

磁性材料磁有序的分子场来源

齐伟华 李壮志 马丽 唐贵德 吴光恒 胡凤霞

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials

Qi Wei-Hua Li Zhuang-Zhi Ma Li Tang Gui-De Wu Guang-Heng Hu Feng-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 067501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.067501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热处理对钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$ 离子价态和磁结构的影响

Influence of thermal treatment on the ionic valence and the magnetic structure of perovskite manganites

$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$

物理学报.2016, 65(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.027501>

多铁材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 的介电、铁磁特性和高温磁相变

Dielectric properties and high temperature magnetic behavior on multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ceramics

物理学报.2015, 64(24): 247502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247502>

电子自旋共振研究 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{BO}_5$ nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

磁性材料磁有序的分子场来源*

齐伟华¹⁾ 李壮志¹⁾ 马丽¹⁾²⁾ 唐贵德^{1)2)†} 吴光恒²⁾ 胡凤霞²⁾

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024)

2) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2016年11月15日收到; 2016年12月8日收到修改稿)

对于磁性材料磁有序能的来源, 即外斯分子场来源, 本文提出一个模型: 在磁性金属和合金中的相邻离子实之间, 以及磁性氧化物的相邻阴阳离子间, 其外层轨道上高速运动的电子分别有一定概率形成三种不同的状态. 1) 具有一定寿命的自旋相反的电子对, 称为外斯电子对 (WEP); 2) 距离很近且自旋方向相同的电子, 容易发生互相交换, 交换前后电子的自旋方向保持不变; 3) 当一个离子外层轨道有 2 个电子, 其相邻的离子外层轨道只有 1 个电子时, 前者多出的电子可以跃迁到后者的轨道上, 并且保持自旋方向不变. 我们认为, WEP 两个电子间的静磁吸引能是分子场 (即磁有序能) 的主要来源. 进而, 推导出 WEP 的能量表达式、两电子的平衡间距和最大间距, 探讨了在几种钙钛矿结构锰氧化物中形成外斯电子对的概率, 用以解释居里温度附近晶格常数随温度变化的特点. 结果表明这个模型是合理的.

关键词: 磁有序模型, 磁性氧化物, 磁性金属和合金

PACS: 75.10.-b, 75.47.Lx, 75.47.Np

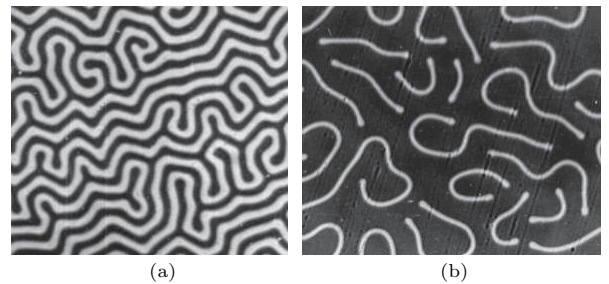
DOI: 10.7498/aps.66.067501

1 引言

1.1 磁畴和外斯分子场

铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性材料中存在磁畴. 利用偏光显微镜可在石榴石磁泡薄膜材料上观察到十分清晰的磁畴^[1,2], 如图 1 所示. 其中磁畴的宽度在微米数量级, 与薄膜的厚度有关. 膜越薄, 磁畴越窄. 在图 1 中的磁畴存在 N, S 极, 黑白磁畴代表相反的磁化方向. 图 1 (a) 是无外加磁场时的一种磁畴. 图 1 (b) 是经过一个直流磁场和一个脉冲磁场联合作用, 并且脉冲磁场撤销后的情况, 其中外磁场的方向与黑畴磁化方向平行. 这说明在一个磁畴中原子磁矩克服巨大的磁性排斥能有序排列起来. 为了解释使原子磁矩有序排列的巨大能量, 1907 年, 外斯提出了分子场假说^[3]. 按照这个假说: 铁磁性物质中包含有许多小区域, 即使没有

外磁场, 这些区域中也有自发磁化强度. 这些具有自发磁化强度的小区域称为磁畴. 磁畴内的自发磁化是由于晶体中有很强的内场而产生的, 这种内场可称为分子场^[3].

图 1 石榴石磁泡薄膜材料的两种磁畴^[1,2]Fig. 1. Magnetic domains of the garnet bubble film^[1,2].

戴道生和钱昆明^[3]在介绍分子场理论时, 估算了分子场的数值: 当温度达到居里温度时, 自发磁化消失, 此时原子的热运动能量与自发磁化的能量

* 国家自然科学基金 (批准号: 11174069)、河北省自然科学基金 (批准号: A2015205111)、河北省应用基础研究计划重点基础研究项目 (批准号: 16961106D) 和河北省教育厅青年基金 (批准号: QN2016015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanggd@hebtu.edu.cn

相当, 即

$$kT_C = H_m g S \mu_B, \quad (1)$$

其中 H_m 代表分子场强度, 玻尔磁子 $\mu_B = 9.271 \times 10^{-21}$ erg/Oe ($1 \text{ erg/Oe} = 10^{-3} \text{ J/T}$). 对于金属 Fe, 居里温度 $T_C = 1043 \text{ K}$, 当平均每个原子的磁矩近似为 $gS\mu_B = 2.22\mu_B$ 时, 可计算出 $H_m = 6.994 \times 10^6 \text{ Oe}$ ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$).

对于钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$, 令 (1) 式中的 gS 等于每个分子的平均磁矩 μ_{obs} , 可计算出这些样品的分子场强度 H_m . 计算结果和计算过程所用到的参数列于表 1 ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$). 对于如此巨大的分子场的来源, 至今没有得到满意的解释, 成为长期困扰铁磁性物理研究者的难题. 这可能是多年来磁学研究难以取得突破性进展的主要原因之一. 所以探讨这个问题具有十分重要的意义.

表 1 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ 和金属铁的居里温度 T_C 、平均分子磁矩实验值 μ_{obs} 、饱和磁化强度 M_s 和分子场强度 H_m

Table 1. Curie Temperature T_C , average molecular magnetic moment μ_{obs} , saturation magnetization M_s and the molecular field intensity H_m of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ and metal iron.

