究正成为国内外研究的热点^[1-7].

EuTiO_3 是一种具有正交钙钛矿结构的先兆性铁电体, 其介电常数呈现出类似于居里-外斯定律的行为, 显示出发生铁电相变的征兆, 但由于声子谐振膜足够大的量子起伏抑制了极化长程有序, 使得该晶体在整个温度范围内都始终无法从顺电立

方相相变到铁电四方相, 故又称之为量子顺电体. 与 SrTiO_3 , KTaO_3 , CaTiO_3 等量子顺电材料一样, EuTiO_3 具有高介电常数、低介电损耗和对外场和温度可调谐等独特的物理性质, 但与一般量子顺电材料不同的是 EuTiO_3 还具有很强的自旋与介电性质耦合^[8-12]. 实验研究发现, 虽然 EuTiO_3 在极低温下也不会发生铁电相变, 但是它的顺电相却是极不稳定的, 一定的外在条件极易诱发其铁电相变. 如对 EuTiO_3 外加电场、磁场或者对 EuTiO_3 进行一些阳离子掺杂、氧同位素替代, 这些都有利于极化长程有序的形成, 使晶体表现出稳定的宏观极化^[13-15].

其实作为典型的钙钛矿结构材料, EuTiO_3 晶体早在 20 世纪 60 年代就已经被成功制备, 且发现其具有 G 型反铁磁结构, 磁性相变温度为 5.5 K^[16]. 但直到 2001 年人们发现了在磁相变时 EuTiO_3 的介电常数有着 7% 显著变化之后, 其具有的磁电耦合效应才得以揭示^[8]. 随后的研究发现, 将 Eu-

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974104, 50832002)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2012655)、江苏省教育厅青蓝工程和南通大学博士研究生科研启动基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chgzhang@ntu.edu.cn

TiO₃ 薄膜外延生长在不同基底上, 由于晶格失配所产生的基底应力作用不仅可以诱发宏观极化, 而且还能导致电子自旋排列从反铁磁性有序相变到铁磁性有序, 表现出铁电和铁磁有序的共存^[13,17]. 近年来, Fennie和Rabe^[18]利用第一性原理研究外加电磁场对EuTiO₃中反铁磁铁电相和铁磁-铁电相竞争作用时, 也从理论上预测了双轴应力作用会导致同样的相变. 虽然实验和理论都确实证明了这一点^[18-20], 但这些研究都没有对其相变的机制进行详细的分析. 另外, Scagnoli等^[21]利用中子粉末衍射和X射线单晶磁共振散射研究EuTiO₃基态磁性结构时发现, EuTiO₃的磁性单轴各向异性并非沿着 c 轴方向, 而是沿着 ab 平面内对角线方向的G型反铁磁结构. 这一实验结果目前也没有得到理论上的进一步验证.

本文运用基于密度泛函理论的第一性原理的投影缀加平面波法(PAW), 结合非局域作用的广义梯度近似(GGA), 通过优化计算在顺电立方相和应力诱导的铁电四方相下四种可能的磁性构型, 且每种构型下磁矩分别沿 c 轴, a 轴和 ab 平面内对角线 $[110]$ 方向时的晶体结构和原子内部结构, 通过比较不同磁性构型时的能量, 研究了EuTiO₃在立方相和四方相下的基态磁性结构及自旋取向, 将能量拟合到海森堡方程, 得到了不同晶体结构下的磁性交换耦合系数, 并进一步从超交换耦合作用的角度分析了应变作用下基态磁性及其变化的原因.

2 结构与计算方法

2.1 晶体和磁性结构

根据实验测量, 高温下EuTiO₃处于具有正交钙钛矿结构的立方顺电相, 如图1所示. 但无论是压应变还是在张应变作用时, EuTiO₃都将相变到铁电四方相, 具有类似于低温BaTiO₃的铁电四方结构, 其内部原子偏离对称中心, 发生结构的对称性破缺, 诱发位移型的铁电相变, 空间对称性降为 $P4mm$. 因此, 在本文的计算分析中, 对于铁电四方相, 我们考虑EuTiO₃具有低温BaTiO₃的晶体结构. 相比于立方顺电相, 在铁电四方相下不仅晶体原胞的 ab 平面内晶格常数与 c 轴方向的晶格常数比值发生变化, 其内部原子的位置也发生了较大移动, 所有O原子向下偏移而Ti则向上移动.

