

综述

## 典型磁性材料价电子结构研究面临的机遇与挑战\*

唐贵德<sup>1)2)†</sup> 李壮志<sup>2)</sup> 马丽<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>1)</sup> 胡凤霞<sup>1)</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (河北师范大学物理学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024)

(2019年10月29日收到; 2019年11月25日收到修改稿)

目前在磁性材料磁有序现象研究中广泛使用的交换作用、超交换作用和双交换作用模型形成于1950年代及其以前, 这些模型都涉及材料中的价电子状态, 但那时还没有充分的价电子状态实验依据. 1970年代以来, 有关价电子结构实验结果的报道越来越多, 这些实验结果表明传统的磁有序模型需要改进. 首先, 大量电子谱实验表明, 在氧化物中除存在负二价氧离子之外, 还存在负一价氧离子, 并且负一价氧离子的含量可达30%或更多. 这说明以所有氧离子都是负二价离子为基本假设的超交换和双交换作用模型需要改进. 其次, 一些实验证明, 铁、钴、镍自由原子的一部分4s电子在形成铁磁性金属的过程中变成了3d电子, 这为探讨金属磁性与电输运性质的关系提供了依据. 此外, 即使在现代的密度泛函计算中, 仍不能给出磁性交换作用能的函数表达式, 只能采取各种不同模型进行模拟计算, 从而使磁性材料的模拟计算遇到严重困难. 寻求一个磁有序能的函数表达式可能是解决这个困难的途径. 这些研究表明磁性材料价电子结构研究面临着重大的机遇与挑战. 本文首先介绍一些典型的实验例证, 然后介绍了基于这些实验结果的一套典型磁性材料的磁有序新模型, 随后介绍了基于新模型的磁性材料价电子结构与旧模型的主要区别, 最后指出了未来研究工作面临的挑战.

**关键词:** 磁有序模型, 磁性氧化物, 磁性金属和合金, 光电子谱**PACS:** 75.10.-b, 75.47.Lx, 75.47.Np, 33.60.+q**DOI:** 10.7498/aps.69.20191655

## 1 引言

对于铁磁性材料磁畴中原子磁矩的有序排列, 外斯首先提出存在一个分子场, 这个分子场能量是磁有序能的来源<sup>[1]</sup>. 为解释这个分子场的物理机制, 逐渐形成了关于金属磁性的直接交换作用模型<sup>[2,3]</sup>、关于氧化物反铁磁性的超交换相互作用 (super-exchange, SE) 模型<sup>[4]</sup> 以及关于氧化物中阳离子磁矩铁磁耦合的双交换相互作用 (double exchange, DE) 模型<sup>[5]</sup>. 这些形成于1950年代及以前的模型都涉及到磁性材料的价电子状态. 然而, 那时还没

有充分的价电子状态实验依据. 1970年代以来, 有关价电子结构实验结果的报道越来越多. 这些实验结果表明传统的磁有序模型需要改进. 这是21世纪磁学和磁性材料研究面临的重要机遇.

本研究组在改进磁有序模型方面进行了一些尝试, 提出一个关于氧化物磁有序的O 2p巡游电子模型, 一个关于金属磁有序的新巡游电子模型和一个关于外斯分子场能量的外斯电子对模型, 发表了一系列研究论文, 相应的综述文章于2018年发表在《Physics Reports》上<sup>[6]</sup>. 此外, 基于这些磁有序模型, 还对典型磁性材料的电输运性质进行了探讨<sup>[7-9]</sup>, 认为NiCu合金与典型钙钛矿结构锰氧

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11174069) 和河北省自然科学基金 (批准号: E2015205111) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanggd@hebtu.edu.cn

化物在居里温度以下都存在巡游电子的自旋相关导电. 这些新模型中的价电子结构与传统模型存在显著区别. 本文首先简单介绍文献报道的一些相关典型实验结果, 然后介绍本研究组的有关工作, 最后指出这方面研究面临的挑战.

## 2 价电子状态的典型实验例证

### 2.1 O 2p 空穴和负一价氧离子的实验研究

在包括磁性材料在内的氧化物材料研究中, 传统观点认为所有的氧离子都是负二价离子, 其最外电子壳层是 8 个电子 ( $2s^2 2p^6$ ) 的满壳层结构. 然而实验表明在氧化物中存在 O 2p 空穴, 即存在负一价氧离子 ( $2s^2 2p^5$ ), 其比例随材料不同而有很大差别, 可达 30% 或更高. 说明基于氧离子全部为负二价离子假设的传统超交换作用和双交换作用模型需要改进.

#### 2.1.1 关于 O 2p 空穴的实验研究

1988 年, Nücker 等<sup>[10]</sup>报道了关于超导材料  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  的电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 研究, 发现在费米能级处的电子态密度具有显著的 O 2p 空穴特征, 并且 O 2p 空穴含量随材料中氧离子空位含量  $y$  而变化, 所以认为这种超导化合物的载流子是 O 2p 空穴.

Ju 等<sup>[11]</sup>利用聚合物溶胶-凝胶技术, 在 (100) 面的  $LaAlO_3$  基片上制备了钙钛矿锰氧化物薄膜材料  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ). 样品最后在空气中 700 °C 退火 1 h. 通过 X 射线衍射分析, 显示所有样品都具有单相  $ABO_3$  钙钛矿结构. 测量了样品电阻率随测试温度的变化关系, 得到的结果如图 1(a) 所示. 曲线的变化规律与 Urushibara 等<sup>[12]</sup>研究单晶样品  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) 时得到的结果十分相似. 图 1(b) 为  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0, 0.3, 0.5$ ) 样品薄膜和  $LaAlO_3$  基片的 O K 边电子能量损失谱, 其横轴已经换算成样品发射光电子相对于费米能级的束缚能. 可以看到 3 个薄膜样品在 529 eV 附近有一个很强的谱峰, 而  $LaAlO_3$  基片没有这个谱峰. 这个谱峰反映出样品中存在 O 2p 的空态, 说明  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  系列样品的导电是由于 O 2p 空穴造成的 p 型导电.

Mizoroki 等<sup>[13]</sup>制备了多晶样品  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ), 利用磁性康普顿散射

实验证明, 当 Sr 掺杂量为 0.1 和 0.2 时, 掺杂的空穴择优进入 O 2p 态. Grenier 等<sup>[14]</sup>利用 O K 边 X 射线衍射, 在  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$  中观察到 2p 电荷的有序变化, 即存在“富空穴”和“贫空穴”MnO 平面的交替变化. Ibrahim 等<sup>[15]</sup>制备了庞磁电阻材料  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x = 0, 0.3$ ), 研究了材料的 X 射线吸收谱和俄歇电子谱, 认为材料中存在 O 2p 空穴, 且其浓度随 Sr 掺杂量的增加而增大. Papavassiliou 等<sup>[16]</sup>比较了材料  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$  的核磁共振结果与 X 射线吸收数据, 发现在 O 2p 轨道上形成了自旋极化的空穴.

