第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210135

高压下 Fe_3O_4 纳米粉的电输运性质

苏宁宁，武晓倩，高　函，靳晶晶

(中北大学理学院，太原 030051)

摘　要：利用高压 X 射线衍射和高压原位 Hall 效应方法研究了高压下 Fe_3O_4 纳米粉的结构和电输运性质的变化。研究结果表明：在 17.2 GPa 时，Fe_3O_4 纳米粉发生了从反尖晶石相到高压相的结构相变。Fe_3O_4 纳米粉的电阻率随压力的增加而逐渐减小，但在 6.0 GPa 处发生了明显的不连续变化，此不连续变化是由压致半金属到金属的相变导致的。金属化相变前，电阻率减小是由于载流子浓度的快速增大。金属化相变后，载流子浓度增长变缓，直到 11.0 GPa 时趋于饱和。11.0 GPa 之后，由于电子–声子的耦合常量随压力增加而减小，散射减小，此时载流子迁移率的增大成为电阻率减小的主要因素。

关键词：Hall 效应；磁铁矿；电阻率；迁移率
中图分类号：O52　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1952–05
网络出版时间：2021–06–15

Electrical Transport Properties of Fe_3O_4 Nano-powders Under High Pressure

SU Ningning, *WU Xiaoqian*, *GAO Han*, *JIN Jingjing*
(School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The structures and electrical transport properties of Fe_3O_4 nano-powders under high pressure were studied by means of high pressure X-ray diffraction and high pressure *in-situ* Hall effect measurement. The results indicate that Fe_3O_4 nano-powders undergoes a structural phase transition from inverse spinel to high-pressure phase at about 17.2 GPa. The discontinuous changes of the resistivity occurred at 6.0 GPa, which is related to the metallization phase transition of Fe_3O_4 nano-powders. Below 6.0 GPa, the decreasing resistivity is due to the rapid increase of the carrier concentration. Above 6.0 GPa, the carrier concentration increases gently and reaches saturation at 11.0 GPa. Further increasing pressure, the increased carrier mobility is the dominant factor for the decreasing resistivity.

Keywords: Hall effect; magnetite; resistivity; mobility

由于自旋极化率为 100%的半金属材料在磁随机存储器、磁头、自旋阀和磁传感器等自旋器件上具有广泛的应用而备受关注[1–4]。Fe_3O_4 是一种具有高自旋极化率的半金属材料，因其自旋向下的子能带在 Fermi 面上有传导电子而呈金属特性，但自旋向上的子能带呈绝缘体特性[5–6]。常温常压下，Fe_3O_4 具有反尖晶石结构，表现为亚铁磁性(T_c~860 K)[7]。高压研究发现 Fe_3O_4 在 25.0 GPa 发生由反尖晶石结构到单斜结构的结构相变[8]。随后，有研究指出这个高压相是正交结构而非单斜结构[9–10]。

近年来，科学家们利用穆斯堡尔光谱、X 射线磁性圆二向色性以及磁阻等测试手段研究了高压下磁铁矿(Fe_3O_4)的自旋、磁矩以及磁阻效应，发现上述参数在 6.0~15.0 GPa 范围内会发生压致奇异变化，并认为这些参数的奇异变化与磁铁矿的压制电荷转移相关[11–14]。前期，对高压下纳米 Fe_3O_4 粉末的磁阻进行了系统地研究，发现样品在 6.0 GPa 时发生了由正磁阻效应到负磁阻效应的转变，并且提出该磁阻的转变是由于纳米磁铁矿发生的压致半金属到金属的相变所导致的[15]。无论是压力诱导的

收稿日期：2021–02–18。　修订日期：2021–05–25。
基金项目：山西省高等学校科技创新项目(2019L0551 号)；中北大学校科研基金(XJJ201827)。
第一作者：苏宁宁(1983—)，女，博士，讲师。

Received date: 2021–02–18.　**Revised date:** 2021–05–25.
First author: SU Ningning (1983–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: suningning826032@163.com