对于其磁性结构, 由于不同磁性离子的电子自旋交换耦合的作用路径不同, 决定了不同磁性立方钙钛矿化合物可能有不同磁有序结构^[22,23]. 这里我们选择了四种不同的共性自旋有序结构作为研

究对象, 分别是: A型反铁磁结构(AAFM), 在同一层中自旋为平行排列, 而在相邻的上下层中, 自旋反平行排列; C型反铁磁结构(CAFM), 沿 c 轴方向自旋平行排列, 最近邻的轴间自旋反平行耦合, 而次近邻轴间自旋平行方向排列, 表现为铁磁耦合; F型铁磁结构(FM), 对应于铁磁耦合结构, 所有的Eu离子自旋均平行排列, 方向相同; G型反铁磁结构(GAFM), 所有最近邻的Eu离子之间电子自旋均为反平行排列, 次近邻间平行排列. 可见, 在这四类磁性结构中, 其中三种对应于不同的反铁磁自旋排列, 只有FM型是完全的铁磁结构.

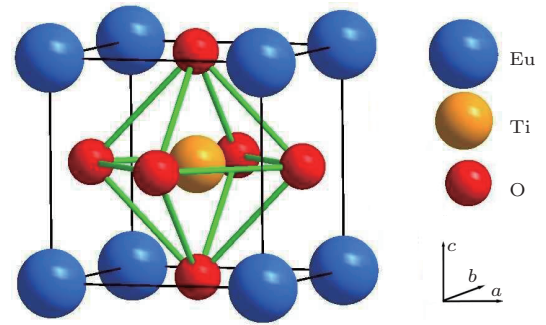


图1 (网刊彩色) EuTiO₃在立方顺电相下的晶体结构

为了研究在两种不同晶体结构下磁性基态时自旋极化的取向, 我们把同一磁性结构下的自旋极化方向又分为三种情况讨论. 它们是自旋极化分别沿 $[001]$, $[100]$ 和 $[110]$ 方向. 综合四种磁有序结构以及每种有序结构下的三种自旋极化, 我们对每种结构下共12种磁性构型分别进行计算. 以立方顺电相为例, Eu离子的磁性构型如图2所示.

2.2 计算方法

我们运用基于密度泛函理论的第一性原理中的投影缀力平面波方法通过VASP软件包执行计算^[24-26], 考虑广义梯度近似(GGA)对立方和四方相下共24种不同磁性构型进行研究. 计算中平面波截断能取450 eV, 晶格优化时单胞能量收敛到 10^{-4} eV, 在布里渊区内使用标准的Monkhorst-Pack方法对系统能量和电荷密度选择 k 空间的网格点进行积分计算, 平衡态时每个原子上的作用力不超过 10^{-3} eV, 单胞中 k 点取 $12 \times 12 \times 12$. 由于电子自旋导致的对称性降低, 我们设置的单胞为初始原胞的4倍大小, 大小为 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2c$, 其中拥有4个Eu, 4个Ti和12个O, 一共有20个原子. 计算中考虑Eu 4f电子的在位库仑势 U 作用, 执行GGA+ U 计算, 在位库仑势取值为 $U = 5.2$ eV, $J = 0.8$ eV^[27].