材料	T_C/K	μ_{obs}/μ_B	$M_s/\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$	$H_m/10^5 \text{ Oe}$
$\text{Ca}_{0.20}$ [4]	198	3.76	603.01	7.84
$\text{Ca}_{0.25}$ [5]	240	3.13	506.37	11.41
$\text{Sr}_{0.30}$ [4]	369	3.50	560.98	15.70
Fe [3]	1043	2.22	1740.0	69.94

1.2 铁磁性物理学领域的几个长期存在争议的问题

到目前为止, 磁学界普遍用原子间电子的交换作用解释分子场的来源 [3,4-10]. 称金属和合金磁性材料中的交换作用为直接交换作用, 称氧化物铁磁材料中磁性原子间的反铁磁耦合为超交换作用, 铁磁耦合为双交换作用. 此外, 对于一些氧化物的磁有序问题, 用晶体场理论配合超交换和双交换作用给出解释; 对于金属和合金磁有序问题, 用固体能带论给出解释. 然而, 对于金属磁性和氧化物磁性之间的关系, 没有发现满意的解释. 即使对于涉及氧化物磁有序的超交换和双交换作用之间的

联系, 也没有发现满意的解释. 特别是, 对于材料磁性的一些实验结果, 利用现有的模型还不能给出合理的解释, 因而存在着一些长期困扰磁学界的问题, 举例如下.

问题 1 对于 $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ 型尖晶石结构铁氧体 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), 按照传统理论, 其 (A) , (B) 子晶格中离子磁矩分别平行排列, 但两个子晶格的离子磁矩相互反平行排列. 可近似认为其中 Fe 离子都是 3 价, 一半进入 (A) 位, 另一半进入 (B) 位, 所以 Fe 离子的磁矩恰好相互抵消; M 离子都是 2 价, 并且全部进入 (B) 位, 所以当 $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 时, 其平均每个分子的磁矩实验值分别为 4.2, 3.3, 2.3, 1.3 μ_B , 略大于二价 Fe, Co, Ni, Cu 离子的磁矩 4, 3, 2, 1 μ_B . 这种差别指出, 实际上一部分二价 M 和 Fe 离子进入了 (A) 位. 当 $M = \text{Mn}$ 时, 实验磁矩约为 4.6 μ_B , 略小于 Mn^{2+} 的磁矩 5 μ_B . 当 $M = \text{Cr}$ 时, 实验磁矩约为 2 μ_B , 只有 Cr^{2+} 磁矩 4 μ_B 的二分之一. 如图 2 所示. 迄今为止, 对于 Mn 和 Cr 掺杂尖晶石铁氧体的磁结构与 Fe, Co, Ni 和 Cu 掺杂时的区别, 仍存在广泛的争议 [11-25], 成为长期困扰磁学界的一个问题, 以至于在经典的铁磁性物理著作中 [3,9,10], 回避关于 Cr 掺杂尖晶石铁氧体问题的介绍.

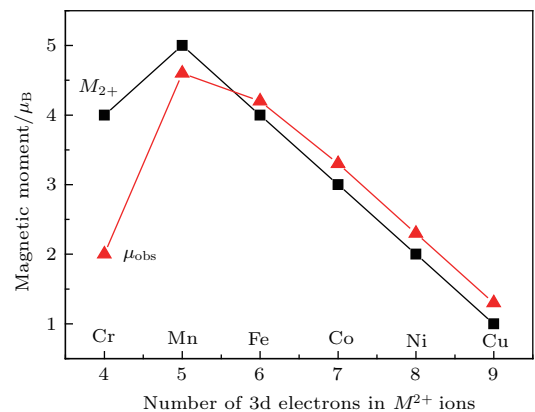


图 2 $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ 型尖晶石结构铁氧体 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的分子磁矩实验值 μ_{obs} 和二价离子磁矩 M_{2+} 随 M^{2+} 离子中 3d 电子数目的变化

Fig. 2. Dependences on the number of 3d electrons of the experimental molecular magnetic moment, μ_{obs} , and divalent M^{2+} ion magnetic moment, M_{2+} , for $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites with $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ spinel structure.

问题 2 对于典型的 ABO_3 型钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 当 $x > 0$ 时, 样品的磁矩逐渐增大; 当 x 达到 0.15 时, 样品分子磁矩的实验值最大, 为 4.2 μ_B [8]. 传统观点认为在这种材料中,

$\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 离子链间由于超交换作用而导致反铁磁耦合, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 离子链间因双交换作用而导致铁磁耦合. 然而, 当 x 达到 0.15 时, 即使 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子全部平行排列, 其分子磁矩的计算值也只有 $3.85 \mu_{\text{B}}$, 明显小于实验值 $4.2 \mu_{\text{B}}$.

问题 3 对于典型磁性金属 Fe, Co, Ni, 其平均原子磁矩实验结果分别为 2.22, 1.72, $0.62 \mu_{\text{B}}$ [3], 0°C 时的电阻率分别为 8.6, 5.57, $6.14 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [26]. 铁磁性物理学利用固体能带论解释其平均原子磁矩的实验结果 [3,9,10], 但是没有发现关于其电阻率与这些磁矩实验值之间关系的满意解释. 此外, 金属和合金中原子的平均磁矩显著小于氧化物中金属离子的磁矩, 对于其原因, 也存在争议.

问题 4 一些典型金属和氧化物磁性材料的晶体结构、平均分子磁矩和居里温度列于表 2 [4,5,8,26]. 可以看出, 尖晶石结构铁氧体的居里温度与金属 Ni 比较接近; 而钙钛矿结构锰氧化物的居里温度显著降低. 这说明传统观点中解释金属磁性的直接交换作用与解释氧化物磁性的超交换和双交换作用之间必然存在本征的联系. 而对于这种本征的联系, 没有发现满意的解释.

表 2 一些典型金属和氧化物磁性材料的晶体结构、平均分子磁矩 μ_{obs} 和居里温度 T_{C}

Table 2. Crystal structure, average molecular magnetic moments μ_{obs} and Curie temperature T_{C} of several metals and oxides.