磁铁矿电荷转移或者是压力导致的金属化相变都会引起电子波函数的变化，进而影响样品的载流子输运性质。因此，研究高压下纳米 Fe_3O_4 的载流子浓度、迁移率等微观电学参量的变化以及宏观电阻率的变化对我们理解纳米 Fe_3O_4 的导电机制以及分析高压下物质内部结构和相互作用至关重要。高压原位 Hall 效应测量是分析高压下物质载流子输运特性的重要手段之一，对于我们了解高压下物质的载流子类型、载流子浓度、迁移率等物理学参量起关键作用。

为了进一步探究高压下纳米磁铁矿的结构相变与载流子输运特性的变化，对纳米 Fe_3O_4 进行了高压 X 射线衍射和高压原位 Hall 效应的测量。

1　实验

采用对称式金刚石对顶砧(DAC)装置进行高压实验，金刚石的砧面直径为 300 μm。样品尺寸为 40~60 nm 的 Fe_3O_4 纳米粉末。

1.1　常压 X 射线衍射

常压 X 射线衍射使用 Rigaku D/MAX-A 型 X 衍射仪，X 射线波长λ = 0.154 05 nm，测试前将 Fe_3O_4 纳米粉填充到玻璃板上的试样架中，并用玻璃板压平实，使试样面与玻璃表面齐平。

1.2　高压 X 射线衍射

高压角散 X 射线衍射(ADXRD)是在 4W2 同步辐射高压站进行的。样品封压垫片为 T301 不锈钢片，预压厚度约 60 μm，样品腔直径约为 100 μm。X 射线波长为λ= 0.061 99 nm，衍射数据利用 FIT2d 软件进行转换[15]，采用 Pt 来标定压力，最高压力达 42.3 GPa。

1.3　高压 Hall 效应测量

Hall 效应测量中为了保证样品处磁场的均匀分布，采用 BeCu 合金的四柱式无磁压机，封压垫片为金属铼片，先预压至厚度约为 35 μm，并在铼片上打一直径约为 120 μm 的孔。为了确保金属垫片与电极间的绝缘性，在预压垫片内添置掺胶的绝缘金刚石粉并再次进行预压，最后在金刚石粉中心打一直径约 80 μm 的样品腔。为了避免杂质对测量的影响，Hall 效应测量中未使用传压介质。

用于 Hall 效应测量的微电路采用 van der Pauw 构型，通过磁控溅射和光刻等步骤直接集成在金刚石砧面上，其集成过程及电极构型见文献[16]。

磁场由 Hall 测量系统配备的电磁铁产生，并通过 2 个直径为 76.0 mm 的磁头导出。利用有聚磁作用的传统钢质垫块作为摇床来保证样品处磁场的均匀分布。Hall 效应的测量装置及过程详见文献[17]。图 1 为 Hall 效应测量的实验装置示意图。

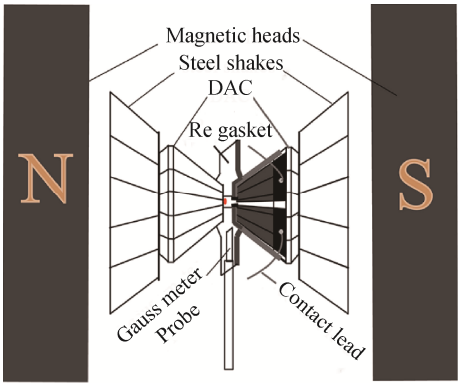


图 1　Hall 效应测量装置

Fig. 1　Hall effect measuring device

2　结果与讨论

2.1　常压结构

由于 Fe_3O_4 是一种混合价铁的氧化物，在存储过程中，Fe^{2+}容易被氧化而生成 Fe_2O_3，从而对实验结果产生不利影响。为了检验样品是否为纯相，对其进行了常压下的 X 射线衍射测量。如图 2 所示。从图 2 可以看出，样品的所有衍射峰都与标准衍射卡片(JCPDS)中的 Fe_3O_4 峰位相对应，无其它杂峰存在，说明样品为纯相 Fe_3O_4 纳米粉。通过 Jade 拟合后确定其常压下的结构为反尖晶石结构。