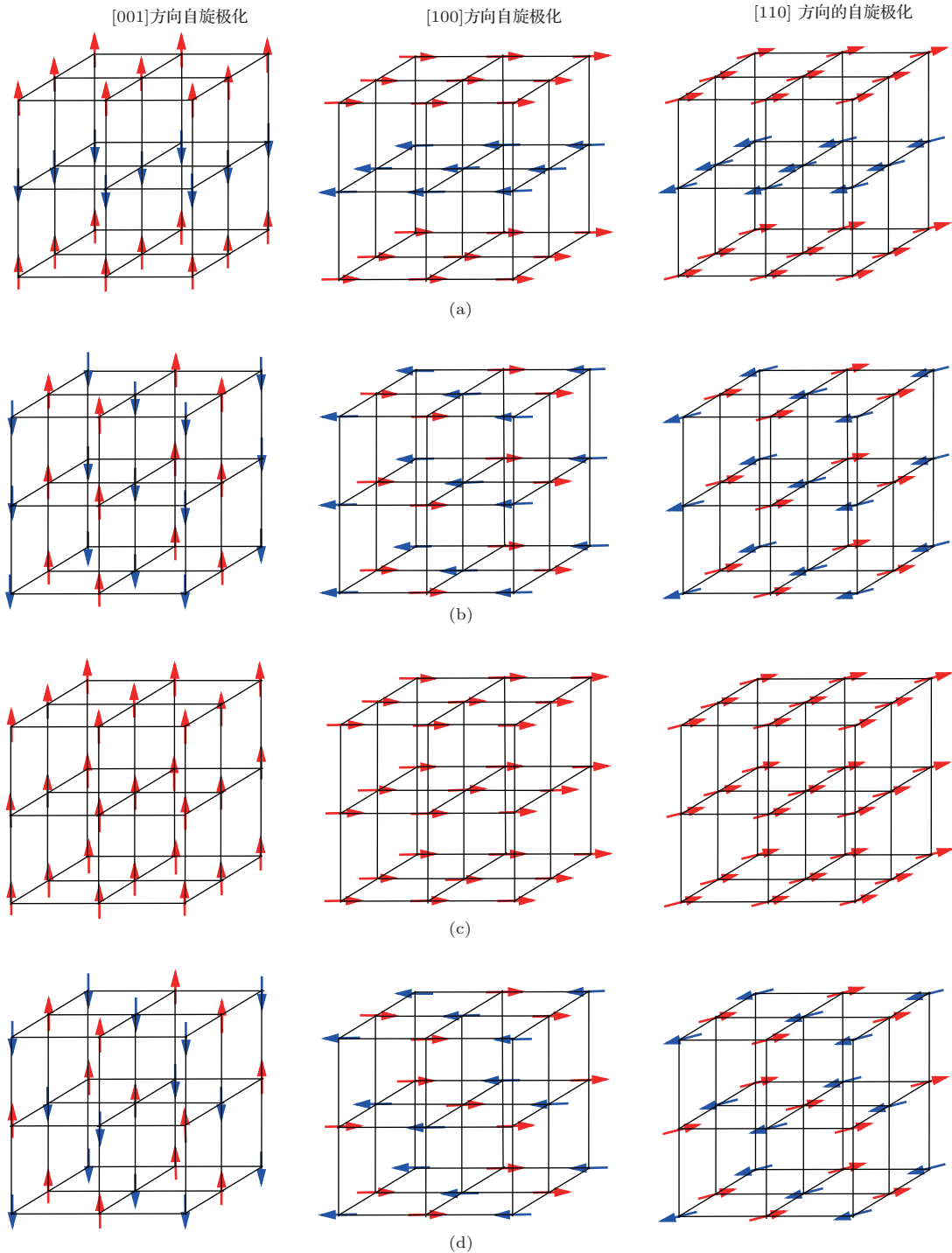


图2 顺电立方相下 12 种可能的磁性结构 (图中箭头方向表示 Eu 离子自旋取向) (a) AAFM 型; (b) CAFM 型; (c) FM 型; (d) GAFM 型

3 结果与讨论

3.1 磁性结构和自旋极化取向分析

首先, 我们研究 EuTiO_3 处于顺电立方态下的磁性性质及其自旋极化取向. 为了详细地比较分析不同磁性结构下的能量对自旋极化方向的依赖, 我们在高对称性 $Pm3m$ 顺电相结构下, 对 12 种不同

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后, 准确计算得到不同磁性平衡态时的能量.

顺电立方相下各自旋态的能量分布如图 3 所示, 这里我们以 GAFM 且自旋沿 [110] 方向磁性构型计算得到的能量为参考, 其他各自旋态能量与其差作为纵坐标. 通过纵向对比四大类型磁性结构下的能量, 可以发现顺电立方相下 GAFM 反铁磁结

构下单胞的能量最低, 其次是铁磁结构, 单胞能量最高的是 CAFM 反铁磁结构, 可见低温下顺电立方相时 EuTiO_3 具有 G 类反铁磁的基态磁性结构, 这也是被大量实验已经证实了的结果 [8,9,11]. 其次, 从图中还可看出, 即使 GAFM 型单胞能量最低, 但与 FM 型磁性结构的单胞能量很接近, 说明 GAFM 型的反铁磁结构不是很稳定, 一定的外加作用很容易导致 EuTiO_3 的基态磁性发生相变, 转变成自旋平行排列的铁磁性结构. 事实上, 实验和理论的研究结果都已经表明, 一定的外加应变 (应力) 不仅能改变 EuTiO_3 的基态磁性结构, 还能使 EuTiO_3 晶体发生结构对称性破缺, 由立方顺电相变为四方铁电相.