Material	Crystal structure	$\mu_{\text{obs}}/\mu_{\text{B}}$	T_{C}/K	Reference
Fe	BCC	2.22	1043	[26]
Co	HCP	1.72	1404	[26]
Ni	FCC	0.62	631	[26]
MnFe_2O_4	Spinel	4.6	570	[26]
FeFe_2O_4	Spinel	4.2	860	[26]
CoFe_2O_4	Spinel	3.3	793	[26]
NiFe_2O_4	Spinel	2.3	863	[26]
CuFe_2O_4	Spinel	1.3	766	[26]
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	perovskite	3.76	198	[4]
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$	perovskite	3.13	240	[5]
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	perovskite	4.2	238	[8]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	perovskite	3.5	369	[8]

1.3 近几年本课题组对于上述问题 1—3 的一些有益探讨

首先, 我们提出一个 O 2p 巡游电子模型, 不仅可以替代超交换和双交换作用模型解释氧化物的

磁有序问题, 而且可解释长期困扰磁学界的上述问题 1 和问题 2 [27–35]. 这个模型包括三点: 1) 考虑到磁性氧化物的电离度 [36,37], 其中除 O^{2-} 离子外还存在一部分 O^{1-} 离子 [38–42], 在 O^{1-} 离子外层电子轨道存在 1 个 O 2p 空穴. 因此 O^{2-} 离子外层轨道的 2p 电子就有一定的概率以阳离子为媒介跃迁到相邻 O^{1-} 离子的 2p 空穴上, 并保持自旋方向不变, 形成巡游电子; 2) 一个 O^{2-} 离子外层轨道上自旋方向相反的两个 O 2p 电子分别成为 A, B 子晶格中的巡游电子; 3) 在每个子晶格中, O 2p 巡游电子在跃迁过程中保持自旋方向不变, 阳离子的 3d 电子 (包括局域电子和巡游电子) 自旋的方向必须遵守洪特定则; 又因为 3d 过渡族金属的 3d 壳层最多只能容纳 5 个自旋方向相同的电子 [43], 如果两个阳离子的 3d 电子数目都满足 $n_{\text{d}} \leq 4$ 或 $n_{\text{d}} \geq 5$, 这两个离子的磁矩方向相同; 如果一个阳离子的 $n_{\text{d}} \leq 4$, 另一个阳离子的 $n_{\text{d}} \geq 5$, 这两个离子的磁矩方向相反.

其次, 我们提出一个关于金属磁性的新型巡游电子模型, 成功地解释了上述问题 3 [44]. 这个模型包括: 1) 在 3d 过渡族原子结合成金属的过程中, 由于受到原子间电子泡利排斥力的挤压作用, 原子的大部分 4s 电子进入 3d 轨道, 变成 3d 电子, 剩余的 4s 电子作为自由电子, 为讨论方便, 我们把金属中的离子实简称为离子, 其中不含自由电子; 2) 由于进入 3d 轨道的 4s 电子数目平均值不是整数, 一部分离子就会比另一部分离子多出一个 3d 电子, 这些多出的 3d 电子在邻近原子间发生跃迁, 形成巡游电子, 巡游电子在跃迁过程中保持自旋方向不变, 除自由电子和巡游电子外, 剩余的 3d 电子都是局域电子; 3) 金属的电阻率随自由电子含量的增加而减小. 自由电子的迁移过程与电子的自旋方向无关, 自由电子的自旋对材料磁矩也没有贡献, 金属中巡游电子跃迁的概率远小于自由电子. 所以, 与自由电子相比, 巡游电子跃迁对金属电阻率的贡献较小. 根据这个模型, 我们利用 Fe, Ni, Co 磁矩的实验值计算出其中的自由电子含量, 发现 Fe, Ni, Co, Cu 的电阻率随其中自由电子浓度的增加而减小, 从而首次成功解释了金属磁性电阻率之间的关系.

本文对上述问题 4 进行探讨, 研究金属磁性与氧化物磁性之间的本征联系, 即外斯分子场的来源.

2 关于磁有序能的外斯电子对 (WEP) 模型及其应用举例

2.1 WEP 模型

对比上述 O 2p 巡游电子模型和金属磁性的新型巡游电子模型可以看出, 其中的巡游电子都是在相邻离子的外层轨道间跃迁, 这种跃迁必然受到离子外层轨道对于电子自旋方向的限制. 因此, 我们所称的巡游电子不包含金属中的自由电子, 即磁性金属中的电子分为自由电子、巡游电子和局域电子; 而磁性氧化物中只含有巡游电子和局域电子.

根据 Shannon^[45] 对有效离子半径的研究, 离子的化合价每变化一价, 其有效半径都存在明显差别. 这说明单晶体和多晶体中离子的外层电子轨道可理解为半径在一定范围内的电子云壳层. 表 3 列出了几种离子的二、三价有效半径 r_{eff}^{2+} , r_{eff}^{3+} 及其半径差 $r_{\text{eff}}^{2+} - r_{\text{eff}}^{3+}$. 可见这些离子的二、三价半径差在 0.09—0.19 Å 之间. 从这个角度看来, 在上述巡游电子模型中, 无论是 O 2p 巡游电子模型中电子在相邻的阴阳离子间跃迁, 还是磁性金属中巡游电子在相邻的金属离子间跃迁, 都具有相似之处.

表 3 几种阳离子在配位数为 6 时的二、三价有效半径 r_{eff}^{2+} , r_{eff}^{3+} 及其半径差 $r_{\text{eff}}^{2+} - r_{\text{eff}}^{3+}$ [45]

Table 3. Divalent and trivalent effective radii, r_{eff}^{2+} , r_{eff}^{3+} , and their difference $r_{\text{eff}}^{2+} - r_{\text{eff}}^{3+}$ of several cations with coordination number 6 [45].

Element	$r_{\text{eff}}^{2+} / \text{Å}$	$r_{\text{eff}}^{3+} / \text{Å}$	$r_{\text{eff}}^{2+} - r_{\text{eff}}^{3+} / \text{Å}$
Cr	0.80	0.615	0.185
Mn	0.83	0.645	0.185
Fe	0.78	0.645	0.135
Co	0.745	0.61	0.135
Ni	0.69	0.6	0.09
Ag	0.94	0.75	0.19

注: 在配位数为 6 时 O^{2-} 离子的有效半径为 1.40 Å [45].

Note: Effective radius of O^{2-} with coordination number 6 is 1.40 Å [45].

