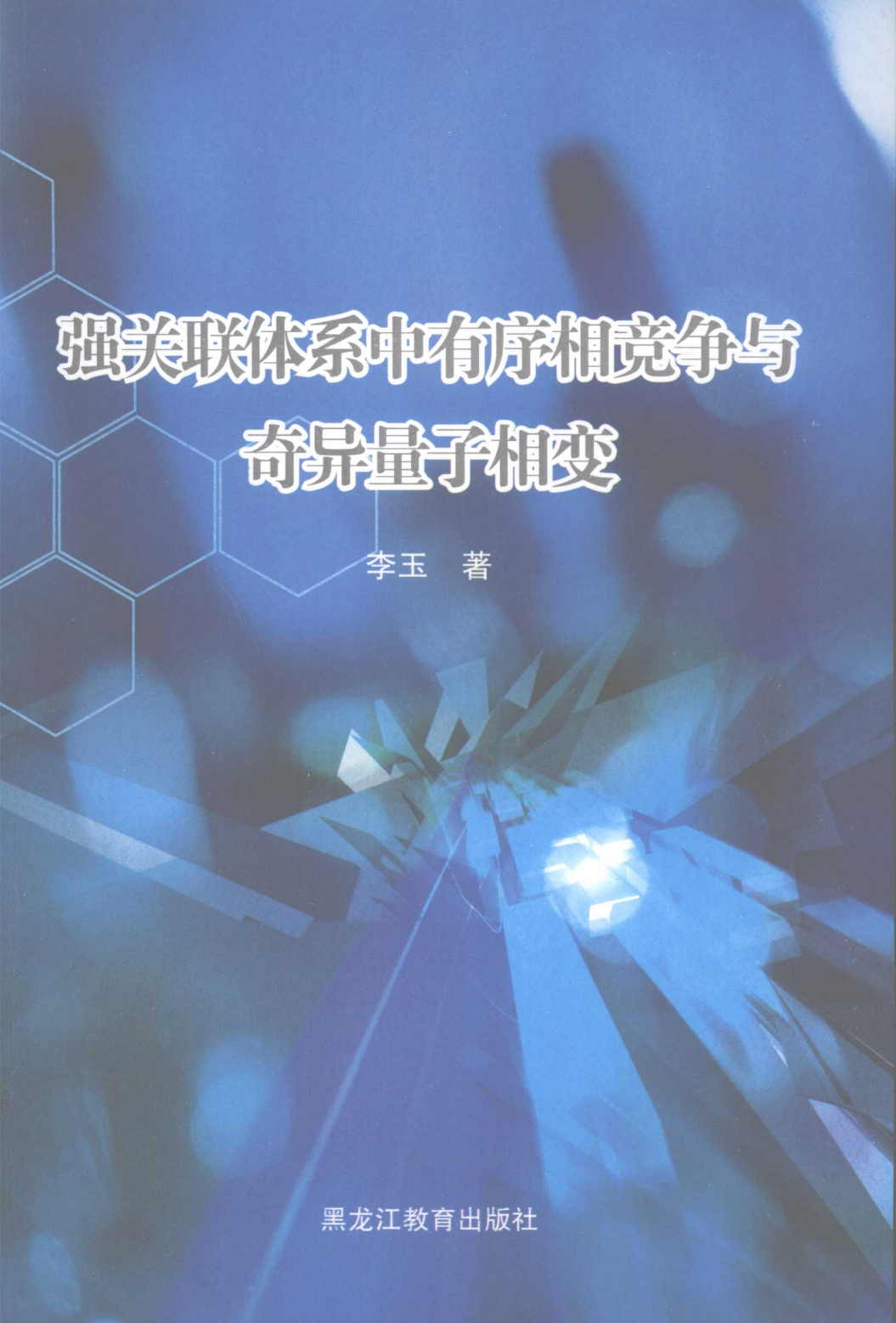


The background is a deep blue with abstract geometric patterns. On the left, there are white outlines of hexagons. In the lower right, there is a bright, multi-faceted light source that looks like a star or a cluster of crystals, emitting a strong glow. The overall composition is modern and scientific.