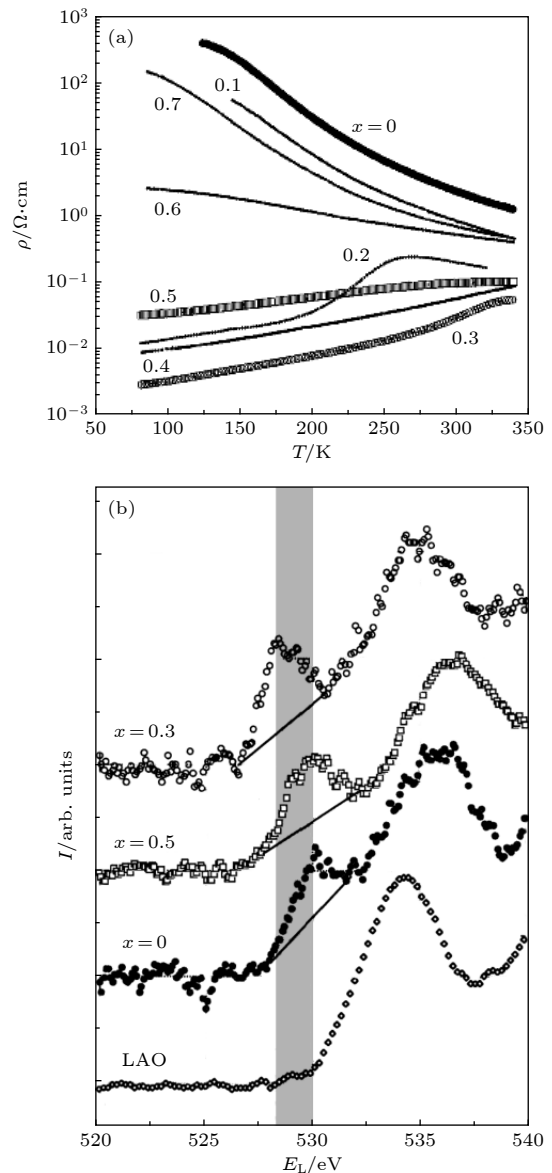


图 1 由 Ju 等<sup>[11]</sup>报道的  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  系列样品 (a) 电阻率  $\rho$  随测试温度  $T$  的变化关系; (b) 电子能量损失谱  
Fig. 1.  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  reported by Ju et al.<sup>[11]</sup>: (a) Curves of the resistivity  $\rho$  versus the test temperature  $T$ ; (b) electron energy loss spectra.

### 2.1.2 关于负一价氧离子的实验和理论研究

Dupin 等<sup>[17]</sup> 研究了一些氧化物的 X 射线光电子谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 提出一个观点: 在氧化物的 O 1s 谱中出现在 527.7—530.6 eV 范围内的谱峰对应于 O<sup>2-</sup> 离子的光电子, 在 531.1—532.0 eV 范围内的谱峰对应于 O<sup>-</sup> 离子的光电子; 与材料表面化学吸附氧 (O<sup>0</sup>) 对应的谱峰出现在 531.1—533.5 eV 范围内, 如图 2 所示.

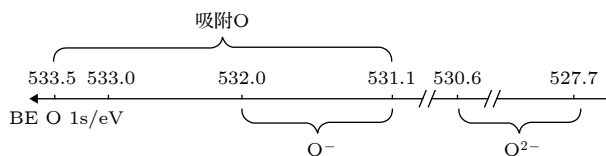


图 2 Dupin 等<sup>[17]</sup> 提出的 O 1s 谱峰所对应的氧离子价态示意图  
Fig. 2. A binding energy scale for valence state of oxygen at the O 1s peaks, proposed by Dupin et al. <sup>[17]</sup>.

Cohen 等<sup>[18,19]</sup> 利用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算了 BaTiO<sub>3</sub> 的价电子态密度, 计算结果给出 Ba, Ti 和 O 的平均化合价分别是 2.00, 2.89 和 -1.63. 这个计算结果得到了 XPS 实验结果的证明. 分析一些氧化物的 XPS, 包括 BaTiO<sub>3</sub>, 一氧化物 CaO, MnO, CoO, ZnO, NiO, CuO 粉末样品<sup>[20]</sup>, 一个 SrTiO<sub>3</sub> 多晶和一个 SrTiO<sub>3</sub> 单晶片体样品<sup>[21]</sup>, 得到 BaTiO<sub>3</sub> 粉末、SrTiO<sub>3</sub> 多晶和 SrTiO<sub>3</sub> 单晶样品中氧离子的平均化合价为 -1.55, -1.62 和 -1.76, 与 Cohen 的计算结果 -1.63 接近. 此外, 发现一氧化物中氧的平均化合价绝对值随其中阳离子第二电离能 ( $V_2$ ) 的增大而减小, 即其中负二价氧离子的含量比例随  $V_2$  的增大而减小<sup>[20]</sup>. 其原因在于氧的第二电子亲和能 (8.08 eV) 小于阳离子的第二电离能, 所以氧离子要从阳离子得到第二个电子存在不同程度的困难.

## 2.2 金属的价电子结构研究

实验表明, 在 3d 过渡金属 Fe 和 Co 从自由原子形成金属晶体的过程中, 一部分 4s 电子进入 3d 轨道, 变成了 3d 电子; 绝大部分 3d 电子是局域电子. 说明用能带论处理金属磁有序问题时, 把全部 3d 和 4s 都看成巡游电子的假设<sup>[1]</sup> 需要改进.

1995 年, 美国学者 Chen 等<sup>[22]</sup> 在超高真空条件下制备了厚度为 50—70 Å 的 Fe 和 Co 金属薄

膜, 原位测量了样品的 L<sub>2,3</sub> 吸收边的 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectra, XAS) 和 X 射线圆二色谱 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD). Chen 等的分析给出两个值得注意的信息: 1) Fe 和 Co 薄膜中平均每个原子的自旋磁矩分别为 1.98 $\mu_B$  和 1.55 $\mu_B$ , 轨道磁矩分别为 0.086 $\mu_B$  和 0.153 $\mu_B$ . 轨道磁矩分别为自旋磁矩的 4.3% 和 9.9%, 说明轨道磁矩的贡献很小; 2) 分析过程中, 对于 Fe 和 Co 的 3d 电子平均数目, 采用了理论计算结果 6.61 和 7.51<sup>[23,24]</sup>, 明显多于自由原子的 3d 电子数目 6 和 7, 说明在从自由原子形成金属的过程中, 一部分 4s 电子进入 3d 轨道, 变成了 3d 电子.