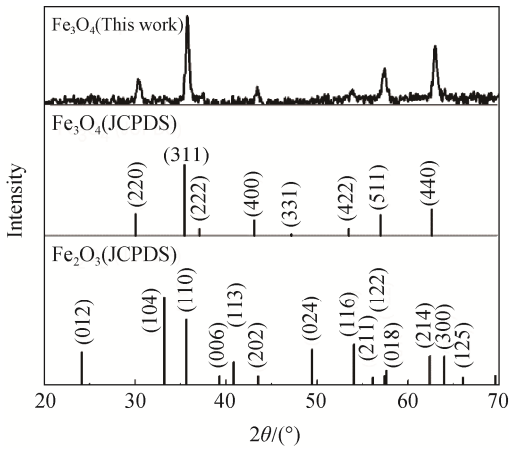


图 2　常压下样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2　XRD patterns of the sample at ambient pressure

2.2　高压下电阻率测量结果

图 3 为样品电阻率随压力的变化曲线。从图 3 可以看出，在整个压力范围内，电阻率始终随压力的增加而减小。但是在约 6.0 GPa 时，电阻率发生

了明显的不连续变化。6.0 GPa 之前，电阻率随压力的增加而快速减小，6.0 GPa 之后，电阻率随压力增加而缓慢减小。由于电阻率不连续变化的压力点与文献报道的发生电荷密度转移[11–12]、磁相变[18–20]以及磁阻反转[15]的压力相接近，因此认为磁铁矿电阻率的不连续变化与上述变化有关。

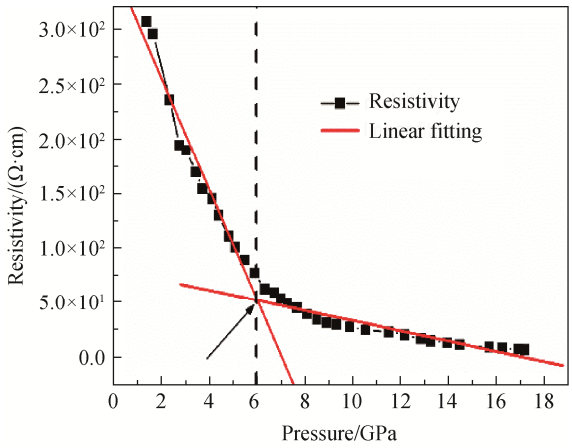


图 3　电阻率随压力的变化曲线

Fig. 3　Pressure dependence of the resistivity

2.3　高压结构相变

通常，物质的结构相变或电子相变会引起电子波函数的变化，从而引起电阻率的突变。为了探究 6.0 GPa 附近样品的结构是否发生变化，对该样品做了高压 X 射线衍射实验。

Fe_3O_4 纳米粉的高压 XRD 谱如图 4 所示。常压下可以观察到样品的 8 个衍射峰，这些衍射峰随着压力的增加向高角度移动，并且峰强随压力增加而减弱。当加压至 17.2 GPa 时，发现(400)衍射峰向低角度方向展宽，这与前面加压使衍射峰向高角度平移的规律相反，因此推测(400)衍射峰的展宽是由于在低角度出现了新的衍射峰(图 4 箭头所示)。继续加压至 21.5 GPa 时，(400)衍射峰消失，16.3°附近的新峰变得清晰可见，而且在 20.0°附近又有一新的衍射峰出现(图 4 箭头所示)。继续加压，两新峰的峰强随压力增加而变强。新峰的出现表明晶体结构开始发生变化。因此，确定 Fe_3O_4 纳米粉在约 17.2 GPa 发生了由反尖晶石到高压相的结构相变。该相变压力比前人报道[7–9]的 Fe_3O_4 体材料的相变压力(约 25.0 GPa)提前，这是由于样品的尺寸效应造成的。纳米材料具有的高表面能会增强样品的体弹模量，诱导样品的体积膨胀以及 Poisson's 比和剪切模量的软化，从而导致相变压力降低[21]。