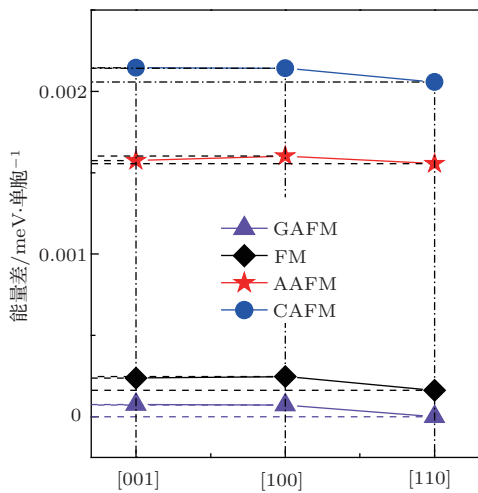


图3 不同磁性结构不同自旋极化方向时单胞的相对能量

对于各向同性的 GAFM 型反铁磁结构, 也许无论自旋沿哪个方向极化, 能量均应相同. 然而我们发现, 无论对于哪种磁性结构, 自旋沿 c 轴极化时的能量比同磁性结构下自旋在平面内的极化均要高, 当自旋为 G 类反铁磁结构且自旋极化取向沿 [110] 方向时单胞能量达到最低, 也就是说在立方顺电相时 EuTiO_3 的磁性基态实际上应该是自旋极化沿原胞底面 ab 平面内对角线方向的 G 类反铁磁态, 如图 2 所示. 可见这与文献 [21, 28] 利用中子粉末衍射和 X 射线磁共振散射所得到的基态磁性结构及自旋取向是一致的, 他们通过实验测量发现 EuTiO_3 中 Eu 离子的电子自旋极化并非沿着 c 轴方向, 而是沿着 ab 平面内对角线方向 $\pm 5^\circ$ 范围内的 GAFM 型反铁磁结构.

下面研究在外加应力作用下 EuTiO_3 自旋态的变化情况. 我们对 EuTiO_3 施加 ab 平面内二维双轴压应力, 导致 EuTiO_3 产生平面内的压应变, 压应变导致 EuTiO_3 处于四方相, c 轴拉长, 压应变大

小为 1.25%. 事实上张应变亦或是压应变导致 EuTiO_3 发生相变时, 不仅仅只是 c 轴长度的改变使晶体转变到四方相, 更主要的是其单胞内部原子位置的对称性破缺, 单胞内出现局域的电偶极矩, 从而晶体宏观上出现铁电极化. 因此接下来我们将基于应变诱导的铁电态研究其四方相下不同的磁性结构.

根据立方顺电相基态时的自旋极化取向, 在铁电四方相时我们同样假设自旋易极化轴沿 [110] 方向, 计算得到了压应变导致的铁电态下不同磁性结构时的相对优化能量, 如图 4 所示. 我们发现, 在铁电四方相下, 具有自旋同向排列的 F 型铁磁态将具有最低的单胞能量, 而此时的 GAFM 型反铁磁态单胞能量明显高于铁磁态的能量. 如果说在顺电立方相下 G 型反铁磁态能量只是略低于铁磁态使得 G 型反铁磁极不稳定, 但在铁电四方相下, 情况则明显相反, G 型反铁磁态的单胞能量要比铁磁态高很多, 说明了在应变作用下铁磁基态的稳定性. 可见通过外加应变, 不仅可改变原子内部的位置, 改变晶格的对称性, 产生宏观极化, 而且可以改变材料的磁性结构, 实现铁磁和铁电的共存. 这直接证明了 EuTiO_3 晶体中强烈的自旋与晶格耦合 [8,17,18]. 这种显著的自旋晶格耦合必然导致 EuTiO_3 宏观上表现出很大的磁电效应.

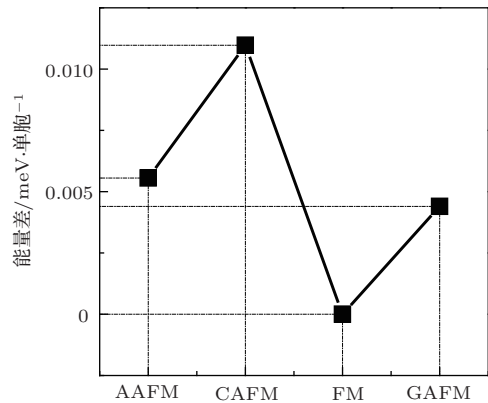


图4 铁电四方相下自旋极化沿 [110] 方向时四种磁性态的单胞能量比较

3.2 自旋交换耦合作用分析

晶体在不同对称结构下不同的磁性有序取决于该结构下的自旋交换耦合, 因此下面着重分析顺电立方相和铁电四方相结构下自旋的近邻交换耦合作用. 我们通过对最近邻和次近邻交换耦合作用的计算以及分析超交换作用路径来研究相应结构下的磁性有序来源. 图 5 (a) 和 (b) 给出的是顺电立方和铁电四方相磁性基态结构下的 Eu 离子电子自