2007 年, 德国学者 Jauch 和 Reehuis<sup>[25]</sup> 使用 316.5 keV 的  $\gamma$  射线, 在 295 K 下测量了  $\alpha$ -Fe 单晶的高精度结构因子. 通过对这个结构因子的分析, 认为在  $\alpha$ -Fe 中的价电子组态应为 3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup>, 而不是自由 Fe 原子的 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>.

2015 年, 瑞士学者 Pacchioni 等<sup>[26]</sup> 研究了吸附在 Cu(111) 面上的 Fe 单原子和小团簇的磁学性质. 在一个真空腔中, 利用氩离子溅射制备了 (111) 面的 Cu 单晶. 然后, 利用电子束在原位蒸发 Fe. 在蒸发过程中, Cu 基片的温度为 3.5 K, 以保证 Fe 原子是吸附在 Cu(111) 面上, 而不存在与 Cu 基片的较强相互作用. 与制备样品的真空腔连接有扫描隧道显微镜, 用以原位检测 Fe 层的厚度, 并且可在不破坏真空的条件下, 把样品转移至 XAS 和 XMCD 测量室进行测量. 他们制备了系列样品, Fe 的覆盖范围在 0.007—0.145 单层 (ML) 之间. 其中 ML 定义为每个 Cu 晶胞的 (111) 面上有一个 Fe 原子. 他们首先研究了 0.007 ML 的样品, 这相当于 Fe 原子为吸附在 Cu(111) 面上的孤立原子. XAS 测量在温度  $T = 2.5$  K 和磁场  $B = 6.8$  T 条件下进行. 通过对 XAS 和 XMCD 实验结果的分析, 得到吸附在 Cu(111) 面上的孤立 Fe 原子 3d 次壳层的 3d 空穴数,  $h_d = 3.03$ , 价电子结构近似为 3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup>. 相对于自由的 Fe 原子, 相当于有一个 4s 电子进入了 3d 轨道. 对于吸附在 Cu(111) 面上的 Fe 原子团簇, 随着团簇中平均原子数目逐渐增加, 平均每个原子的轨道磁矩迅速减小, 从孤立 Fe 原子时的 0.66 $\mu_B$  减小到 5 个 Fe 原子时的 0.2 $\mu_B$ . 而由电子自旋形成的平均原子磁矩在 5 个 Fe 原子时为 2.4 $\mu_B$ , 与公认的块体金属 Fe 的平均

原子磁矩  $2.22\mu_B$  非常接近. 平均轨道磁矩与自旋磁矩比值为 8.3%.

### 3 改进磁有序模型的探索及相关研究

上述实验和理论结果为改进磁有序模型提供了重要依据, 而磁有序模型的改进是磁性材料价电子结构研究迈向新发展阶段的重要机遇, 在这方面已经有一些尝试, 但是还远没有得到广泛的重视.

#### 3.1 O 2p 空穴在高温超导和钙钛矿结构锰氧化物研究中的应用

基于 Nücker 等<sup>[10]</sup> 的实验结果以及相应的其他一些实验结果, 在高温超导性质研究方面, 已经考虑到 O 2p 空穴的影响. 1998 年韩汝珊<sup>[27]</sup> 所著《高温超导物理》一书在介绍用固体能带论研究超导体氧化物时, 给出一个 Hubbard 模型三带形式的能量表达式, 其中就包含了与 O 2p 空穴相应的能量项.

对于钙钛矿锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), 传统的磁有序理论用双交换作用 (DE) 模型和超交换作用 (SE) 模型解释其中 Sr 含量从 0 到 0.4 变化过程中电输运性质的变化, 认为其中所有氧离子都处于负二价, 在三价和四价 Mn 离子之间跃迁的 Mn 3d 电子是其中电流载流子的来源<sup>[5,12]</sup>. 然而基于上述电子能量损失谱等实验结果<sup>[10-16]</sup>, Alexandrov 等<sup>[28,29]</sup> 指出, 传统的磁耦合 DE 模型与这些实验结果相冲突, 这些实验结果清楚地表明铁磁锰氧化物中的电流载流子是氧的 p 空穴而不是 d 电子. 从而提出一个完全不同于 DE 模型的 O 2p 空穴载流子模型, 用于解释钙钛矿锰氧化物的导电性质.

#### 3.2 磁有序新模型探索

基于上述氧化物和金属磁性材料的实验和理论研究结果, 针对传统铁磁学在解释一些典型磁性材料磁有序问题时遇到的困难, 提出了一个关于氧化物磁有序的 O 2p 巡游电子 (itinerant electron model for magnetic oxides, IEO) 模型<sup>[6,30,31]</sup>、一个解释金属中平均原子磁矩与电阻率关系的金属磁有序巡游电子 (itinerant electron model for magnetic metals, IEM) 模型<sup>[6,32]</sup>、以及一个关于解释氧化物和金属磁有序能来源的外斯电子对

(WEP) 模型<sup>[6,33]</sup>.

##### 3.2.1 IEO 模型

1) 磁性氧化物中同时存在  $\text{O}^{2-}(2s^22p^6)$  离子和  $\text{O}(2s^22p^5)$  离子,  $\text{O}^{2-}$  离子的外电子壳层为满壳层结构, O 离子的外电子壳层存在一个 2p 空穴.  $\text{O}^{2-}$  离子的 2p 电子有一定的几率以阳离子为媒介跃迁到邻近 O 离子外层轨道的 2p 空穴上, 成为巡游电子, 巡游电子在跃迁过程中自旋方向保持不变.

2) 由于每个  $\text{O}^{2-}$  离子的外层轨道存在自旋方向相反的两个 2p 电子, 造成一个  $\text{O}^{2-}$  离子周围的阳离子分成两个磁性子晶格, 在每个子晶格中巡游电子的自旋方向相同, 但是两个磁性子晶格中巡游电子的自旋方向相反. 例如尖晶石结构铁氧体中八面体位和四面体位的阳离子分别处于 (A) 和 [B] 子晶格. 在每个子晶格中巡游电子的自旋方向相同, 但是 (A) 和 [B] 子晶格中巡游电子的自旋方向相反.

3) 在同一子晶格中, 由于巡游电子在跃迁过程中自旋的方向保持不变, 每个离子的电子自旋方向 (包括局域电子和巡游电子) 都必须遵守洪特 (Hund) 定则. 因此, 在同一子晶格中, 如果两个 3d 过渡金属离子的 3d 电子数目 ( $n_d$ ) 同时满足  $n_d \geq 5$  (或它们都满足  $n_d \leq 4$ ), 则它们的磁矩平行排列; 如果一个阳离子的  $n_d \geq 5$ , 另一个阳离子的  $n_d \leq 4$ , 则它们的磁矩反平行排列.