强关联体系中有序相竞争与 奇异量子相变

李玉 著

黑龙江教育出版社

强关联体系中有序相 竞争与奇异量子相变

李 玉 著

黑龙江教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

强关联体系中有序相竞争与奇异量子相变/李玉著.
哈尔滨:黑龙江教育出版社,2009.8
ISBN 978-7-5316-5399-8

I. 强… II. 李… III. 凝聚态—物理学—研究 IV. 0469

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 133252 号

强关联体系中有序相竞争与奇异量子相变

Qiangguanlian Tixi Zhong Youxuxiang Jingzheng Yu Qiyi Liangzixiangbian

李 玉 著

责任编辑 徐永进

封面设计 王 刚

责任校对 程 丽

出版发行 黑龙江教育出版社
(哈尔滨市南岗区花园街 158 号)

印 刷 哈尔滨太平洋彩印有限公司

开 本 880×1230 毫米 1/32

印 张 4.375

字 数 120 千

版 次 2009 年 8 月第 1 版

印 次 2009 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5316-5399-8 定 价 31.60 元

黑龙江教育出版社网址: www.hljep.com.cn

如需订购图书,请与我社发行中心联系。联系电话:0451-82529593 82534665

如有印装质量问题,请与我社联系调换。联系电话:0451-82529347

如发现盗版图书,请向我社举报。举报电话:0451-82560814

摘 要

强关联钙钛矿锰氧化物体系的研究表明电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在相互耦合和竞争,并由此诱发产生了绝缘-金属转变、有序化、相分离和变磁相变等一系列新奇物理现象。由此产生很多对上述现象进行解释的理论和模型进一步推动该领域的发展,使得强关联钙钛矿锰氧化物体系的研究成为 21 世纪科学技术特别是凝聚态物理强关联电子系统的主要研究热点之一。但目前仍有很多磁现象产生的物理根源及它们之间的关系没有完全研究清楚。

本文以具有典型低温相分离特征的 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系列样品为具体研究对象,在合成系列单相样品的基础上,通过 X-ray 衍射(XRD)、X-ray 荧光光谱分析(XRF)、扫描电镜(SEM)、红外分析(IR)等多种技术确定了系列样品的微观结构及阳离子比例,用物理性质测量系统(PPMS)对系列样品的 $M-T$ 、 $M-H$ 、 $\rho-T$ 和 $\rho-H$ 曲线,交流磁化率及弛豫效应等磁电性质进行了系统研究,分析了电荷有序、轨道有序与 Fe 掺杂量之间的关系,系列样品的低温相分离特征及其与台阶状变磁相变的关系,磁场诱导产生的变磁相变与可能的自旋/轨道量子转变的物理本质。

采用溶胶凝胶法首次合成了单相的多晶 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系列样品,结合 XRF 分析,证明了 sol-gel 法确实避免了 Na

元素挥发和锰氧化物析出,这是由于 sol-gel 法合成样品较固相反应法所需的温度低、时间短,这是本论文的创新之一,为制备含易挥发元素的氧化物陶瓷样品提供了新的思路。SEM 照片表明 sol-gel法制得的样品致密度较固相反应法制得的样品致密度稍差一些;IR 分析表明 MnO_6 八面体的 Jahn-Teller 畸变随 Fe 含量的增加而减弱。

sol-gel 法制得的样品 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的电荷有序 (CO) 峰的相对强度要明显强于用固相反应法制得的相同名义配比的样品 (该样品实际 $\text{Pr}/\text{Na} = 0.80:0.20$)。同时,前者的电阻率也明显比后者高。这可以归于两个原因:(1) sol-gel 法制得的样品 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+} \sim 1:1$ 对应较强的电荷有序反铁磁 (COOAF) 相,从而使与之竞争的铁磁金属态相对较弱。(2) sol-gel 法制得的样品晶粒间不致密,使晶界电阻较大。

研究了 Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中 CO 和磁有序的影响。Fe 掺杂抑制了长程 CO,并使 CO 温度向低温移动。在 $x \leq 0.05$ 时铁磁成分随 Fe 含量增加而增加,电阻率随 Fe 含量增加而下降,然而二者随 Fe 含量进一步增加均朝相反的趋势变化。这种复杂的现象可以通过几何效应(Fe^{3+} 的几何尺寸大小)和电子结构的影响两个方面的竞争来解释。在 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中几何效应在低掺杂范围内起主导作用, Fe^{3+} 对双交换的削弱作用在高掺杂范围内起主导作用。这一观点为理解强关联体系中的相互作用关系提供了新的机制。 $x \leq 0.05$ 样品在 2 K 出现了台阶状变磁相变现象,这是在相分离框架下由 COOAF 相向铁磁 (FM) 相转变引起的。由于 Fe 掺杂抑制了 COOAF 相, $x \geq 0.1$ 的样品在 2 K 下并没有出现台阶状变磁相变。

