文章编号:1000-5773(2012)06-0661-04

Fe_3O_4/β-CD 的高压电学性质研究*

张东梅[1,2],肖宏宇[1],张永胜[1],韩永昊[2],高春晓[2]

(1.洛阳理工学院数理部,河南洛阳 471023;
2.吉林大学超硬材料国家重点实验室,吉林长春 130012)

摘要:高压下的电学性质测量是获得材料物理性质的有效手段。利用集成在金刚石对顶砧上的薄膜微电路,测量了高压下 Fe_3O_4/β-CD(β-糊精)的电导率,并分析了电导率随压力的变化关系。在 0～39.9 GPa 范围内,Fe_3O_4/β-CD 的电导率随压力的增加而逐渐增大,并呈半导体的特征;而在 17.0 GPa 处其电导率发生突变,表明样品发生了高压相变。在卸压过程中,电导率随压力的变化呈线性关系,并且卸压后样品的电导率不能回到最初的状态,推测这是一个不可逆的高压结构相变。

关键词:高压;Fe_3O_4/β-CD;电导率
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

Fe_3O_4 是人们最早发现的磁性材料,不仅是地心非常重要的组成部分,还是一种新型功能自旋材料,因其百分之百的自旋极化率而备受关注,同时它还具有负的磁电阻效应,因此有望应用到自旋电子器件中[1-3]。然而在有氧环境下,Fe_3O_4 容易被氧化成 Fe_2O_3,会导致磁性能的大幅下降,极大地限制了 Fe_3O_4 磁性的应用。目前,对磁性粒子进行表面修饰是保持其良好磁性能的重要方法,即在其表面包覆上一层聚合物,可以有效地防止粒子的团聚和氧化。同时,参与包覆的聚合物层修带的一些基团往往可赋予粒子新的特性和功能。β-糊精(简称β-CD)是一种新型的药物包合材料,由 7 个葡萄糖分子以 α-1,4 糖苷键连接而成的环状低聚糖,其非极性的疏水空腔可以与分子间尺寸相匹配的许多疏水性客体分子或某些客体分子的疏水性基团,形成稳定的超分子包结化合物[4]。β-CD 具有很好的化学稳定性和生物稳定性,其特殊的包络或包接能力,使之具有很好的保护性能,可以改变其它物质的物理化学性质,如溶解性、吸湿性、风味、色泽等,而且还具有良好的乳化性和分散性。

近年来,不断有研究人员利用环糊精与 Fe_3O_4 磁性粒子相结合、形成一种高分子微球,开发出新型的复合磁性功能材料。这种高分子微球的优点是,颗粒的磁性可以对外加磁场感知和响应,而且颗粒外层的环糊精功能性基团拥有对特定分子的包合和承载作用。由于它具有磁性和表面可修饰性,因此在靶向药物[7]、固定化酶[8]、细胞分离[9]等方面有广泛的应用。关于 Fe_3O_4 的电学性质的研究已经持续了几十年的时间[8-10],一直是科研工作者研究的重点之一,但高压下这种新型的高分子微球 Fe_3O_4/β-CD 的电学性质还鲜见报道。基于以上问题,我们利用集成在金刚石对顶砧上的薄膜微电极,对样品 Fe_3O_4/β-CD 在高压下的直流电学性质进行了测量。

* **收稿日期**:2011-06-07;**修回日期**:2011-07-09
基金项目:国家自然科学基金(11074094,91014004,60876014);河南省自然科学基金(092300410131,092300410156,2010B140009)
作者简介:张东梅(1978—),女,博士,主要从事高压电学的研究. E-mail:zhangdongmeil998@yahoo.com.cn
通讯作者:高春晓(1959—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高压电学、高压磁学、薄膜等研究. E-mail:cxgao599@yahoo.com.cn