旋交换耦合作用. 其中 J_1 表示顺电相最近邻交换耦合作用, 而 J_2 表示次近邻交换耦合, 这里在顺电立方结构下我们只考虑到次近邻耦合. 而在二维平面压应力诱导的铁电四方结构下, 原先的交换耦合由于结构和离子之间相对位移的改变而发生分裂,

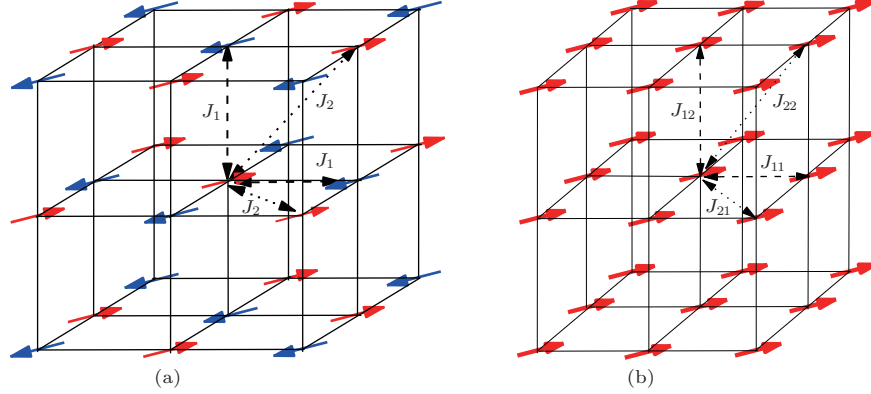


图5 (a) 顺电立方, (b) 铁电四方结构下 Eu 离子电子自旋交换耦合作用路径

假设轨道磁矩 $L = 0$, 忽略磁性各向异性, 将前面在不同自旋构型下所获得的单胞总能量拟合到自旋海森堡模型 $H = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ 即可获得近邻的交换作用耦合. 这里 i, j 是格点位置, \mathbf{S}_i 是在 i 位点的自旋矢量, J_{ij} 是 Eu 4f 电子在 i 和 j 位置之间的自旋交换作用常数. Eu^{2+} 离子基态自旋为 $S = 7/2$. 对于一个包含 20 个原子的超原胞, 在顺电立方结构下, 不同磁性构型对应的总能量可表示成如下形式:

$$\begin{aligned} E_F &= E_0 + 2|S|^2(-12J_1 - 24J_2), \\ E_A &= E_0 + 2|S|^2(-4J_1 + 8J_2), \\ E_C &= E_0 + 2|S|^2(4J_1 + 8J_2), \\ E_G &= E_0 + 2|S|^2(12J_1 - 24J_2). \end{aligned}$$

这里 E_0 是不考虑磁性耦合时的能量, E_F , E_A , E_C 和 E_G 分别表示 FM, AAFM, CAFM 和 GAFM 型的能量. 将不同自旋态下的总能量代入上述方程, 通过最小二乘法拟合, 得到自旋交换作用的结果是最近邻交换耦合常数 $J_1 = -0.016$ K, 次近邻 $J_2 = 0.066$ K. 可见, 我们计算得到的结果介于实验结果 $J_1 = -0.014$ K, $J_2 = 0.037$ K^[16,29] 和基于 hybrid Hartree-Fock 密度泛函计算得到的结果 $J_1 = -0.023$ K, $J_2 = 0.092$ K^[30] 之间, 但相比于在自旋极化沿 c 轴时计算得到的最近邻耦合 $J_1 = -0.08$ K 和次近邻耦合 $J_2 = 0.06$ K^[31], 我们发现自旋沿平面 $[110]$ 方向极化时得到的最近邻反铁磁耦合作用更弱而次近邻铁磁耦合则更强. 不管是实验值还是理论值, EuTiO_3 的 J_1 值小于零 J_2 大

假设最近邻 J_1 劈裂为 J_{11} 和 J_{12} , 次近邻劈裂为 J_{21} 和 J_{22} , 这样我们可以考虑到四近邻交换耦合. 如图 5 (b), J_{11} 表示 Eu 离子最近邻交换耦合作用, 而 J_{12} , J_{21} , J_{22} 则分别表示次近邻、第三近邻和第四近邻之间的交换耦合作用.