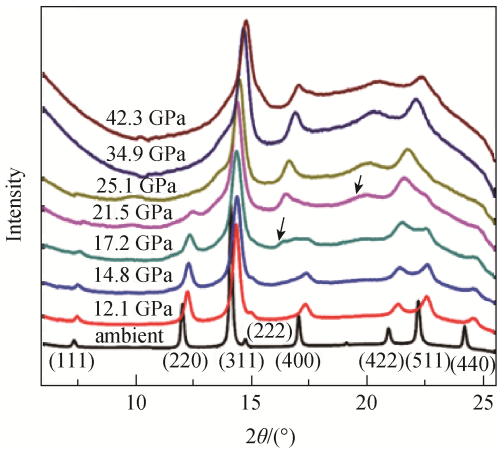
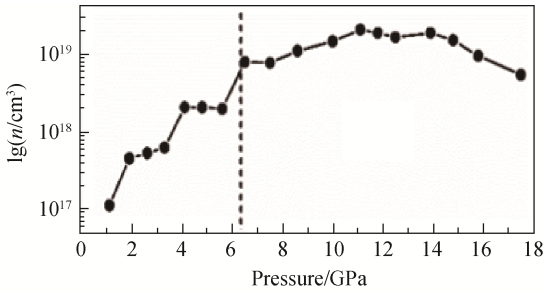


图 4　高压下的 X 射线衍射谱

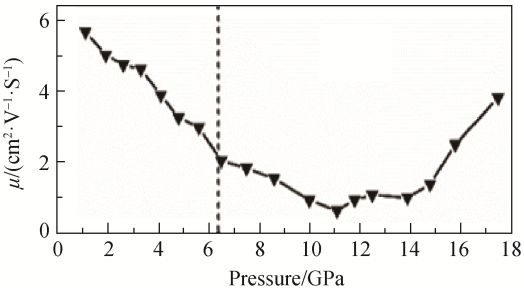
Fig. 4　XRD patterns of Fe_3O_4 nano-powder under high pressure

2.4　高压 Hall 效应测量结果

由高压 XRD 实验结果可知，Fe_3O_4 纳米粉在 17.2 GPa 之前并未发生结构相变，因此图 3 中电阻率在 6.0 GPa 附近的不连续变化与晶体的结构相变无关。为了探究引起此电阻率异常变化的原因，测量了高压下磁铁矿的 Hall 效应，测量结果如图 5 所示，由图 5a 可以看出，在 0~11.0 GPa 范围内，Fe_3O_4 纳米粉的载流子浓度随压力的增加而增大，只是其随压力的变化率在约 6.0 GPa 发生了改变。在 6.0 GPa 之前，载流子浓度增大的速率较快，而在 6.0 GPa 之后，载流子浓度增加变缓。在 11.0~14.0 GPa 范围内载流子浓度基本不变。当压力大于 14.0 GPa 时，



(a) Carrier concentration



(b) Mobility

图 5　载流子浓度和迁移率随压力的变化

Fig. 5　Pressure dependence of the carrier concentration and the mobility

载流子浓度又随压力增加而缓慢降低。由图 5b 可以看出：在 0~11.0 GPa 迁移率随着压力的增加而减小；而在 11.0 GPa 之后，迁移率随着压力的增加而增加。