2 实验方法

电极制备的整个过程如图 1 所示。制备步骤为:(1) 先在金刚石(砧面直径是 400 μm)上镀一层 Al_2O_3 膜作为绝热层(图 1(a)),它可以很好地对样品进行绝热,克服了以前的困难,有效地防止了热量的散失;(2) 在 Al_2O_3 膜上再镀一层钼膜(图 1(b));(3) 用光刻技术刻出 4 个相互不连通的部分,电极之间的距离为50 μm(图 1(c)),其原理是基于范德堡方法,电极宽度可以通过改变模板进行调节;(4) 在上面镀一层氧化铝膜(图 1(d)),这层膜主要是在高压下保护钼电极不被损坏和起到绝缘的作用;(5) 在镀好的氧化铝膜上光刻出一个小窗口,适当地露出 4 个小电极,氧化铝窗口大小为 110 μm(图 1(e))。整个准备过程简单快捷,而且可以重复操作,对金刚石没有损伤。侧面 4 个末端 1、2、3、4 为暴露出来的钼膜,用于外接导线并作为测量端口;5 是测量电极;6 是氧化铝层。

在电导率测量过程中,在 1、2 两端通过电流 I_1,记录 3、4 端电压值为 V_1,然后在 1、4 间通电流 I_2,记录 2、3 端电压值为 V_2。在测量电压的同时测量出当时的样品厚度 L,样品的电阻率可以由范德堡方程得到

$$\exp(-\pi L R_1 \sigma) + \exp(-\pi L R_2 \sigma) = 1 \tag{1}$$

式中:$R_1 = V_1/I_1$,$R_2 = V_2/I_2$,σ 是样品的电导率,L 为样品的厚度。范德堡法测电阻的误差主要来源于样品的形状和厚度。而本实验利用光刻技术把电极形状做得十分规则,与样品有很好的接触,而样品厚度又得到了精确测量,充分地满足了范德堡法电学测量所需要的条件。图 2 是样品组装的剖面图。实验中采用的样品是以环氧氯丙烷为交联剂,使 β-环糊精包裹在 Fe_3O_4 表面上,制得磁性 β-环糊精聚合物微球(Fe_3O_4/β-CD)。由于高压下进行电学性质测量的特殊性,即样品直接与薄膜电极相接触,为避免引入其它介质对样品电学性质的测量产生影响,所以在实验中采取在非静水压条件下进行电学测量。

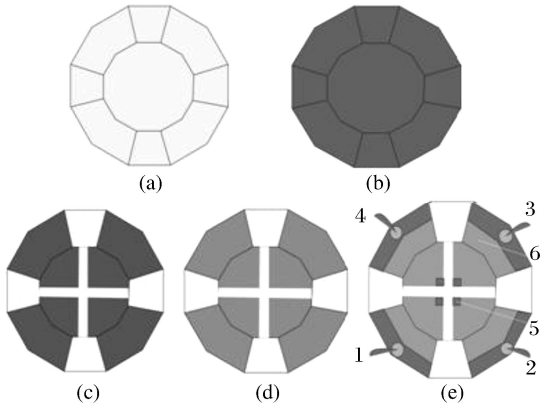


图 1 金刚石砧面上电极的制备过程和最终的电极形貌

Fig. 1 Manufacturing process and configuration of a microcircuit on a diamond anvil