于零说明 Eu^{2+} 电子自旋为最近邻反铁磁、次近邻铁磁性的耦合, 是典型的 G 型反铁磁性有序. 不同于一般的反铁磁体, 这里 EuTiO_3 最近邻交换耦合常数 J_1 大小明显小于次近邻 J_2 , 说明最近邻反磁性交换作用较弱, 极易转化成铁磁交换耦合作用.

而在铁电四方相下, 根据海森堡模型, 不同磁性构型的总能量形式如下:

$$\begin{aligned} E'_F &= E'_0 + 2|S|^2(-8J_{11} - 4J_{12} - 8J_{21} - 16J_{22}), \\ E'_A &= E'_0 + 2|S|^2(-8J_{11} + 4J_{12} - 8J_{21} + 16J_{22}), \\ E'_C &= E'_0 + 2|S|^2(8J_{11} - 4J_{12} - 8J_{21} + 16J_{22}), \\ E'_G &= E'_0 + 2|S|^2(8J_{11} + 4J_{12} - 8J_{21} - 16J_{22}). \end{aligned}$$

同样, 这里 E'_F , E'_A , E'_C 和 E'_G 分别表示铁电四方结构下 FM, AAFM, CAFM 和 GAFM 磁性构型下的能量. 将铁电四方相下各自旋态的总能量代入上述方程, 得到自旋交换耦合作用常数的结果是最近邻 $J_{11} = 0.112$ K, 次近邻 $J_{12} = -0.021$ K, 第三近邻 $J_{21} = 0.058$ K, 第四近邻 $J_{22} = 0.070$ K. 我们将这些结果与顺电立方相下的结构进行比较, 发现在铁电四方相下各级近邻的交换耦合作用中, 第三、第四近邻的自旋耦合方式与立方相次近邻相比并没有根本变化, 仍然都为铁磁性耦合, 但交换耦合作用大小则由于二维压应力导致的平面内和平面间离子相对位移变化的不同而确实发生分裂. 可见, 由于顺电相下次近邻的强铁磁性耦合, 即使平面压应力使得晶体结构变化但并没有能改变磁性离子的次近邻自旋耦合方式. 平面内的最近邻耦合发生了根本性变化, 由立方相下的反铁磁耦合

$J_1 < 0$ 转变成四方相的铁磁耦合 $J_{11} > 0$, 而面间耦合即沿 c 轴方向的最近邻反铁磁耦合则有所增强 $|J_{12}| > |J_1|$.

我们可以借助安德森的超交换作用模型来解释最近邻交换作用的根本性变化. 在钙钛矿结构中, 一般认为最近邻 Eu^{2+} 之间电子自旋耦合可通过处于面心位置的 O $2p$ 轨道实现 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 的超交换作用. 在无应力作用时, EuTiO_3 处于顺电立方相, 这时无无论是平面内还是 c 轴方向最近邻 Eu 之间的超交换路径 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 之间均形成 90° 的键角, 见图 6 (a). 而在铁电四方相中, 一方面 Eu 离子的位置移动, 相对距离变化, 同时上下底面的 O 离子偏离平面中心沿 c 轴方向出现向下的位移, 如图 6 (b) 和 (c) 所示. 不难发现, O 离子对平面的偏移使得平面内最近邻的 Eu 之间的自旋交换耦合路径 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 均形成小于 90° 的键角. 而侧面内

的 O 离子沿 c 轴方向偏离 Eu 的对称中心, 同样使得平面内的最近邻交换路径 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 键角小于 90° , 但却使平面间的近邻 Eu 之间的自旋交换作用路径 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 的键角变成大于 90° . 根据安德森超交换作用模型, 平面内的自旋交换路径中 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 键角由顺电立方相的 90° 全部变为小于 90° , 说明其自旋交换耦合均由弱反铁磁性耦合 $J < 0$ 变为铁磁性耦合 $J > 0$, 而平面间次近邻 Eu 的交换耦合路径中 $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ 键角增大, 可见反铁磁性耦合得到进一步增强. 但是, 由于第三近邻和第四近邻的铁磁性耦合, 使得晶格中某些离子自旋处于反铁磁和铁磁交换作用相互竞争的阻挫状态, 而由于主要近邻均为铁磁性交换耦合作用, 使得铁磁性耦合占据了竞争的优势, 故最终整个系统均表现为铁磁性.