由于电导率由载流子浓度和迁移率共同决定，因此，由图 5 可以看出，在 0~6.0 GPa 范围内，Fe_3O_4 纳米粉电阻率的减小是由载流子浓度增加引起的。此结果也间接验证了 Friak 等[22]的理论预测，该预测基于第一性原理计算提出，随着压力的增加，Fe_3O_4 中呈半导体特性的自旋向上子带的带隙会逐渐减小，而带隙减小意味着更多的载流子可以进入导带参与导电，导致载流子浓度随压力的增加而增大。当压力大于 6.0 GPa 时，电阻率随压力增加而缓慢减小，这与 Fe_3O_4 纳米粉发生了由半金属到金属的相变相关。该结论得到了理论[22]和实验[23]的支持。Friak 等[22]过广义梯度近似法得出，当体积压缩超过 0.91 V_0(V_0 为平衡体积)时，Fermi 能级最终落入价带顶，导致磁铁矿发生半金属到金属的相变。Todo 等[23]的电阻率随温度变化的实验表明当压力超过 8.0 GPa 时，Fe_3O_4 呈现金属导电性。正如纳米材料的尺寸效应可以导致结构相变压力提前一样，此金属化相变压力与本研究电阻率不连续变化的压力之间的差异也可归咎于纳米材料的尺寸效应。6.0 GPa 之后，由于 Fe_3O_4 纳米粉金属相变的发生导致载流子浓度随压力的增加缓慢增大，直到 11.0 GPa 时，载流子浓度趋于饱和。此后，随着压力的增大，电子–声子的耦合常量减小，散射减小[24–25]，从而引起载流子迁移率的提高，即载流子迁移率的提高成为 11.0 GPa 后 Fe_3O_4 纳米粉的电阻率随压力增加而减小的原因。

综上所述，在 0~17.2 GPa 的压力范围内，Fe_3O_4 纳米粉的电阻率在 6.0 GPa 之前随压力增加快速减小，而 6.0 GPa 之后电阻率减小变缓，电阻率随压力的变化率在 6.0 GPa 发生改变，这与 Fe_3O_4 纳米粉发生了从半金属到金属的相变相关。金属化相变前载流子浓度随压力增加而快速增大，这导致了电阻率的快速减小。金属化相变后，载流子浓度随压力的增加而缓慢增大，直到 11.0 GPa 时，载流子趋于饱和。此后，电阻率随压力的增加而减小主要是由载流子迁移率增大所导致的。

3　结论

对 Fe_3O_4 纳米粉末进行了高压 X 射线衍射和高压原位 Hall 效应测量，探测到了压力作用下 Fe_3O_4 纳米粉的结构相变以及电阻率的不连续变化，并获得了载流子输运行为对电阻率的影响。高压 X 射线衍射结果显示，Fe_3O_4 纳米粉在约 17.2 GPa 发生了从反尖晶石到高压相的结构相变。电阻率在 6.0 GPa 发生不连续变化，这与 Fe_3O_4 纳米粉发生的从半金属到金属的相变相关。6.0 GPa 之前电阻率随压力增加而快速减小，这是由于载流子浓度随压力增加而快速增大引起的。6.0~11.0 GPa 电阻率随压力增加减小变缓，这是由于金属化相变的发生导致载流子浓度增加变缓引起的。11.0 GPa 之后，载流子迁移率增大成为电阻率随压力减小的主要原因。

参考文献:

[1] MORITOMO Y, YAMAMOTO R, NAKAMURA A. Electronic structure of half-metallic CrO_2 as investigated by optical spectroscopy [J]. Phys Rev B, 2000, 61(8): R5062–5065.

[2] SENEOR P, FERT A, MAURICE J L, et al. Large magnetoresistance in tunnel junctions with an iron oxide electrode [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(26): 4017–4019.

[3] TERESA J M D, BARTHELEMY A, FERT A, et al. Inverse tunnel magneto resistance in $Co/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82(21): 4288–4291.

[4] 唐晓莉, 荆玉兰, 张怀武, 等. 大自旋极化率半金属 Fe_3O_4 薄膜制备及其磁性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(11): 1895–1898.
TANG Xiaoli, JING Yulan, ZHANG Huaiwu, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(11): 1895–1898.

[5] YANASE A, HAMADA N. Electronic structure in high temperature phase of Fe_3O_4 [J]. J Phys Soc Jpn, 1999, 68(5): 1607–1613.

[6] HONG J P, LEE S B, JUNG Y W, et al. Room temperature formation of half-metallic Fe_3O_4 thin films for the application of spintronic devices [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(8): 1590–1592.