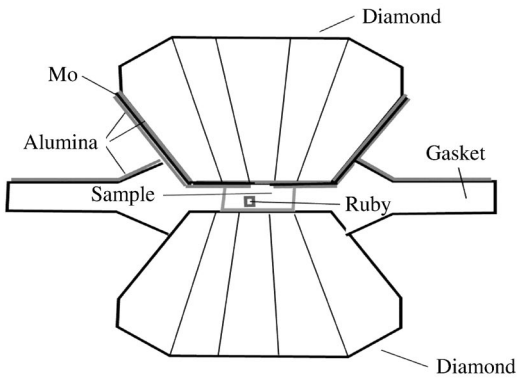


图 2 样品组装的剖面图

Fig. 2 Diagram of a microcircuit in a diamond anvil cell at working

3 结果和讨论

利用在 DAC 上集成的微电路,在高压下原位测量了 Fe_3O_4/β-CD 样品的电导率,实验结果如图 3 所示。随着压力的增加,电导率逐渐增大,到 17.0 GPa 时,其值为 0.819 S/cm,较常压电导率上升了 2 个数量级,在这个压力点附近,样品的电导率发生了突变,之后电导率随着压力的增加开始缓慢增加。电子的传输对晶格的变化很敏感,在有外部压力的作用时,物质的结构会发生改变,从而引起载流子输运性质发生相应的变化。通过测量样品电阻随压力的变化关系,可以探测到样品中潜在的相变(电子相变和结构相变)。Mao[11] 等对纯的 Fe_3O_4 样品进行了高压研究,验证了大约在 25 GPa 时转变成一个单斜的高压相。实验中测量的是包裹后的 Fe_3O_4,在非静水压的条件下,观察到在 17.0 GPa 出现电导率

随压力变化的拐点，这个现象是由 Fe_3O_4/β-CD 的结构相变而引起的，当然进一步的验证还需要高压 X 射线衍射实验。

半导体物质导电的主要原因是，由于压力的作用使电子云交叠，载流子浓度升高，电导率增加。在固定温度下，电导率和压力的关系为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2K_B T) \qquad (2)$$

式中：σ 是电导率，σ_0 是常数，E_g 是带系宽度，K_B 是玻尔兹曼常数，T 是温度。在这里假设带隙大小的变化仅仅与压力有关，得到 $d(E_g)/dp$ 与 $d(\ln\sigma)/dp$ 成正比，令 $d(\ln\sigma)/dp = C$，因此从电导率变化的斜率上，可以反映出样品在相变前后带隙宽度的变化。在图 3 中，对升压和卸压的 3 个不同区域进行了标注，即升压过程中为曲线 1 和曲线 2，卸压过程为曲线 3，并对实验数据进行拟合，用 C_1、C_2、C_3 表示 3 个不同区域 $\ln\sigma$ 随压力变化的斜率大小。拟合结果为：$C_1 = 0.39805$，$C_2 = 0.18572$，卸压过程中 $C_3 = 0.08556$，因此压力达到 17.0 GPa 之后，带隙变化率发生明显改变，即相转变之后，带隙随压力的变化率降低了近一半。Fe_3O_4/β-CD 在相变之前电导率随压力的变化很大，说明此时 Fe_3O_4/β-CD 具有较宽的禁带宽度；而在相变之后，电导率上升的趋势非常平缓，说明此时高压相的禁带宽度比较窄。

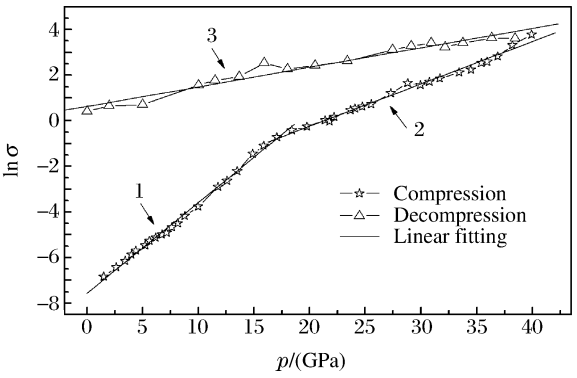


图 3　在常温下 Fe_3O_4/β-CD 的电导率与压力关系

Fig. 3　Electrical conductivity of Fe_3O_4/β-CD as a function of pressure at room temperature

在卸压过程中，电导率的变化情况与加压过程完全不一样，没有发现电导率的突变，而且卸压后的电导率比最初的值上升了近 3 个数量级。对于这个现象，我们认为这个高压相变是不可逆的；其次，卸压后电导率较最初状态的增加的原因是：电导率随压力的增加而不断的增加，同时在升压过程中，由于压力的作用，在能带中出现许多缺陷能级，这种能级状态有利于载流子的传导，使带隙中的载流子浓度增加，这也是电导率随压力增加的一个原因。但是在卸压过程中，这种载流子的传输状态不能恢复到升压过程，应该与高压相变后其晶体结构不能恢复到加压之前有关，所以实验结果显示，卸压后的电导率明显高于最初状态。另外，本实验确定了 Fe_3O_4/β-CD 的电学性质仍然属于半导体的特征范围。