假设电子在一个离子外壳层中高速运动时自旋方向不变, 由于相邻离子的最外层轨道十分接近, 其电子分别有一定概率处于图 3(a)—(c) 所示的状态. 1) 当两离子处于图 3(a) 的状态时, 离子间的两电子自旋磁矩反平行 (称为 WEP), 产生静

磁吸引能, 同时也存在泡利排斥能, 从而可处于吸引能和排斥能的短暂平衡态, 具有确定的平衡间距和寿命, 这种情况下, 电子不能在两离子间交换; 2) 当两离子处于图 3(b) 所示状态时, 两电子的自旋磁矩平行, 容易发生互相交换, 交换前后电子的自旋方向保持不变, 并且这种状态的两个电子间在交换前存在磁性排斥能; 3) 当一个离子外层轨道有两个电子, 其相邻的离子外层轨道只有一个电子, 且处于图 3(c) 的状态时, 左侧离子上的电子可以跃迁到右侧离子上, 并且保持自旋方向不变. 这就是在磁性材料中巡游电子的自旋方向保持不变的原因, 如果自旋方向不同, 就不能发生图 3(b) 所示的交换或图 3(c) 所示的巡游. 我们把图 3(b) 和图 3(c) 所示的跃迁统称为巡游电子的跃迁.

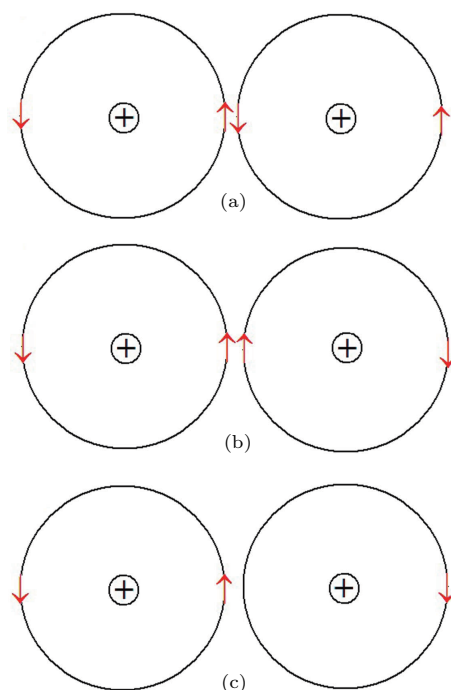


图 3 近邻离子外层电子轨道的 (a) WEP 和 (b), (c) 巡游电子示意图

Fig. 3. Illustration of (a) WEP and (b), (c) itinerant electron between outer orbits of the adjacent ions.

2.2 几种典型材料的外斯分子场能量估算

以 Fe 为例, 根据文献 [3], Fe 饱和磁化强度 M_s 为 1740 Gs ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$). 根据表 1, 分子场强度 H_m 为 $6.994 \times 10^6 \text{ Oe}$, 则分子场的能量密度 ($1 \text{ erg/cm}^3 = 10^{-1} \text{ J/m}^3$) 可以计算如下:

$$w = H_m M_s = 6.994 \times 10^6 \times 1740 = 1.217 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3. \quad (2)$$

铁具有体心立方晶格, 晶格常数 2.86 \AA , 每个晶胞中含 2 个 Fe 原子, 则平均每对 Fe 原子的分子场能量为

$$w_0 = wa^3 = 1.217 \times 10^{10} \times (2.86 \times 10^{-8})^3 = 2.847 \times 10^{-13} \text{ erg} = 0.1777 \text{ eV}, \quad (3)$$

它形成一个使晶格体积收缩的力. 与平均每对离子的结合能 (约 10 eV) 比较, 这个值是合理的. 对于钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$,

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$, 利用表 1 中的参数, 同样可算出分子场的能量密度 w . 对于平均每对 Mn 离子间的分子场能量 w_0 , 计算时注意到每个分子含一个 Mn 离子; $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 为正交结构, 每个晶胞中有 4 个分子, $w_0 = wv/2$; $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ 为菱面体结构, 每个晶胞中有 6 个分子, $w_0 = wv/3$. 其中 v 为晶胞体积. 计算结果列于表 4.

表 4 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ 和金属铁中每对磁性离子间的外斯分子场能 w_0 以及相关的参数, 其中 kT_C 是在居里温度 T_C 处的热能, Z 是每个晶胞中的分子数, v 和 m 分别是晶胞的体积和质量, d 是材料的密度, M_s 和 H_m 分别是饱和磁化强度和外斯分子场强度

Table 4. Weiss molecular field energy, w_0 , per pair magnetic ions, and relative parameters of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ and metal iron, where kT_C is thermal energy at Curie Temperature T_C , Z is the molecule number per crystal cell, v and m are the volume and mass of a crystal cell, d is the density, M_s and H_m are the saturation magnetization and Weiss molecular field intensity.

掺杂	kT_C/eV	Z	$v/\text{\AA}^3$	$m/\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$M_s/\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$	$H_m/10^5 \text{ Oe}$	$w/10^8 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-3}$	w_0/eV	w_0/kT_C
Ca0.20 [4]	0.0171	4	232.633 ₁₅ K	222.078	6.3769	603.01	7.84	4.728	0.0344	2.01
Ca0.25 [5]	0.0207	4	231.215 ₂₃ K	217.137	6.2830	506.37	11.41	5.778	0.0417	2.01
Sr0.30 [4]	0.0317	6	349.767 ₁₅ K	226.458	6.4991	560.98	15.70	8.807	0.0641	2.02
Fe [3]	0.0900	2	23.394 ₂₉₃ K	55.845	7.9875	1740.0	69.94	121.7	0.1777	1.97

从表 4 看到一个非常有趣的结果: 对于 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ 和金属 Fe, 尽管其结构不同, 磁性离子间距不同, 其平均每对磁性离子间的分子场能量与居里温度相应热能 (kT_C) 的比值分别为 2.01, 2.01, 2.02 和 1.97, 这 4 个比值十分接近. 说明我们关于这几种材料分子场能量的计算方法是合理的.