应用 IEO 模型替代传统的超交换和双交换作用模型, 研究了多系列尖晶石结构<sup>[30,34-45]</sup> 和钙钛矿结构<sup>[8,9,31,46-49]</sup> 磁性氧化物的磁有序问题, 包括应用传统模型难以给出合理解释的 Cr 掺杂尖晶石铁氧体的磁有序问题<sup>[34-39]</sup>、 $\text{CrFe}_2\text{O}_4$  的反常红外光谱<sup>[40]</sup>、Ti 掺杂导致尖晶石铁氧体出现附加反铁磁相<sup>[41,42]</sup>、钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的磁矩随 Sr 掺杂量变化的关系<sup>[46]</sup> 等典型问题.

##### 3.2.2 IEM 模型

1) 基于  $\gamma$  射线衍射等研究结果, 认为在 3d 过渡族原子 (除 Cu 和 Zn 外) 结合成金属的过程中, 由于受到原子间电子的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.

2) 处于费米能级附近的 3d 电子有一定几率在邻近原子的外层轨道间发生跃迁, 形成巡游电

子, 其余的 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受到晶格的弱周期性势场影响, 不受任何离子外层轨道的束缚, 所以自由电子的自旋对材料磁矩没有贡献. 在居里温度以下巡游电子跃迁属于自旋相关跃迁, 当温度接近居里温度时, 其跃迁几率迅速减小; 温度越低, 巡游电子跃迁对电导率的贡献越大.

应用 IEM 模型, 解释了 Fe, Ni, Co, Cu 金属<sup>[32]</sup>以及 NiCu 合金<sup>[7]</sup>的电阻率与磁矩的关系.

### 3.2.3 WEP 模型

1) 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, 其电子分别有一定几率处于图 3(a), (b), (c) 所示的状态.

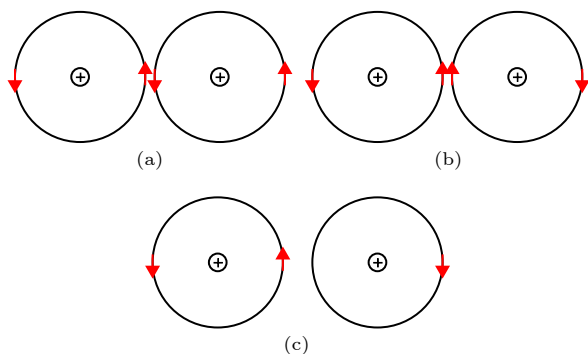


图 3 邻近离子外层电子轨道的 (a) 外斯电子对和 (b), (c) 巡游电子示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 3. Illustrations of (a) a Weiss electron pair and (b) and (c) itinerant electrons in the outer orbits of adjacent ions<sup>[33]</sup>.

2) 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. 由于最外层轨道不能同时容纳自旋方向相同的两个电子, 所以电子不能在两离子间交换, 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, 称为外斯电子对 (WEP). 本研究小组认为 WEP 的能量是磁性材料磁有序能的来源.

3) 当两个离子处于图 3(b) 所示状态时, 两个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存在磁性排斥能; 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, 中间电子可以跃迁到右

侧离子上, 并且保持自旋方向不变. 图 3(b) 和 (c) 所示的跃迁统称为巡游电子的跃迁.

上面分析解释了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) 所示的跃迁.

综合应用 IEO, IEM 和 WEP 模型, 可以解释为什么 Co, Fe, Ni, NiCu 合金,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  具有不同的居里温度<sup>[7,50]</sup>.

## 3.3 新模型中价电子结构与传统模型的主要区别

### 3.3.1 是否考虑氧化物中的负一价氧离子, 导致不同的磁有序机制

在传统的超交换和双交换作用模型中, 假设磁性氧化物中的所有氧离子都是负二价离子, 具有  $2s^22p^6$  的满壳层结构, 因而阳离子也都具有传统的化合价数值. 例如, 在钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  中, 当 Sr 含量为 0 时, 所有 Mn 离子为  $\text{Mn}^{3+}$ , 认为样品的反铁磁性源于  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  离子间的超交换作用; 当掺杂 Sr 时, 出现  $\text{Mn}^{4+}$ , 并且  $\text{Mn}^{4+}$  含量与 Sr 含量  $x$  相同, 认为在  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  间存在双交换作用, 导致铁磁耦合<sup>[5,12]</sup>.

基于前述电子谱的实验结果, 氧化物中同时存在负二价和负一价氧离子, 其平均化合价的绝对值低于传统观点的数值, 随阴/阳离子含量比的增大而减小. 例如, 二氧化锰中氧离子平均化合价的绝对值小于一氧化锰中的数值. 这是由于锰离子的第三、四电离能分别为 33.67 和 51.2 eV, 即使在二氧化锰中, 锰离子也几乎不会失去第四个电子<sup>[6]</sup>. 这直接导致利用 IEO 模型对于钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  磁有序问题的解释不同于传统模型<sup>[46]</sup>: 当 Sr 含量  $x$  小于 0.15 时, 样品的反铁磁性源于  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  离子间的反铁磁耦合, 样品磁矩随  $x$  的增加而增大, 是由于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  离子含量比随  $x$  的增加而增大; 当  $0.15 < x < 0.40$  时, 所有 Mn 离子为  $\text{Mn}^{3+}$  离子, 样品磁矩随  $x$  的增加而减小, 源于  $\text{Mn}^{3+}$  离子间为倾角铁磁耦合, 并且倾角随  $x$  的增加而增大.

### 3.3.2 新旧模型的巡游电子定义不同

在传统理论中, 用巡游电子模型解释关于金属磁性的直接交换作用. 例如, 对于磁性金属 Fe, Co, Ni, 把 3d 和 4s 电子都看成可以在晶格中自由巡游

的巡游电子, 处于自旋向上和自旋向下的两个能带中<sup>[1]</sup>.

改进后的模型认为, 在 Fe, Co, Ni 从自由原子形成磁性金属的过程中, 一部分 4s 电子进入 3d 轨道, 变为 3d 电子, 因而价电子分为自由电子、巡游电子和局域电子. 自由电子不受离子实外层电子轨道的束缚, 对样品磁矩没有贡献; 巡游电子指的是离子实的最外层轨道电子有一定几率在最近邻离子间跃迁, 因而对样品磁矩有贡献; 除巡游电子外的 3d 电子都是局域电子. 由于价电子的轨道磁矩对样品磁矩的贡献很小<sup>[22,26]</sup>, 故可以把金属和合金中平均每个原子磁矩的实验值作为估算 3d 电子数目的依据<sup>[6,7,32]</sup>.