[7] PIEKARZ P, PARLINSKI K, OLES A M. Mechanism of the Verwey Transition in Magnetite [J]. Phys Rev Lett, 2006, 97(15): 156402.

[8] MAO H K, TAKAHASHI T, BASSETT W A, et al. Isothermal compression of magnetite to 320 Kbar and pressure-induced phase transformation [J]. J Geophys Res, 1974, 79(8): 1165–1170.

[9] FEI Y W, DANIEL J, MAO H K, et al. In situ structure determination of the high-pressure phase of Fe_3O_4 [J]. Am Mineral, 1999, 84(1/2): 203–206.

[10] HAAVIK C, STOLEN S, FJELLVAG H, et al. Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure [J]. Am Mineral, 2000, 85(3/4): 514–523.

[11] PASTERNAK M P, XU W M, ROZENBERG G K, et al. Pressure-induced coordination crossover in magnetite; the breakdown of the Verwey-Mott localization hypothesis [J]. J Magn Mater, 2003, 265(2): L107–L112.

[12] PASTERNAK M P, XU W M, ROZENBERG G K, et al. Pressure-induced coordination crossover in magnetite, a high pressure Mossbauer study [J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65(8/9): 1531–1535.

[13] ROZENBERG G K, AMIEL Y, XU W M, et al. Structural characterization of temperature- and pressure-induced inverse to normal spinel transformation in magnetite [J]. Phys Rev B, 2007, 75: 020102.

[14] OVSYANNIKOV S V, SHCHENNIKOV V V, TODO S, et al. A new

crossover in Fe_3O_4 magnetite under pressure near 6 GPa: modification to ‘idea’ inverse cubic spinel? [J]. J Phys: Condens Matter, 2008, 20(17): 172201.

[15] SU N N, HAN Y H, MA Y Z, et al. Pressure-induced magnetoresistivty reversal in magnetite [J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(21): 211902.

[16] GAO C X, HAN Y H, MA Y Z, et al. Accurate measurements of high pressure resistivity in a diamond anvil cell [J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76(8): 483.

[17] HU T J, CUI X Y, GAO Y, et al. In situ Hall effect measurement on diamond anvil cell under high pressure [J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81: 115101

[18] DING Y, HASKEL D, OVCHINNIKOV S G, et al. Novel pressure-induced magnetic transition in magnetite (Fe_3O_4) [J]. Phys Rev Lett, 2008, 100(4): 045508.

[19] SUBIAS G, CUARTERO V, GARCIA J, et al. Pressure-induced magnetic transition in Fe_3O_4 and $CoFe_2O_4$ spinels [J]. J Phys: Conf Ser, 2009, 190(1): 012089.

[20] BAUDELET F, PASCARELLI S, MATHON O, et al. Absence of abrupt pressure-induced magnetic transition in magnetite [J]. Phys Rev B, 2020, 82(14): 557–557.

[21] JIANG J Z, STAUN J, OLESEN l, et al. Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ-Fe_2O_3 nanocrystals[J]. Europhys Lett., 1998. 44(5): 620–626.

[22] FRIAK M, SCHINDLMAYR A, SCHEFFLER M. Ab initio study of the half- mental to metal transition in strained magnetite [J]. New J Phys, 2007, 9(5): 1–16.

[23] TODO S, TAKESHITA N, KANEHARA T, et al. Metallization of magnetite Fe_3O_4 under high pressure [J]. J Appl Phys, 2001, 89(11): 7347–7349.

[24] JAMMALAMADAKA S N, MOHAPATRA N, DAS S D, et al. Enhancement of positive magnetoresistance following a magnetic-field-induced ferromagnetic transition in the intermetallic compound Tb_5Si_3 [J]. Phys Rec B, 2009, 79: 060403(R).

[25] BERGMANN G. Magnetoresistance of amorphous ferromagnetic metals [J]. Phys Rev B, 1977, 15(3): 1514–1518.