2.3 居里温度附近的热膨胀现象

Hibble 等 [4] 研究了正交结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品晶格常数随温度的变化, 从而可估算出沿三个相互垂直的方向上 Mn—O 离子间距 d_1 , d_2 , d_3 随温度的变化情况, 结果如图 4 所示. 可以看到, 在居里温度附近 d_1 , d_2 有一个迅速增大的过程, 而 d_3 的变化较小. 由此我们推测 Mn 离子的磁矩沿 d_3 晶轴方向排列, WEP 的静磁作用力主要沿 d_1 , d_2 晶轴, 这是一个使离子间距收缩的力. 当温度接近并逐渐达到居里温度附近时, WEP 的静磁作用力迅速减小, 导致 Mn—O 离子间距迅速增大.

因此, 我们对 d_1 , d_2 低温段做切线, 近似认为低温段的线性变化与磁有序能无关, 从 120 K 到 175 K 过程中 d_1 , d_2 的测量值偏离切线是由于 WEP 的静磁能逐渐减小, 最后消失引起的. 由此估算出在 175 K 时 d_1 , d_2 的测量值与切线处的差 Δd_{obs} 为 0.00147 和 0.00167 \AA . Radaelli 等 [5] 研究了正交结构

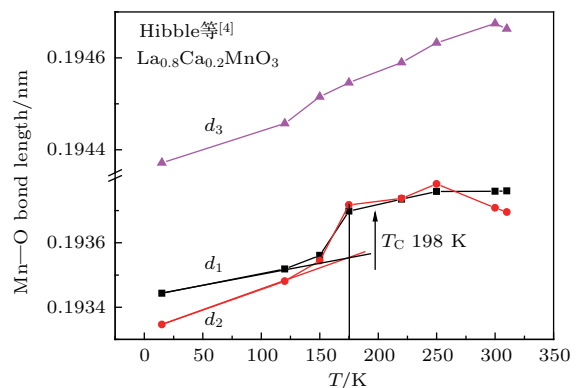


图 4 (网刊彩色) 正交结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品中 Mn—O 离子间距 d_1 , d_2 , d_3 随温度的变化 [4]

Fig. 4. (color online) Dependences on temperature of the distances between Mn and O, d_1 , d_2 , d_3 , for orthorhombic $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ sample [4].

构的 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品晶格常数随温度的变化, 从而可计算出沿三个相互垂直的方向上 Mn—O 离子间距 d_1 , d_2 , d_3 随温度变化的情况, 结果如图 5 所示. Hibble 等^[4] 研究了菱面体结构 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的晶格常数随温度的变化, 其 d_2 与 d_1 相等, d_1 和 d_3 随温度的变化示于图 6, 其居里温度为 369 K^[8]. 与图 4 类似, 可估算出 Ca 掺杂 0.25 和 Sr 掺杂 0.3 样品中由于 WEP 的静磁能消失引起的 Mn—O 间距变化量 Δd_{obs} , 列于表 5. 可见 Ca 掺杂 0.2, Ca 掺杂 0.25 和 Sr 掺杂 0.3 这三个样品的 Δd_{obs} 值依次增大. 这是因为 3 个样品的居里温度依次升高, 分别为 198, 240 和 369 K.

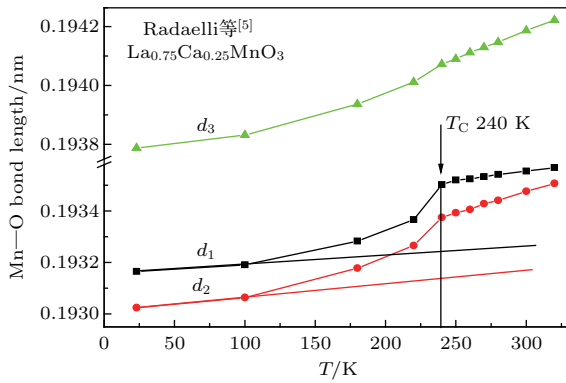


图 5 (网刊彩色) 正交结构的 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 样品中 Mn—O 离子间距 d_1 , d_2 , d_3 随温度的变化^[5]
Fig. 5. (color online) Dependences on temperature of the distances between Mn and O, d_1 , d_2 , d_3 , for orthorhombic $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ sample^[5].

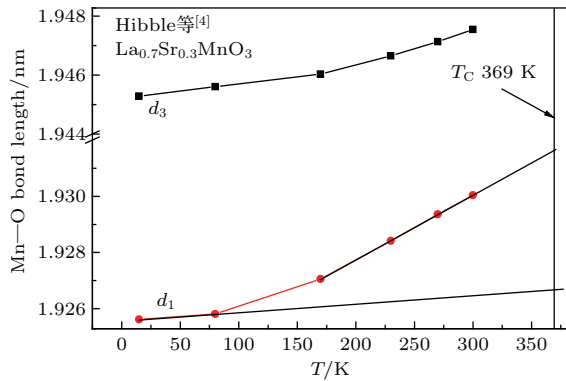


图 6 (网刊彩色) 菱面体结构的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品中 Mn—O 离子间距 d_1 , d_3 随温度的变化^[4]
Fig. 6. (color online) Dependences on temperature of the distances between Mn and O, d_1 and d_3 , for rhombohedral $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sample^[4].

2.4 WEP 能量及其与材料热膨胀的关系

设图 3(a) 所示 WEP 两电子间的平均距离为 r_e , 随着 r_e 的减小, 电子间的泡利排斥能迅速增大.

假设两个电子处于图 3(a) 所示状态的概率为 D , 各自带有电荷 $-e$, 自旋磁矩 $1 \mu_B$, 由此导致系统的能量增量, 即磁有序能为

$$\Delta u = \frac{C}{r_e^9} - D \times \frac{(1\mu_B)^2}{4\pi\mu_0 r_e^3}, \quad (4)$$

其中第一项代表电子间的泡利排斥能, 第二项代表方向相反的两个电子自旋磁矩之间的吸引能. 当两个电子处于平衡态 $r_e = r_{e0}$ 时, $\left. \frac{d\Delta u}{dr_e} \right|_{r_e=r_{e0}} = 0$, 则得到

$$0 = -\frac{9C}{r_{e0}^{10}} + D \times \frac{3(1\mu_B)^2}{4\pi\mu_0 r_{e0}^4}, \quad (5)$$

从而得

$$C = \frac{3D(1\mu_B)^2 r_{e0}^6}{36\pi\mu_0}, \quad (6)$$

将 C 代入 (4) 式得到

$$\Delta u = \frac{D(1\mu_B)^2}{4\pi\mu_0} \left(\frac{r_{e0}^6}{3r_e^9} - \frac{1}{r_e^3} \right). \quad (7)$$