### 3.3.3 新旧模型中对钙钛矿锰氧化物导电机制的理解不同

传统的双交换作用模型认为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的巡游电子源于 Mn 离子的 3d 电子, 在居里温度以下为金属导电性, 在居里温度以上为半导体导电性, 在居里温度附近发生导电性的“金属-半导体转变”<sup>[12]</sup>.

根据 IEO 模型, 对于钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , 在居里温度以下巡游电子的电输运行为属于自旋相关电输运, 在居里温度以上的半导体导电性属于自旋无关电输运<sup>[8]</sup>, 在居里温度附近, 巡游电子发生从自旋相关输运到自旋无关输运的转变.

### 3.3.4 新旧模型中对磁性金属和合金导电机制的理解不同

在传统模型中, 没有考虑金属中巡游电子和自由电子导电机制的区别. 根据 IEM 模型, 对于 NiCu 合金, 在居里温度以上, 为自由电子导电, 巡游电子的电导远小于自由电子的电导; 在居里温度以下, 是巡游电子与自由电子共同导电, 温度越低, 巡游电子的电导越大<sup>[7]</sup>.

可见, 在 NiCu 合金和钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  中, 巡游电子的自旋相关跃迁对电输运性质具有相似的影响<sup>[7,8]</sup>: 在居里温度以下, 巡游电子的电输运行为都属于自旋相关输运, 在居里温度附近, 巡游电子发生从自旋相关输运到自旋无关输运的转变.

### 3.3.5 新旧模型对磁有序能来源的解释不同

对于外斯分子场能量的来源, 传统观点认为完

全是一种量子效应<sup>[1]</sup>, 在密度泛函理论中归结在交换关联能中. 而交换关联能不仅包括与磁有序相关的能量, 还包括在泛函表达式中没有明确给出的所有能量<sup>[51]</sup>, 并且迄今为止, 还一直没能给出交换关联能的函数表达式, 对于不同的材料, 只能用不同模型进行拟合.

根据外斯电子对模型, 外斯分子场能量来源于在相邻离子间形成的自旋方向相反的外斯电子对, 这种处于激发态的电子对可在一定条件下形成, 具有一定的形成几率和一定的寿命<sup>[6,7,33,50]</sup>. 利用这个观点, 可成功解释几种典型的磁性材料为什么具有不同的居里温度<sup>[6,7]</sup>.

## 3.4 自由原子电离能和电子亲和能对晶体中价电子结构的影响

对于上述改进的价电子结构模型的合理性, 可利用自由原子的电离能和电子亲和能进行分析.

### 3.4.1 晶体中电子的束缚能与自由原子电离能的关系

自由原子的电离能<sup>[52]</sup>是自由原子中电子离开所在能级到达(相对于离子实作用场)无穷远处所需要的能量. 晶体中离子对其电子的束缚能数据可以从 XPS 手册<sup>[53]</sup>查到, 这种束缚能是电子从所在能级到达费米能级所需的能量. 图 4 给出晶体中离子对 1s 电子的束缚能  $E_b$  和自由原子中 1s 电子的电离能  $V_N$  随原子序数的变化关系. 可见, 尽管  $E_b$  小于  $V_N$ , 但二者都随原子序数的增大而迅速增大, 也可理解为  $E_b$  随  $V_N$  的增大而增大.  $E_b$  与

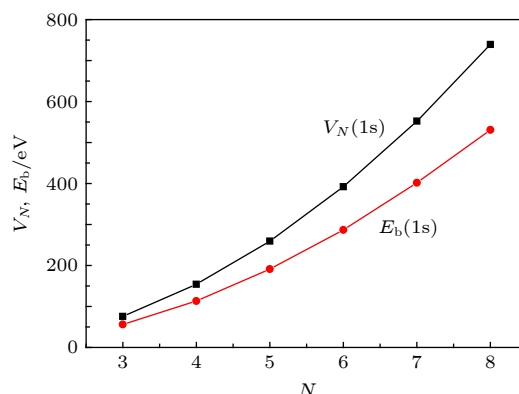


图 4 晶体中离子对 1s 电子的束缚能  $E_b$  和自由原子中 1s 电子的电离能  $V_N$  随原子序数  $N$  的变化<sup>[52,53]</sup>

Fig. 4. Dependences on the atom number ( $N$ ) of the binding energy ( $E_b$ ) of 1 s electron in a crystal and the ionization energy ( $V_N$ ) of 1 s electron in a free atom<sup>[52,53]</sup>.

$V_N$ 的这种关系是利用自由原子电离能分析材料中电子结构的依据.

利用 XPS 还可得到晶体的价电子谱. Ley 等<sup>[54]</sup>给出了从 Sc 到 Fe 金属的价带谱, 表明这些金属的价电子分布在费米能级以下约 12 eV 的范围内. 研究 CaO, ZnO,  $MnFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  的价带谱, 这些氧化物的价电子也分布在费米能级以下约 12 eV 的范围内 (图 5)<sup>[55]</sup>. 从图 5 还可以看到一个有趣的结果, 在 ZnO 和  $ZnFe_2O_4$  中, Zn 3d 电子集中分布在费米能级以下约 8.2—11.5 eV 范围内, 这是因为其中的  $Zn^{2+}$  离子有 10 个 3d 电子, 具有 3d 满壳层结构, 自由 Zn 原子的第三电离能为 39.72 eV, 极难失去第三个电子. 这些价电子谱实验结果说明绝大多数价电子是局域电子, 只有费米能级附近很小范围的电子形成巡游电子. 这也说明上述关于巡游电子和局域电子的定义是合理的.

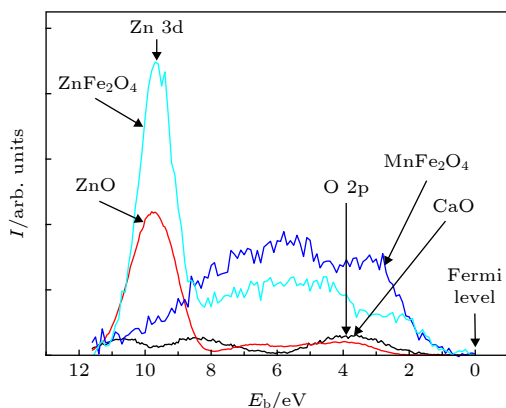


图 5 CaO, ZnO,  $MnFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  的价带光电子谱<sup>[55]</sup>

Fig. 5. Valence band photoelectron spectra of samples CaO, ZnO,  $MnFe_2O_4$  and  $ZnFe_2O_4$ <sup>[55]</sup>.