4　总　结

介绍了 Fe_3O_4/β-CD 样品在高压下的电导率测量。根据电导率随压力的变化关系以及电导率突变与结构转变之间的对应，从实验上确定了样品的相转变压力是 17.0 GPa。并计算了带隙随压力的变化趋势，相转变发生后，带隙减小。经 β-CD 包裹后 Fe_3O_4 的电导率明显低于纯 Fe_3O_4 的电导率，进一步说明，β-CD 的加入大大提高了样品的电阻率，降低了磁铁矿的相转变压力。

References：

[1] Hong J P, Lee S B, Jung Y W. 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.

[2] Woochul K, Kawaguchi K, Koshizaki N, et al. Fabrication and magnetoresistance of tunnel junctions Using Half-Metallic Fe_3O_4[J]. J Appl Phys, 2003, 93(10): 8032-8034.

[3] Takahashi H, Soeya S, Hayakawa J, et al. Fabrication and magnetoresistive effect of current perpendicular to plane devices using half-metallic Fe_3O_4 thin films on metallic films [J]. J Appl Phys, 2003, 93(10): 8029-8031.

[4] Sompornpisu P, Deechalao N, Vongsvivut J. An inclusion complex of β-cydodextrin-L-phenylala-nine: HNMR and decular decking studies [J]. Scinence Asia, 2002, 28: 263-270.

[5] Ghassabian S, Ehtezazi T, Forutan S M, et al. Dexamethasone-loaded magetic albumin microspheres: Preparation

and in vitro release [J]. Int J Pharm, 1996, 130(1): 49-55.

[6] Akgöla S, Kacarb Y, Denizli A. Hydrolysis of sucrose by invertase immobilized onto novel magnetic polyvinylalcohol microspheres [J]. Food Chem, 2001, 74(3): 281-288.

[7] Chatterjee J, Haik Y, Chen C J. Modification and charaterization of polystyrene-based magneticmicrospheres and comparision with albumin-based magnetic microspheres [J]. J Magn Magn Mater, 2001, 225: 21-29.

[8] Dubrovinsky L S, Dubrovinskaia N A, McCammon C. The structure of the metallic high-pressure Fe_3O_4 polymorph: Experimental and theoretical study [J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15(45): 7697-7706.

[9] Xu W M, Machavariani G Y, Rozenberg G K, et al. Mössbauer and resistivity studies of the magnetic and electronic properties of the high-pressure phase of Fe_3O_4 [J]. Phys Rev B, 2004, 70(17): 174106.

[10] Todoa 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.

[11] Mao H K, Takahashi T, Basset 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.

Electrical Property of Fe_3O_4/β-CD under High Pressure

ZHANG Dong-Mei[1,2], XIAO Hong-Yu[1], ZHANG Yong-Sheng[1],
HAN Yong-Hao[2], GAO Chun-Xiao[2]

(1. *Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang* 471023, *China*;
2. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)

Abstract: Electrical measurement under high pressure is an effective means to obtain physical property of materials. Using a microcircuit fabricated on a diamond anvil cell (DAC), we carried out the *in-situ* conductivity measurement on Fe_3O_4/β-CD at pressures. The electrical conductivity of the sample increases with pressure increasing to 39.9 GPa, experimental results indicate that Fe_3O_4/β-CD presents the transport behavior of a semiconductor. The abnormal conductivity changes at about 17.0 GPa is caused by the structural phase transition to high-pressure phase. The electrical conductivity indicates linear relation with pressure and can not return to original state, when the pressure comes back to ambient. As a result, we speculate high-pressure phase transition is not reversible.

Key words: high pressure; Fe_3O_4/β-CD; electrical conductivity