注意到玻尔磁子 $\mu_B = 1.165 \times 10^{-29} \text{ J}/(\text{A}/\text{m})$, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}/\text{m}$, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, 并取 r_e 的单位为 10^{-12} m , 得到

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{(1.165 \times 10^{-29})^2}{16\pi^2 \times 10^{-7}} \frac{1}{1.602 \times 10^{-19} \times 10^{-36}} \\ &\times \left(\frac{r_{e0}^6}{3r_e^9} - \frac{1}{r_e^3} \right) D \text{ (eV)} \\ \Delta u &= 53.65 \left(\frac{r_{e0}^6}{3r_e^9} - \frac{1}{r_e^3} \right) D \text{ (eV)}. \end{aligned} \quad (8)$$

当 $r_e = r_{e0}$ 时, 由 (8) 式得到

$$\Delta u_0 = -\frac{2}{3} \times \frac{53.65D}{r_{e0}^3}, \quad (9)$$

$$r_{e0}^3 = \frac{35.77D}{|\Delta u_0|}. \quad (10)$$

对 (8) 式求二阶导数, 令 $\left. \frac{\partial^2 \Delta u}{\partial r_e^2} \right|_{r_e=r_{em}} = 0$, r_{em} 为最大间距, 可得

$$\frac{\partial^2}{\partial r_e^2} \Delta u = 53.65 \left(\frac{90r_{e0}^6}{3r_e^{11}} - \frac{12}{r_e^5} \right) D, \quad (11)$$

$$r_{em}^6 = \frac{30r_{e0}^6}{12}, \quad r_{em} = 1.165r_{e0}. \quad (12)$$

设 $\Delta r_e = r_{em} - r_{e0}$ 代表 WEP 两电子最大间距与平衡间距之差. 当 WEP 两电子间距变化小于 Δr_e 时, 两电子间的静磁吸引能倾向于使电子间距减小, 可维持 WEP 的存在. 随着温度的升高, 当 WEP 两电子间距变化大于 Δr_e 时, 两电子间的静磁吸引能不再使电子间距减小, WEP 消失, 分子

场消失. 对于 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$, 令 (10) 式中的 $|\Delta u_0|$ 等于前述计算出的平均每对 Mn 离子间的分子场能量 w_0 , 通过调整参数 D , 使 Δr_e 等于在居里温度附近由于磁有序能消失造成 Mn—O 键长 d_1 , d_2 变化量的测量值 Δd_{obs} , 相关的参数列于表 5. 可见, 参数 D 的值在 0.07% 到 3.13% 之间, 说明图 3 (a) 所示 WEP

只要有 0.07%—3.13% 的形成概率, 所产生的磁有序能就可使这三个样品产生相应的自发磁化. 此外, 对于这三个样品, WEP 电子间最大间距 r_{em} 小于 0.035 Å, 明显小于表 3 中给出的外电子壳层厚度的最小值 0.09 Å. 这些结果说明我们关于 WEP 电子间的静磁能是磁有序能主要来源的模型至少在定性上是合理的.

表 5 对于 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, WEP 形成概率 D 和相关的参数. w_0 是平均每对 Mn 离子间的分子场能量; Δd_{obs} 是在居里温度附近由于磁有序能消失造成 Mn—O 键长 d_1 , d_2 的变化量的测量值; r_{e0} 和 r_{em} 分别是 WEP 平衡间距和最大间距; $\Delta r_e = r_{\text{em}} - r_{e0}$

Table 5. Probability of formed WEP, D , and relative parameters of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$. w_0 is molecular field energy per pair magnetic ions. Δd_{obs} is the variation of Mn—O bond length near the Curie temperature. r_{e0} and r_{em} are the balance distance and maximum distance between electrons of Weiss electron pair, respectively. $\Delta r_e = r_{\text{em}} - r_{e0}$.

掺杂	w_0/eV	Mn—O 键	$\Delta d_{\text{obs}}/\text{Å}$	$D/\%$	$r_{e0}/\text{Å}$	$r_{\text{em}}/\text{Å}$	$\Delta r_e/\text{Å}$
Ca0.20	0.0344	d_1	0.00147	0.045	0.00889	0.01036	0.00147
		d_2	0.00167	0.066	0.0101	0.01177	0.00167
Ca0.25	0.0417	d_1	0.00261	0.308	0.01586	0.01848	0.00261
		d_2	0.00236	0.228	0.01436	0.01673	0.00236
Sr0.30	0.0641	d_1	0.00490	3.130	0.02970	0.03460	0.00490

2.5 磁有序能的其他主要影响因素

表 5 中三个样品的参数 D 在 0.07%—3.13% 之间, 存在数量级的差别, 说明除 WEP 间的静磁能之外还存在影响磁有序能的其他因素. 实际上, 当两个相邻离子间外层轨道电子处于图 3 (b) 所示状态时, 存在磁性排斥力. 此外在一个磁畴中磁性离子的铁磁性耦合导致离子磁矩间存在排斥力, 后一种排斥力可以等效为如图 7 所示的电子自旋之间的排斥力. 这两种排斥力也与电子之间距离的三次方成反比. 因而, (8) 式可改写为

$$\Delta u = 53.65 \left(\frac{r_{e0}^6}{3r_e^9} - \frac{1}{r_e^3} \right) (D_1 - D_2) \text{ (eV)}, \quad (13)$$

其中 D_1 代表 WEP 电子间的静磁吸引能系数, 它只与外层轨道的电子态有关; D_2 代表离子间的磁性排斥能系数, 它不仅与外层轨道电子状态有关, 而且与外层轨道所在的次壳层 (例如 3d 电子壳层) 电子数目有关.