为了考察 2 K 下无变磁相变现象样品的基态,详细研究了 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的基态。分析表明 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$

基态是铁磁团簇和反铁磁基质共存的相分离基态。铁磁团簇体积随外磁场的增加而增大,但是直到 5 T 场下铁磁团簇仍然没有完全占据该样品。这一结果有力的支持了当今锰氧化物强关联物理中占主导地位的相分离机制。另外,即便是在 5 T 外场下 65 K 以下 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 仍然是绝缘态,65 K 以上电阻率表现了磁性半导体的特征。

研究了多晶样品 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 中 2 K 下台阶状变磁相变现象。数据分析表明该系列样品中存在三种相。即 COOAF、FM、AFII (与 COOAF 不同类型的一种反铁磁相)。AFII 的反铁磁交换作用比 COOAF 强,首次提出了 AFII 所占的百分比是临界场 H_c 大小的决定因素的观点,并用自旋势垒模型解释了多晶锰氧化物中陡峭的台阶状的变磁相变(临界场宽度 < 0.01 T)及相关物理现象。自旋阻塞温度以下的台阶状变磁相变和自旋阻塞温度以上的渐变型变磁相变都起源于 COOAF 相。这两种变磁相变的锐度及临界场大小之间的显著差异主要是由自旋在不同温度下的属性差异引起的。

关键词 Na 挥发;相分离;变磁相变;各向异性势垒模型;自旋集体翻转

Abstract

There exist strong couplings and competitions among the spin, charge, orbital, and lattice degrees of freedom, which can induce a wide variety of newly novel phenomena such as insulator – metal transition, orderings and phase separation and metamagnetic phase transition etc by studying of the strongly correlated perovskite manganites. Therefore, many theories and models have been brought forward in order to explain those phenomena, which will arouse the further development of this research field in the future. This probably makes strongly correlated manganites one of the hotspots in the field of condensed matter physics in the 21st century. While the origins of many magnetic phenomena and the relation among them are still open questions.

In this dissertation, based on the preparation of single-phase polycrystalline sample series by a sol-gel technique, the phase-separated $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) at low temperatures are investigated in magnetic fields. XRD (X-ray diffraction), XRF (X-ray fluorescence analysis), SEM (scanning electron microscope) and IR (infrared) spectra were used for microstructure and cationic composition analyses. A PPMS (physics properties measurement system) was used for M - T curves, M - H curves, ρ - T curves, ρ - H curves, ac suscep-

tibility and relaxation effect measurements. The interrelation between charge/orbit ordering and Fe doping was analyzed. At the same time, the phase-separated ground state, the interrelation between the ground state and step-like metamagnetic transition, as well as the mechanisms of magnetic induced metamagnetic transition and the possible quantum spin transition were studied.

The single-phase polycrystalline perovskites $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) were prepared for the first time by a sol-gel technique. The analyses of XRF and XRD proved that the volatilization of Na and the precipitation of manganese oxide are avoided by sol-gel technique (which offers shorter sintering time and lower temperature than solid-state reaction method). This is a novelty of this dissertation, which proposed a novel idea to prepare oxide ceramics containing volatile element. The scanning electron microscope (SEM) results reveal that the sol-gel-derived compounds are not as compact as ceramic samples. The analysis of IR shows that the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedron decreases with increasing Fe doping.

The relative intensity of the CO peak of $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ synthesized by sol-gel technique is much stronger than that of the sample with the same nominal structural formula synthesized by solid-state method (the real $\text{Pr}/\text{Na} = 0.80:0.20$). Simultaneously, the resistivity of the former is much larger than that of the latter, which can be ascribed to two factors: First, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+} \sim 1:1$ in the former, which induces stronger charge-orbit ordering antiferromagnetic (COOAF) phase, and weakens the ferromagnetic (FM) phase competed with COOAF. Second, grain boundary effect caused by the granular structure of the sample synthesized by sol-gel technique offers much insulating grain

boundary resistance.