### 3.4.2 晶体中的价电子状态与自由原子电离能和电子亲和能的关系

#### 1) 卤碱化合物是典型的离子晶体

Li, Na, K, Rb, Cs 的第一电离能在 5.39—3.89 eV 之间, F, Cl, Br, I 的电子亲和能在 3.614—3.061 eV 之间. 由于这些碱金属的第一电离能与卤素的电子亲和能比较接近, 当它们结合成卤碱化合物时, 卤素原子容易从碱金属得到一个电子, 形成负一价离子, 同时碱金属原子形成正一价离子, 所以卤碱化合物是典型的离子晶体.

2) 氧化物的平均化合价绝对值小于传统观点的数值

首先考虑一氧化物, 如果按照传统观点, 在氧

化物中每个氧离子都得到 2 个电子, 形成负二价离子. 注意到氧的第二电子亲和能为 8.08 eV, 碱土离子 Mg, Ca, Sr, Ba 的第二电离能在 15.04—10.00 eV 之间, 3d 过渡金属离子的第二电离能在 12.80—20.29 eV 之间. 如果这些金属离子与氧离子形成氧化物, 氧离子要得到第二个电子, 存在不同程度的困难, 因而有一部分氧离子不能得到第二个电子, 只能形成负一价氧离子. 如前所述, 阳离子的第二电离能越大, 形成负一价氧离子的几率越大, 平均化合价的绝对值越小.

当从 Ti 到 Cu 的 3d 过渡金属与氧形成比例为 3/4, 2/3, 1/2 的氧化物时, 由于氧离子的比例逐渐增大, 按传统观点应出现三价和四价阳离子. 但是, 因为这些金属离子的第三电离能在 27.49—36.83 eV 之间, 第四电离能在 43.27—55.2 eV 之间, 难于形成四价阳离子, 出现三价阳离子的比例也小于传统观点的值. 所以氧化物的平均化合价绝对值随其中氧离子含量比的增加而减小. 例如, 按照传统观点, 在  $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  中 Ti 离子应为正四价, 而按照 Cohen 的计算<sup>[18,19]</sup> 和本研究组的实验结果<sup>[20,21]</sup>, 在  $BaTiO_3$  和  $SrTiO_3$  中绝大部分 Ti 离子为正三价, 少量为正二价, 没有正四价的 Ti 离子. 按照 Dupin 等<sup>[17]</sup> 的 XPS 分析结果, 在  $TiO_2$  和  $ZrO_2$  中, Ti 和 Zr 离子的平均化合价分别为 +2.3 和 +2.36, 而不是 +4.0.

#### 3) 金属中的价电子绝大部分是局域电子

在金属中存在自由电子, 这是因为金属原子的第一电离能一般为几个电子伏特, 例如 Fe, Co, Ni, Cu 的第一电离能在 7.87—7.73 eV 之间. 对于作为良导体的金属 Cu, 理论和实验研究表明, 其自由电子浓度为平均每个 Cu 原子贡献一个自由电子. 除自由电子外, 其余的价电子受到原子核的束缚, 形成离子实. 这种离子实与离子晶体中的离子非常相似, 只有最外层轨道的电子具有一定几率在相邻离子实间跃迁形成巡游电子 (金属 Cu 的离子实具有  $3d^{10}$  价电子态, 不易形成巡游电子), 其他电子都是局域电子, 所以金属中的绝大部分价电子是局域电子.

## 4 相关研究面临的挑战

### 4.1 密度泛函理论研究方法的改进

利用密度泛函做材料模拟计算, 对许多材料的

预测取得了很好的效果,但是对于磁性材料的模拟和预测还存在很大困难,其主要原因在于把磁有序能与所有未知能量都包含在交换关联能中,而交换关联能至今还是未知函数,对于不同材料交换关联能的计算只能采用不同的方法进行模拟.如果能够找到磁有序能函数的表达式,使其从交换关联能中独立出来,作为能量泛函表达式的一项,将推动磁性材料的模拟取得显著进展.本研究组提出的WEP模型和对典型磁性材料居里温度的解释为此提供了一定的线索<sup>[6,7,50]</sup>,但还需要深入研究.

此外,目前利用密度泛函进行材料模拟,把每个原子的所有价电子都在程序中计算,计算量非常大,对于稍复杂的体系,计算量大到无法完成.然而,基于上述实验结果和初步改进的价电子结构模型,大量的价电子都是局域电子,对于晶体的结合能并无影响.如果对软件进行改进,把能够确定的局域电子都当做内层电子,只计算自由电子和巡游电子,可大幅度减少计算工作量.

#### 4.2 基于氧化物中存在负一价氧离子,对XPS分析方法进行系统研究

目前关于氧化物的XPS分析,多数作者还没有注意到负一价氧离子的存在,对于其中阳离子谱峰的分析还建立在所有氧离子都是负二价离子的基础上.例如,对钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中Mn离子的XPS主峰进行分峰,从中得到正三价和四价锰离子的含量比,而实际上其主峰并没有双峰的特点,这样的分峰具有非常大的任意性,只有谱峰本身具有比较明显的双峰特点时才适于做分峰处理,例如O 1s峰,二、三价Ti离子峰<sup>[6,21]</sup>.因此,应组织团队,在这方面开展系统研究,建立权威的数据库.

#### 4.3 多系列钙钛矿结构锰氧化物单晶薄膜的原位磁性、电输运和XPS系统研究

以 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 为代表的 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿结构锰氧化物是一类磁性和电输运性质可多因素调节的材料<sup>[6,9,46-49]</sup>:调节A位的Sr含量,可以使Mn离子的磁矩从反铁磁耦合变为铁磁耦合<sup>[46]</sup>;把A位的La换成Pr,可在A位引入弱的磁矩<sup>[47]</sup>;以Cr替代部分Mn,可引起倾角铁磁耦合<sup>[47]</sup>;以Fe, Co, Ni替代部分Mn,可引起倾角反铁磁耦合<sup>[9,48]</sup>.

对于这些替代,在样品磁性发生变化的同时,电输运性质也发生巨大变化<sup>[9,47,48]</sup>.基于改进的价电子结构模型,对这类材料磁性和电输运性质的精细而系统的分析,必将加深对于氧化物磁性和电输运物理机制的理解.

在这方面,虽然过去三十多年中有大量研究工作<sup>[56-58]</sup>,但是,绝大部分工作都是基于其中氧离子全部为负二价离子,用双交换和超交换作用模型分析其磁性和电输运性质,对于存在的问题又用多种不同的模型进行修补,形成许多不同的观点,实际上造成了对这类材料物理机制理解的混乱现象.