此外, 对于 (A)[B]₂O₄ 型尖晶石结构铁氧体 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), 用任何元素替代 Fe, 使 Fe 含量小于 2, 将导致居里温度迅速下降. 对

于 ABO₃ 型钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 用任何其他过渡金属元素替代 Mn, 也会导致居里温度迅速下降. 前者中存在大量 Fe³⁺ 离子, 后者中存在大量 Mn³⁺ 离子, 分别有 5 个和 4 个 3d 电子. 根据本课题组提出的 O 2p 巡游电子模型, 当 O 2p 电子以 Fe³⁺ 离子或 Mn³⁺ 离子为媒介在氧离子间巡游时, 都占据 3d 次电子壳层的最高能级, 当 O 2p 电子以其他离子为媒介在氧离子间巡游时, 将占据 3d 次电子壳层的较低能级. 这说明只有相邻离子的最外层电子都属于外壳层的最高能级时, 形成 WEP 的概率才可能比较大; 否则, 形成 WEP 的概率大幅减小, 导致磁性吸引能减小. 此外, 如果巡游电子的巡游过程中需要在不同的能级间跃迁, 相对于只在最高能级间跃迁消耗的能量比较多. 用 D_3 表示这些因素的影响, 上述 (13) 式可修改为

$$\Delta u = -53.65 \left(\frac{1}{r_e^3} - \frac{r_{e0}^6}{3r_e^9} \right) (D_1 - D_2) + D_3 \text{ (eV)}. \quad (14)$$

关于 (13) 和 (14) 式所涉及的问题, 还有待于结合相应的实验数据进行深入研究.

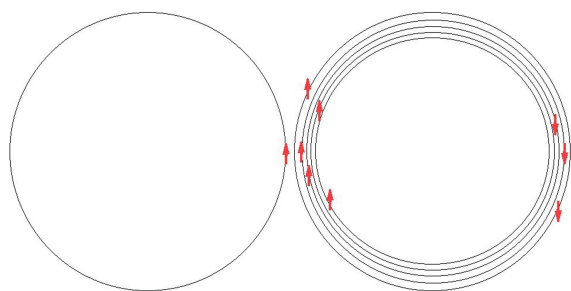


图7 相邻离子间电子自旋排斥力示意图

Fig. 7. Illustration of repelling force between electron spins for the adjacent ions.

3 结 论

本文首次提出了一个自旋相反的外斯电子对模型, 即WEP模型, 用于解释外斯分子场的主要来源. WEP的吸引能来自相邻离子自旋相反的电子磁矩间的静磁吸引能, 排斥能来自电子间的泡利排斥能, WEP具有一定的形成概率, 也可等效为具有一定寿命. 对于钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, 如果不考虑其他因素, 在相邻离子间电子绕离子实运动过程中形成这种WEP的概率参数 D 分别只要有0.07%, 0.31%和3.13%, 就可造成材料的自发磁化, 并具有相应的居里温度. 关于这三个样品参数 D 存在数量级的差别, 是因为磁有序能还受到电子自旋磁矩排斥能等因素的影响. 本文提出的WEP模型反映了O 2p巡游电子模型和金属中新型巡游电子模型之间的本征联系. 这为发展系统的铁磁性物理基础理论提供了新的思路.

参考文献

[1] Han B S, Nie X F, Tang G D, Xi W 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 1396 (in Chinese) [韩宝善, 聂向富, 唐贵德, 奚卫 1985 物理学报 **34** 1396]

[2] Tang G D, Ma C S, Yang L X, Ma L M 2003 *Modern Physics Experiments* (Shijiazhuang: Hebei Science and Technology Press) p148 (in Chinese) [唐贵德, 马长山, 杨连祥, 马丽梅 2003 近代物理实验 (石家庄: 河北科学技术出版社) 第148页]

[3] Dai D S, Qian K M 1987 *Ferromagnetism* (Beijing: Science Press) p103 (in Chinese) [戴道生, 钱昆明 1987 铁磁学 (上册) (北京: 科学出版社) 第103页]

[4] Hibble S J, Cooper S P, Hannon A C, Fawcett I D, Greenblatt M 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 9221

[5] Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S W, Shiffer P E, Ramirez A P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4488

[6] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336

[7] Mahendiran R, Tiwary S K, Raychaudhuri A K, Ramakrishnan T V 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3348

[8] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103

[9] Chikazumi S 1997 *Physics of Ferromagnetism 2e* (London: Oxford University Press) p150

[10] Stöhr J, Siegmann H C (translated by Ji Y) 2012 *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Beijing: Higher Education Press) p450 (in Chinese) [Stöhr J, Siegmann H C 著 (姬扬 译) 2012 磁学: 从基础知识到纳米尺度超快动力学 (北京: 高等教育出版社) 第450页]

[11] Gabal M A, Ata-Allah S S 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 995

[12] Li Y H, Kouh T, Shim I B, Kim C S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07B544

[13] Fayek M K, Sayed Ahmed F M, Ata-Allah S S, Elnimer M K, Mostafa M F 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 4813

[14] Lee D H, Kim H S, Yo C H, Ahn K, Kim K H 1998 *Mater. Chem. Phys.* **57** 169

[15] Sakurai S, Sasaki S, Okube M, Ohara H, Toyoda T 2008 *Physica B* **403** 3589

[16] Harrison F W, Osmond W P, Teale R W 1957 *Phys. Rev.* **106** 865

[17] Roumaih K 2011 *J. Mol. Struct.* **1004** 1

[18] Pervaiz E, Gul I H 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 3695

[19] Singhal S, Chandra K 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 296

[20] Kadam R H, Birajdar A P, Alone S T, Shirsath S E 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **327** 167

[21] Srivastava M, Layek S, Singh J, Das A K, Verma H C, Ojha A K, Kim N H Lee J H 2014 *J. Alloys Compd.* **591** 174

[22] Wahba A M, Mohamed M B 2014 *Ceram. Int.* **40** 6127

[23] Iqbal M J, Ahmad Z, Meydan T, Melikhov Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033906

[24] More S S, Kadam R H, Kadam A B, Shite A R, Mane D R, Jadhav K M 2010 *J. Alloys Compd.* **502** 477

[25] Ghatage A K, Patil S A, Paranjpe S K 1996 *Solid State Commun.* **98** 885

[26] Ida S, Ono K, Kozaki H (translated by Zhang Z X) 1979 *Data on Physics in Common Use* (Beijing: Science Press) p133 (in Chinese) [饭田修一, 大野和郎, 神前熙 合编 (张质贤 译) 1979 物理学常用数表 (北京: 科学出版社) 第133页]

[27] Tang G D, Han Q J, Xu J, Ji D H, Qi W H, Li Z Z, Shang Z F, Zhang X Y 2014 *Physica B* **438** 91