The effects of Fe doping at the Mn site upon the charge and the magnetic order in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ have been investigated. The low temperatures long-range charge order (CO) is suppressed and the CO temperature shift to lower temperatures with increasing Fe doping. The ferromagnetic fraction increases and resistivity decreases with increasing Fe doping for $x \leq 0.05$. However, both of them change with contrary trend. This complex behavior is interpreted in terms of the competition between geometric effect (size of the dopant) and the effect of electronic configuration of the dopant. The geometric effect is dominant for low Fe doping, and the weakening of the DE by Fe doping is dominant for high Fe doping in $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. This novel competitive mechanism explains the interaction in strongly correlated manganites. The step-like metamagnetic transition at 2 K for the samples with $x \leq 5\%$ is observed and the origin is ascribed to the phase transition from COOAF phase to FM phase in a phase separation scenario. And no step-like metamagnetic transition at 2 K is observed for the samples with $x \geq 0.1$ because COOAF phase is suppressed by further Fe doping.

The ground state of $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ is studied detailedly in order to investigate the ground state of the samples without step-like metamagnetic transition at 2 K. The analysis of data shows that there exist correlated ferromagnetic clusters embedded in an antiferromagnetic insulative matrix. The growth of ferromagnetic clusters with increasing magnetic field was examined. The results indicate that the ferromagnetic clusters are far from filling up the whole sample, even up to $H = 5$ T. This result contributes to directly support the phase separation sce-

nario that is one of the leading theories to explain the physics of manganites. The sample maintains an insulating state at temperatures below 65 K even for $H = 5$ T and the transport property is natural for magnetic semiconductors at temperatures above 65 K.

A detailed study of step-like metamagnetic transitions at 2 K in polycrystalline $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.30$) is presented. The data shows that there are three phases in this sample series: COOAF、FM、AFII (antiferromagnet II). The fraction of AFII with larger antiferromagnetic exchange interaction than COOAF is proved to be the effective factor of critical fields (H_c) for the first time. A model of anisotropy barrier has been proposed to explain the extremely sharp step-like transitions (width < 0.01 T) in polycrystalline manganites and related phenomenon. Both step-like metamagnetic transition at 2 K (below the spin blocking temperature T_B) and gradually changed metamagnetic transition at temperatures above T_B originate from COOAF phase. And the different characteristic of the spins at different temperatures is responsible for the difference between them.

Keywords Na volatilization; phase separation; metamagnetic transition; Anisotropy barrier model; spin flip collectively

目 录

摘要	(1)
Abstract	(1)
第 1 章 绪论	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物磁学性质研究现状	(3)
1.3 本研究的出发点和主要研究内容	(9)
第 2 章 锰氧化物磁电性质基本理论	(16)
2.1 钙钛矿型复合氧化物的晶体结构	(16)
2.1.1 ABO_3 型钙钛矿的晶体结构	(16)
2.1.2 $AA'BB'O_3$ 双钙钛矿型复合氧化物的晶体结构	(17)
2.2 钙钛矿型复合氧化物中电子状态的理论描述	(17)
2.3 锰氧化物体系的基态物理性质与基本物理现象	(25)
2.3.1 电子结构与 Jahn - Teller 畸变	(25)
2.3.2 锰氧化物中的电荷、自旋和轨道有序	(27)
2.3.3 相分离 (phase separation)	(34)
2.3.4 变磁相变 (metamagnetic phase transition)	(36)
2.3.5 CMR 效应及其产生机制	(38)
2.4 本章小结	(40)

第3章 样品的制备及结构表征与分析	(41)
3.1 引言	(41)
3.2 样品制备	(42)
3.2.1 样品制备原理	(42)
3.2.2 溶胶凝胶法制备 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	(43)
3.2.3 样品制备实验装置	(46)
3.2.4 样品烧结温度的探索	(47)
3.3 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的结构	(53)
3.3.1 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的 XRD 表征	(53)
3.3.2 X 射线荧光光谱简介及样品中 Pr 与 Na 比例分析	(54)
3.3.3 扫描电镜原理及样品形貌	(56)
3.3.4 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 的红外谱分析	(59)
3.4 本章小结	(62)
第4章 Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中电荷有序和磁有序的影响	(63)
4.1 引言	(63)
4.1.1 磁电性质测量原理与方法	(64)
4.1.2 磁电测试设备简介	(66)
4.2 Fe 掺杂对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中电荷有序和磁有序的影响	(67)
4.2.1 Fe 掺杂对磁性质的影响	(67)
4.2.2 Fe 掺杂对输运性质的影响	(69)
4.2.3 Fe 掺杂对铁磁成分自发磁化强度的影响	(70)
4.3 本章小结	(74)
第5章 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 中的相分离基态	(75)
5.1 引言	(75)