本研究组在这方面做了多个系列样品的研究工作,用O 2p巡游电子模型给出了系统的解释<sup>[6,8,9,46-49]</sup>.但都是建立在假设其中Mn离子和其他3d过渡金属离子都不存在正四价离子的基础上,没有对其进行精细的XPS分析.这是因为所用的样品都是粉末样品,由于XPS探测深度较小,表面效应影响较大,对于其中的负一价和负二价氧离子含量比不能给出精细的分析结果.

所以,组织力量对这类材料进行单晶薄膜的原位磁性、电输运和XPS系统研究,澄清这类氧化物磁性和电输运物理机制,将推动对于其他种类晶体结构氧化物磁耦合机制的理解.

#### 4.4 多系列金属、合金磁性和电输运性质的XPS系统研究

利用提出的磁性金属巡游电子模型(IEM模型)和磁有序能来源的外斯电子对模型(WEP模型),可拟合方俊鑫和陆栋所著《固体物理学》<sup>[59]</sup>中给出的NiCu合金在不同Cu含量下电阻率随测试温度变化的曲线,并能成功解释Co, Fe, Ni和这些NiCu合金为什么具有不同的磁矩和居里温度<sup>[7]</sup>.迄今为止,还没有发现其他研究组关于同时系统解释金属与合金磁性和电输运性质的类似报道.

如本文开头所指出,由于材料的磁性和电输运性质都是由其价电子结构所决定的,只有能够同时解释磁性和电输运性质的磁有序模型,并且有足够的实验依据,才能真正反映材料的实际价电子结构.

然而,对于磁性金属和合金,由于其电阻率非常小,一般的设备难于测量.可以查到一些早期的电阻率数据,缺乏近年来的系统研究数据,更难于找到同时给出磁性和电性的研究报告.所以,组织力量开展这方面的系统研究,非常必要.



## 5 结 语

总之, 1950 年代及其以前形成的价电子结构理论, 虽然极大地推动了凝聚态物理学的发展, 但是仍有大量的实验结果不能得到合理的解释. 1970 年代以来关于价电子结构的大量实验结果为改进价电子结构理论提供了重要依据, 但是缺乏站在凝聚态物理的角度进行系统地梳理和研究. 在居里温度以下, 磁性材料存在磁有序能和自旋相关输运, 可以对价电子结构研究提供更多的信息, 所以, 基于大量电子谱实验结果, 从铁磁学基础研究的角度, 对典型磁性材料的价电子结构开展系统而深入的研究, 是本世纪铁磁学研究乃至凝聚态物理研究面临的重大机遇与挑战.

## 参考文献

- [1] Dai D S, Qian K M 1987 *Ferromagnetism* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) pp103–122, 198, 323 (in Chinese) [戴道生, 钱昆明 1987 铁磁学 (上册) (北京: 科学出版社) 第103—122, 198, 323页]
- [2] van Vleck J H 1937 *Phys. Rev.* **52** 1178
- [3] Sato H, Arrott A 1959 *Phys. Rev.* **114** 1427
- [4] Anderson P W 1950 *Phys. Rev.* **79** 350
- [5] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [6] Tang G D, Li Z Z, Ma L, Qi W H, Wu L Q, Ge X S, Wu G H, Hu F X 2018 *Phys. Rep.* **758** 1
- [7] Li Z Z, Qi W H, Ma L, Tang G D, Wu G H, Hu F X 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **482** 173
- [8] Qian J J, Qi W H, Li Z Z, Ma L, Tang G D, Du Y N, Chen M Y, Wu G H, Hu F X 2018 *RSC Adv.* **8** 4417
- [9] Qian J J, Li Z Z, Qi W H, Ma L, Tang G D, Du Y N, Chen M Y 2018 *J. Alloys Compd.* **764** 239
- [10] Nücker N, Fink J, Fuggle J C, Durham P J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 5158
- [11] Ju H L, Sohn H C, Krishnan K M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3230
- [12] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [13] Mizoroki T, Itou M, Taguchi Y, Iwazumi T, Sakurai Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 052107
- [14] Grenier S, Thomas K J, Hill J P, Staub U, Bodenthin Y, García-Fernández M, Scagnoli V, Kiryukhin V, Cheong S W, Kim B G, Tonnerre J M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 206403
- [15] Ibrahim K, Qian H J, Wu X, Abbas M I, Wang J O, Hong C H, Su R, Zhong J, Dong Y H, Wu Z Y, Wei L, Xian D C, Li Y X, Lapeyre G J, Mannella N, Fadley C S, Baba Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224433
- [16] Papavassiliou G, Pissas M, Belesi M, Fardis M, Karayanni M, Ansermet J P, Carlier D, Dimitropoulos C, Dolinsek J 2004 *Europhys. Lett.* **68** 453
- [17] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, Levasseur A 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1319
- [18] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [19] Cohen R E, Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416
- [20] 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
- [21] 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
- [22] Chen C T, Idzerda Y U, Lin H J, Smith N V, Meigs G, Chaban E, Ho G H, Pellegrin E, Sette F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 152
- [23] Wu R, Wang D, Freeman A J 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 3581
- [24] Wu R, Freeman A J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1994
- [25] Jauch W, Reehuis M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235121
- [26] Pacchioni G E, Gragnaniello L, Donati F, Pivetta M, Autès G, Yazyev O V, Rusponi S, Brune H 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235426
- [27] Han R S 1998 *Physics of High Temperature Super-conductor* (Beijing: Peking University Press) pp19–20 (in Chinese) [韩汝珊 1998 高温超导物理 (北京: 北京大学出版社) 第19—20页]
- [28] Alexandrov A S, Bratkovsky A M, Kabanov V V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 117003
- [29] Alexandrov A S, Bratkovsky A M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 141
- [30] 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
- [31] 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]
- [32] Qi W H, Ma L, Li Z Z, Tang G D, Wu G H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 027101 (in Chinese) [齐伟华, 马丽, 李壮志, 唐贵德, 吴光恒 2017 物理学报 **66** 027101]
- [33] Qi W H, Li Z Z, Ma L, Tang G D, Wu G H, Hu F X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067501 (in Chinese) [齐伟华, 李壮志, 马丽, 唐贵德, 吴光恒, 胡凤霞 2017 物理学报 **66** 067501]
- [34] 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
- [35] 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
- [36] Lang L L, Xu J, Qi W H, Li Z Z, Tang G D, Shang Z F, Zhang X Y, Wu L Q, Xue L C 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 123901
- [37] Lang L L, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Shang Z F, Zhang X Y, Wu L Q, Xue L C 2015 *Physica B* **462** 47
- [38] 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
- [39] Zhang X Y, Xu J, Li Z Z, Qi W H, Tang G D, Shang Z F, Ji D H, Lang L L 2014 *Physica B* **446** 92
- [40] 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
- [41] 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
- [42] 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]
- [43] 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
- [44] Du Y N, Xu J, Li Z Z, Tang G D, Qian J J, Chen M Y, Qi W H 2018 *RSC Adv.* **8** 302
- [45] Chen M Y, Xu J, Li Z Z, Zhang Y, Qi W H, Tang G D 2019 *Results Phys.* **14** 102389
- [46] Wu L Q, Qi W H, Ge X S, Ji D H, Li Z Z, Tang G D, Zhong W 2017 *Europhys. Lett.* **120** 27001
- [47] Ge X S, Wu L Q, Li S Q, Li Z Z, Tang G D, Qi W H, Zhou