[28] Xu J, Ji D H, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Zhang X Y, Shang Z F, Lang L L 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 411

[29] Xu J, Ma L, Li Z Z, Lang L L, Qi W H, Tang G D, Wu L Q, Xue L C, Wu G H 2015 *Phys. Status Solidi B* **252** 2820

- [30] Xue L C, Lang L L, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Wu L Q 2015 *AIP Adv.* **5** 097167
- [31] Ding L L, Xue L C, Li Z Z, Li S Q, Tang G D, Qi W H, Wu L Q, Ge X S 2016 *AIP Adv.* **6** 105012
- [32] Shang Z F, Qi W H, Ji D H, Xu J, Tang G D, Zhang X Y, Li Z Z, Lang L L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 107503
- [33] Xu J, Qi W H, Ji D H, Li Z Z, Tang G D, Zhang X Y, Shang Z F, Lang L L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 017501 (in Chinese) [徐静, 齐伟华, 纪登辉, 李壮志, 唐贵德, 张晓云, 尚志丰, 郎莉莉 2015 物理学报 **64** 017501]
- [34] Tang G D, Shang Z F, Zhang X Y, Xu J, Li Z Z, Zhen C M, Qi W H, Lang L L 2015 *Physica B* **463** 26
- [35] Wu L Q, Qi W H, Li Y C, Li S Q, Li Z Z, Tang G D, Xue L C, Ge X S, Ding L L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 027501 (in Chinese) [武力乾, 齐伟华, 李雨辰, 李世强, 李壮志, 唐贵德, 薛立超, 葛兴烁, 丁丽莉 2016 物理学报 **65** 027501]
- [36] Phillips J C 1970 *Rev. Mod. Phys.* **42** 317
- [37] Ji D H, Tang G D, Li Z Z, Hou X, Han Q J, Qi W H, Bian R R, Liu S R 2013 *J. Magn. Magn. Mater.* **326** 197
- [38] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [39] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416
- [40] Wu L Q, Li Y C, Li S Q, Li Z Z, Tang G D, Qi W H, Xue L C, Ge X S, Ding L L 2015 *AIP Adv.* **5** 097210
- [41] Wu L Q, Li S Q, Li Y C, Li Z Z, Tang G D, Qi W H, Xue L C, Ding L L, Ge X S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 021905
- [42] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, Levasseur A 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1319
- [43] Chen C W 1977 *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials* (Amsterdam: North-Holland Publishing Company) p15
- [44] Qi W H, Ma L, Li Z Z, Tang G D, Wu G H 2016 *Acta Phys. Sin.* **66** 027101 (in Chinese) [齐伟华, 马丽, 李壮志, 唐贵德, 吴光恒 2016 物理学报 **66** 027101]
- [45] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [46] Gou Q Q 1978 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: People's Education Press) p21 (in Chinese) [苟清泉 1978 固体物理学简明教程 (北京: 人民教育出版社) 第 21 页]

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials*

Qi Wei-Hua¹⁾ Li Zhuang-Zhi¹⁾ Ma Li¹⁾²⁾ Tang Gui-De^{1)2)†}
Wu Guang-Heng²⁾ Hu Feng-Xia²⁾

1) (*Hebei Advanced Thin Film Laboratory, College of Physics and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

2) (*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 15 November 2016; revised manuscript received 8 December 2016)

Abstract

In 1907, Weiss proposed that there is a molecular field to explain the magnetic ordering of magnetic materials. However, it has not been clarified where the molecular field comes from so far. In recent decades, the magnetic ordering of metals and alloys were explained by using the direct exchange interaction of between electrons on neighboring atoms, while magnetic ordering of oxides were explained by using the super exchange interaction and double exchange interaction models. The intrinsic relation between those exchange interactions has not been well explained. This resulted in the fact that there are many puzzles for magnetic ordering of the magnetic materials. For example, what role the Cr cations play in spinel ferrite CrFe_2O_4 ; why the calculated molecular magnetic moment ($3.85 \mu_B$) for $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ by using double exchange interaction model is lower than its experimental value ($4.20 \mu_B$); whether there is a relation between the average atom magnetic moment and their electrical resistivity for each of Fe, Co and Ni metals. These several puzzles have been explained recently by our group through using an O 2p itinerant electron model for magnetic oxides and a new itinerant electron model for magnetic metals. In this paper, a model for the molecular field origin is proposed. There are three states for the electrons rotating with high speed at the outer orbits of two adjacent ions of magnetic oxides or metals and alloys. 1) There is a probability with which form the electron pairs with opposite spin directions and a certain life time, named Weiss electron pairs (WEP); the static magnetic attraction energy between two electrons of WEP is the elementary origin of Weiss molecular field. 2) There is a probability with which two electrons with the same spin direction exchange mutually. 3) If there are two electrons at the outer orbit of an ion, then for its adjacent ion whose orbit has only one electron, the excess electron will itinerates between the ions. Furthermore, the energy equation of WEP, equilibrium distance, r_{e0} , and maximum distance, r_{em} , between electrons of WEP are derived. The probability with which WEP forms in each of several perovskite manganites is investigated. For perovskite manganites $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$, the crystal cell constants increase linearly with temperature when the temperature is much lower than the Curie temperature, T_C , while they show a rapid increase nonlinearly near T_C . We then calculate the difference in Mn—O bond length at T_C between the linear and the nonlinear variation, Δd_{obs} . Obviously, when the distance between the two electrons of WEP, r_e , is larger than the r_{em} , WEP and the magnetic ordering energy both disappear. Assuming $\Delta d_{\text{obs}} = r_{em} - r_{e0}$, the probabilities with which WEP appears in $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$, are calculated to be 0.07%, 0.31% and 3.13%, respectively. These results indicate that the WEP model for the magnetic ordering energy is qualitatively reasonable.

Keywords: magnetic order model, magnetic oxides, magnetic metals and alloys

PACS: 75.10.-b, 75.47.Lx, 75.47.Np

DOI: 10.7498/aps.66.067501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11174069), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2015205111), the Key Item Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. 16961106D), and the Young scholar Science Foundation of the Education Department of Hebei Province, China (Grant No. QN2016015).

† Corresponding author. E-mail: tanggd@hebtu.edu.cn