5.2	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 不同外场下的磁性质	(76)
5.3	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的交流磁化率分析	(77)
5.4	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ 的 $M-H$ 曲线分析	(82)
5.5	本章小结	(85)
第 6 章	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中的变磁相变现象	(86)
6.1	引言	(86)
6.2	$\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中变磁相变现象	(87)
6.2.1	Fe 掺杂对与变磁相变有关的磁性质的影响	(87)
6.2.2	低温台阶状变磁相变	(89)
6.2.3	变磁相变的机制分析	(95)
6.2.4	台阶状变磁相变与渐变型变磁相变的比较	(99)
6.3	本章小结	(104)
结论		(105)
参考文献		(108)

第1章 绪 论

1.1 引言

凝聚态物理是物理学最大的分支领域,所谓凝聚态是物质固态和液态的统称。它的特征在于研究人员众多,研究成果丰富多彩,对技术发展影响广泛,与其它学科相互渗透迅速。在地球上与人类生活密切相关的物质除了阳光和空气其余都是以凝聚态的形式存在,这足以看出研究凝聚态物理对人类生存和生活的重要性。凝聚态物理较早的重大突破是半导体的发现及应用,它对人们生活和工作产生的影响只需看一下我们日常所用的电脑中应用众多的半导体元件就能明白一切。凝聚态物理近年来有两个热门方向,一个是“超导”,另一个是“纳米”,媒体上关于它们已经有很多的介绍。除此之外的其它研究领域诸如软物质、准晶体、磁学等等很可能酝酿着下一个重大的突破。可以肯定的是,作为物理学最大的分支方向,凝聚态物理已经逐渐发展为整个物理学的主体和重心,超过半数物理学研究者在这个领域辛勤地工作着。

在 21 世纪之初,作为社会发展以及人类文明进步的重要科学技术基础,凝聚态物理主要有以下亟待解决和引起人们广泛兴趣的热点方向。

- (1) 极细微尺度物质及相关技术的研究。
- (2) 新型功能材料的发展及其应用的物理基础研究。

(3) 极端条件下的凝聚态物理学研究。

(4) 表面、界面物理和化学物理学研究。

(5) 交叉学科的凝聚态物质研究。

而上述的几个研究热点又是相互联系、相互渗透的。由此又产生了很多上述热点方向的交叉分支学科。

在丰富广博的磁学领域,有一门新兴的分支学科——磁电子学(magnetoelectronics),或者称作自旋电子学(spinelectronics)。它是上述第(2)和第(3)个研究热点交叉而形成的。它的重要研究对象是具有强关联电子体系的铜氧化物和锰氧化物等新型功能材料;它的研究手段是极端条件如强场、高压、极低温和超快等。

从20世纪80年代末以来,磁电子学得到了迅速的发展。 ABO_3 钙钛矿型复合氧化物是该分支学科的重要研究对象。一方面, ABO_3 钙钛矿型复合氧化物具有丰富的物理化学性质,如铁磁性、铁电性、热电性、压电性、超导性、热导性、磁致伸缩、荧光、催化活性、庞磁阻效应和变磁相变等,因而它可以作为功能材料,具有重要的应用价值。尤其是八十年代中期高温超导体的出现和九十年代对庞磁阻效应的研究,使钙钛矿型稀土复合氧化物成为引人注目的研究热点。另外该材料中所表现出的近100%的自旋极化率和强的铁磁序及其与电输运特性之间的紧密关联等现象,为该类材料的未来应用开拓了极其诱人的前景。

另一方面,由于在该类材料中电荷-自旋-轨道-晶格自由度之间存在强的相互作用,从而诱发产生绝缘—金属转变、有序化和相分离等一系列新奇现象,同时, ABO_3 钙钛矿型复合氧化物结构简单,容易把各种性质和结构联系起来,因此该类材料又具有重要的基础研究价值,这些新奇现象的研究已成为近年来物理学特别是凝聚态物理研究中十分活跃而又引人注目的前沿领域,给物理学家提出了新的研究课题,将导致与凝聚态物理紧密相关的自旋电