- H J, Xue L C, Ding L L 2017 *AIP Adv.* **7** 045302
- [48] Ge X S, Li Z Z, Qi W H, Ji D H, Tang G D, Ding L L, Qian J J, Du Y N 2017 *AIP Adv.* **7** 125002
- [49] Li S Q, Wu L Q, Qi W H, Ge X S, Li Z Z, Tang G D, Zhong W 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **460** 501
- [50] Qi W H, Li Z Z, Ma L, Tang G D, Wu G H 2018 *AIP Adv.* **8** 065105
- [51] Xie X D, Lu D 1998 *Energy Band Theory of Solids* (Shanghai: Fudan University Press) p11 (in Chinese) [谢希德, 陆栋 1998 固体能带理论(上海: 复旦大学出版社) 第11页]
- [52] Liao L B 2000 *Crystal Chemistry and Crystal Physics* (Beijing: Geological Publishing House) p161 (in Chinese) [廖立兵 2000 晶体化学及晶体物理学(北京: 地质出版社) 第161页]
- [53] Wagner C D, Davis W M, Moulder J F, Muilenberg G E 1979 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie, Minnesota, USA: Perkin-Elmer coporation) pp182-182
- [54] Ley L, Dabbousi O B, Kowalczyk S P, McFeely F R, Shiley D A 1977 *Phys. Rev. B* **16** 5372
- [55] Ding L L, Wu L Q, Ge X S, Du Y N, Qian J J, Tang G D, Zhong W 2018 *Results Phys.* **9** 866
- [56] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Moder. Phys.* **73** 583
- [57] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1
- [58] Tokura Y, Tomioka Y 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1
- [59] Fang J X, Lu D 1980 *Solid State Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers) p314 (in Chinese) [方俊鑫, 陆栋 1980 固体物理学(上册)(上海: 上海科学技术出版社) 第314页]

## REVIEWS

# Opportunity and challenge for study of valence electron structure in typical magnetic materials\*

Tang Gui-De<sup>1)2)†</sup> Li Zhuang-Zhi<sup>2)</sup> Ma Li<sup>2)</sup>  
Wu Guang-Heng<sup>1)</sup> Hu Feng-Xia<sup>1)</sup>

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

2) (*Hebei Advanced Thin Film Laboratory, College of Physics and Information Engineering,*

*Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

( Received 29 October 2019; revised manuscript received 25 November 2019 )

### Abstract

The conventional magnetic ordering models, exchange interaction, super-exchange (SE) interaction and double exchange (DE) interaction models relating to the valence electron structure in the materials, were proposed about in or before the 1950's, the time when there was little experimental evidence. Since the 1970's, more and more experimental results for the valence electron states have been reported. These experimental results suggested that the conventional magnetic ordering models need improving. i) Many experimental results, including the electron energy-loss spectra (EELS), X-ray absorption spectra (XAS), and X-ray photoelectron spectra (XPS), indicate that there are O<sup>-</sup> anions in addition to O<sup>2-</sup> anions in oxides, and that the percentage of O<sup>-</sup> anions may reach 30% or more. This suggests that the SE model and DE model both need to improving, in which all oxygen anions are assumed to be O<sup>2-</sup> anions. ii) Several experimental results, including gamma radiation diffraction, XAS and magnetic circular dichroism spectra (XMCD), suggest that part of 4s electrons enter into 3d orbits and transit into the 3d electrons in the process of forming metals from free atoms. The effect of the orbital magnetic moment on the magnetic moment of a bulk metal is far smaller than the spin magnetic moments. These provide the evidence of exploring the relation between magnetic moment and electrical resistivity of the magnetic metal. iii) Using density function theory (DFT) to fit physical properties

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174069) and the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2015205111).

† Corresponding author. E-mail: [tangg@hebtu.edu.cn](mailto:tangg@hebtu.edu.cn)

yields plenty of results for many materials, but there exist serious difficulties for magnetic materials. This is due to magnetic ordering energy is included in the exchange correlation energy, which has been find no phenomenological expression so far, and has to be fitted using various models in DFT calculation. These investigations provide an opportunity to improve magnetic ordering models. Therefore, our group proposed three models of magnetic ordering in typical magnetic materials, they including an O 2p itinerant electron model for magnetic oxides (IEO model), a new itinerant electron model for magnetic metal (IEM model), and a Weiss electron pair (WEP) model for the origin of magnetic ordering energy. Replacing the SE model and DE model with the IEO model, the magnetic structures of Co, Ni, Cu doped spinel ferrites as well as Cr and Ti doped spinel ferrites can be explained. The dependence of the magnetic moment on the Sr content in perovskite manganites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  can also be explained, for which there have been many ongoing disputes about the cation distributions. With the IEM model, we can explain qualitatively the relation of the magnetic moment with the resistivity for each of Fe, Co, Ni, Cu metals, and fit the curves of the resistivity of NiCu alloy versus test temperature and the Cu doped level. With the WEP model, we can explain why Fe, Co, Ni metal, NiCu alloys,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  oxides have different Curie temperature values. The new itinerant electron model is different from the classical model in the following three elementary characteristics. First, the s electrons in free 3d transition metal atoms are divided into two parts when they form a metal or alloy. One part of these s electrons enter into the d orbits and change into the d electrons. and the other part of those electrons are the free electrons which are no longer called the s electrons. Second, only the d electrons occupying the outer orbit of an ion core in a metal or alloy may form itinerant electrons with a certain probability, while the remaining d electrons are local electrons. Third, whether in a magnetic metal or in a magnetic oxide, the transition of the itinerant electrons is the spin-dependent transition below the Curie temperature, and the transition probability decreases with test temperature increasing. The transition of the itinerant electrons turns into the spin-independent transition when the temperature is above the Curie temperature. In this paper, first, we introduce several typical experimental results of the valence electron states. Then, we present the new magnetic ordering models proposed by our group and analyze the elementary differences between the new models and the conventional models. Finally, we point out the challenge to the future work.

**Keywords:** magnetic order model, magnetic oxide, magnetic metal and alloy, photoelectron spectra

**PACS:** 75.10.-b, 75.47.Lx, 75.47.Np, 33.60.+q

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191655](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191655)