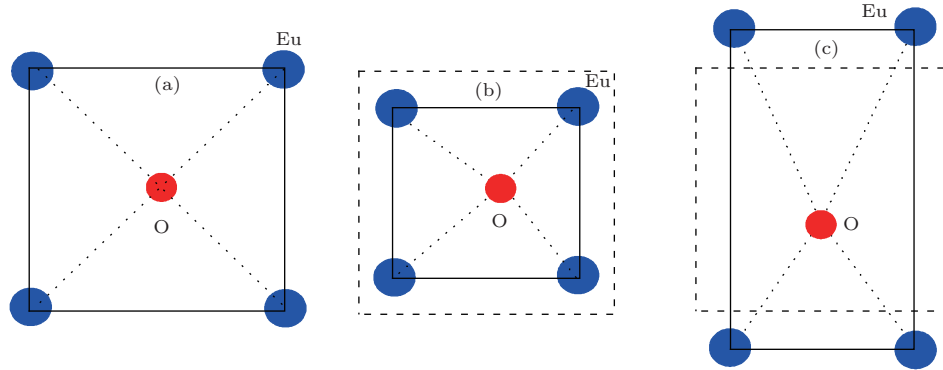


图6 EuTiO_3 原胞在顺电立方相 (a) 以及铁电四方相的底面 (b) 和侧面 (c) 的 Eu, O 原子排列, 立方相时, 侧面和底面内原子排布一致, 四方相时侧面和底面的原子排列出现很大的不同; (b) 和 (c) 中外框虚线表示未发生应变时的形状

4 结 论

至此, 通过运用基于密度泛函理论的第一性原理的投影缀加平面波法, 结合非局域作用的广义梯度近似, 我们优化计算了在立方相和应力诱导的四方相下 EuTiO_3 的四种不同磁性结构且存在的不同自旋取向时的晶体结构和原子内部结构, 得到各自自旋结构下的能量, 比较研究了立方相和四方相下的基态磁性结构及自旋取向. 结合海森堡方程, 得到了不同结构下的自旋交换耦合作用系数, 从而进一步从结构变化的角度分析自旋交换耦合作用及其路径变化的原因. 结果显示, 在无应变状态下, G 类反铁磁结构具有相对稳定的能量, 且 Eu 离子电子自旋取向沿 ab 平面内原胞面对角线 $[110]$ 方向时体系的能量最低. 平面二维压应力使得原子发生位移, 晶体结构变化到铁电四方相时, 由于各级近邻自旋交换耦合的变化使得基态磁性也发生根本转

变, 我们借助于安德森的超交换作用模型很好地解释了近邻交换作用的变化, 从而从根本上解释了磁性改变的机制.

参考文献

- [1] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [2] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [3] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [4] Zhong C G, Chen Q, Dong Z C, Fang J H 2011 *J. Nan-tong Univ.* **10** 58
- [5] Yao C D, Geng F F, Gao H, Xu Y L, Zhang A M, Tang C M, Zhu W H, Gong J F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5332 (in Chinese)[姚长达, 耿芳芳, 高虹, 徐云玲, 张爱梅, 唐春梅, 朱卫华, 巩江峰 2010 物理学报 **59** 5332]
- [6] Zhu H W, Jiang P, Wang S L, Tang W H, Mao L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5710 (in Chinese)[朱晖文, 姜平, 王顺利, 唐为华, 毛凌峰 2010 物理学报 **59** 5710]