子学、轨道电子学、强关联电子学等全新概念的产生,并向其它学科移植和渗透,成为 21 世纪科学技术特别是凝聚态物理强关联电子系统的主要研究热点之一。

从 20 世纪 80 年代末到现在,经过 20 多年的发展,以钙钛矿复合氧化物为重要研究对象的磁电子学已经建立了基本的理论体系。这些理论在很多方面取得了和实验很好的吻合。但是磁性产生的物理根源目前尚没有完全研究清楚,尤其是在自旋玻璃、团簇玻璃、相分离、电荷有序、变磁相变方面,人们建立了大量的物理模型,从不同的角度给出了不同的解释,但仍有一些现象无法解释清楚^[1]。CMR(colossal magnetic resistance, 庞磁阻效应)已发现很多年,也取得了广泛的应用,但其物理机制至今也没有提出统一的解释。在锰氧化物强关联体系中电荷、晶格、自旋和轨道自由度之间相互耦合,比热、晶格、导电性和磁化率等各种性质相互影响^[2]。弄清上述这些物理量的来源以及它们之间的相互关系是当前凝聚态物理学界的重要目标。

1.2 ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物磁学性质研究现状

磁性的研究是当今比较活跃的研究领域之一^[3,4],现已建立了基本的理论体系。如能带理论、晶体场理论、分子轨道理论、配位场理论等,并建立了很多模型,如双交换模型、超交换模型、渗流模型、马氏体相变模型等,这些理论和模型在很多方面和实验相吻合。但是仍然有很多的实验现象无法给出合理的解释。很多时候,同一种理论或模型可以较好的解释某些实验现象,但同时又和很多别的实验现象相矛盾。迄今为止,仍有很多磁现象产生的物理根源没有完全研究清楚,尤其是 CMR、电荷有序、自旋玻璃和变磁相变方面,人们建立了大量的物理模型,给出了不同的解释,但仍有一些现象人们无法用已有的模型解释清楚^[1],因此有必要在

这几个方面继续深入研究。

早在 20 世纪 50 年代,物理学家就在混价锰氧化物中就发现了磁电阻效应^[3]。1951 年,Zener 提出了 DE(double-exchange, 双交换)模型来定性地解释此类材料中的磁和电性质的变化规律^[5,6]。1955 年,Goodenough^[7,8]提出了 Mn 的 3d 电子和 O 的 2p 电子杂化的半共价键理论,定性地解释了磁有序、晶体结构和导电性之间的关系,并根据该半共价键理论预言了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系不同 x 值所对应的磁结构和相应的晶体结构。很快,Wollan 和 Koehler^[9]利用中子衍射实验详细研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 体系的磁结构和晶体结构,从实验上给出了该体系的磁结构相图,结果显示与 Goodenough 的理论预言是一致的。这就证明了半共价键理论的正确性。同年,Anderson 和 Hasegawa^[10]在把每个锰离子的核自旋看作是经典的自旋,并在巡游电子量子化的基础上,发展了 Zener 的双交换模型。1960 年,de Gennes^[11]在反铁磁的基础上考虑双交换作用,又从理论上进一步发展了双交换理论。在随后的 20 年中,由于实验条件的限制,没有新的实验现象发现,而几乎所有的实验现象都能用以上理论进行解释,正是由于理论上的成功,使得在随后的年代里对锰氧化物的研究进展停滞不前。即没有太多新的实验现象发现,也没有重大的理论创新与突破。

直到 20 世纪 80 年代末,实验手段的开始不断提升,在电子自旋的研究方面不断取得新的突破,使得该领域逐渐发展成为一门新兴的分支学科——自旋电子学(spinelectronics),或者称作磁电子学(magnetoelectronics)。1988 年发现金属 Fe,Cr 交替沉积而形成的多层膜(Fe/Cr)N(N 为周期数)电阻率随磁场增加而下降^[12],这种负磁电阻效应被称为 GMR(giantmagnetoresistance effect,巨磁电阻效应)。对磁性金属超晶格与多层膜的研究表明,与输运电子自旋相关的散射变化引起了磁场下样品的电阻率下降。1992 年在