- [7] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Jiang X F, Luo L J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7227 (in Chinese)[仲崇贵, 蒋青, 方靖淮, 江学范, 罗礼进 2009 物理学报 **58** 7227]
- [8] Katsufuji T, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054415
- [9] Jiang Q, Wu H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2121
- [10] Jiang Q, Wu H 2002 *Chin. Phys.* **11** 1303
- [11] Shvartsman V V, Borisov P, Kleemann W, Kamba S, Katsufuji T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 064426
- [12] Kamba S, Nuzhnyy D, Vanek P, Savinov M, Knize K, Shen Z, Santava E, Maca K, Sadowski M, Petzelt J 2007 *Europhys. Lett.* **80** 27002
- [13] Kugimiya K, Fujita K, Tanaka K, Hirao K 2007 *J. Magn. Mater.* **310** 2268
- [14] Sushkov A O, Eckel S, Lamoreaux S K 2010 *Phys. Rev. A* **81** 022104
- [15] Rushchanskii K Z, Kamba S, Goian V, Vanek P, Savinov M, Prokleska J, Nuzhnyy D, Knízek K, Laufek F, Eckel S, Lamoreaux S K, Sushkov A O, Lezaic M, Spaldin N A 2010 *Nat. Mater.* **9** 649
- [16] McGuire T R, Shafer M W, Joenk R J, Alperin H A, Pickart S J 1966 *J. Appl. Phys.* **31** 981
- [17] Lee J H, Fang L, Vlahos E, Ke X, Jung Y W, Kourkoutis L F, Kim J W, Ryan P J, Heeg T, Roeckrath M, Goian V, Bernhagen M, Uecker R, Hammel P C, Rabe K M, Kamba S, Schubert J, Freeland J W, Muller D A, Fennie C J, Schiffer P, Gopalan V, Johnston-Halperin E, Schiomi D G 2010 *Nature* **466** 954
- [18] Fennie C J, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 267602
- [19] Zhou W L, Xia K, Xu D, Zhong C G, Dong Z C, Fang J H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097702 (in Chinese)[周文亮, 夏坤, 许达, 仲崇贵, 董正超, 方靖淮 2012 物理学报 **61** 097702]
- [20] Allieta M, Scavini M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184107
- [21] Scagnoli V, Allieta M, Walker H, Scavini M, Katsufuji T, Sagarna L, Zaharko O, Mazzoli C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094432
- [22] Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Delin A Eriksson 2002 *Phys. Rev. B* **65** 06445
- [23] Søndena R, Ravindran P, Stønlén S, Grande T M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144102
- [24] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Ranjan R, Nabi H S, Pentcheva R 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 406217
- [28] Petrović A P, Kato Y, Sunku S S, Ito T, Sengupta P, Spalek L, Shimuta M, Katsufuji T, Batista C D, Saxena S S, Panagopoulos C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 064103
- [29] Chen C L, De Benedetti S, Barros F, De S 1974 *Phys. Rev. B* **10** 3913
- [30] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Murakami H, Tanaka K, Tanaka I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214421
- [31] Wu T, Cao H 2012 *J. Soochow Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **28** 75

First-principles study of magnetic ground state of quantum paraelectric EuTiO_3 material*

Li Cheng-Di¹⁾ Zhao Jing-Long¹⁾ Zhong Chong-Gui^{1)2)†}
Dong Zheng-Chao¹⁾ Fang Jing-Huai¹⁾

1) (School of Sciences, Nantong University, Nantong 226007, China)

2) (School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(Received 6 November 2013; revised manuscript received 22 January 2014)

Abstract

Magnetic ground state of perovskite structure quantum paraelectric EuTiO_3 has been known to have a planar anisotropic G-type antiferromagnet structure according to the experimental study. In this paper, based on density functional theory, first-principles computations are performed to investigate the magnetic properties and spin-exchange interaction of EuTiO_3 in both of the quantum paraelectric phase and ferroelectric tetragonal phase under stress. By analyzing the energies of different magnetic structures and paths of spin exchange coupling as well as the effect of stress on the magnetic exchange paths change, it is found that when the system of EuTiO_3 is free, it has a G-type antiferromagnetic structure with uniaxial anisotropic spin along [110] direction. Furthermore, in this structure, Eu 4f electron spin achieves antiferromagnetic super-exchange coupling via O 2p state at face-centered position. However, in the ferroelectric tetragonal phase structure induced by applied stress field, Eu 4f electron spin achieves ferromagnetic exchange coupling in [110] direction due to the variation of Eu–O–Eu bond angle in spin exchange path.

Keywords: magnetic, spin ordering, super-exchange interaction, magnetoelectric effects

PACS: 75.47.Lx, 75.25.-j, 75.30.Et, 75.85.+t

DOI: [10.7498/aps.63.087502](https://doi.org/10.7498/aps.63.087502)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974104, 50832002), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2012655), the Qing Lan Project of the Education Department of Jiangsu Province, China, and the Initializing Funds for Scientific Research of Doctors in Nantong University, China.

† Corresponding author. E-mail: chgzhong@ntu.edu.cn