

## 特邀综述

Verwey 相变处  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结构、磁性和电输运特性\*

刘祥 米文博†

(天津大学理学院应用物理学系, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300354)

(2019 年 11 月 19 日收到; 2019 年 12 月 17 日收到修改稿)

作为典型的金属-绝缘体转变,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变蕴涵的丰富物理现象与微观机制, 因而受到了人们的广泛关注. 在 Verwey 相变处,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构、电子结构以及磁各向异性等均发生转变, 但其磁基态并未发生改变. 与其他强关联体系相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变不需要考虑磁交换耦合作用的变化, 有利于揭示强关联体系中金属-绝缘体转变的物理本质. 本文从晶体结构、电荷有序、电输运特性、磁性和铁电特性等方面简要地介绍了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变的研究历史和现状.

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Verwey 相变, 电荷有序, 磁各向异性

**PACS:** 05.70.Fh, 64.60.-i, 71.30.+h, 73.43.Qt

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191763

## 1 引言

1939 年, Verwey<sup>[1]</sup> 在测量  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电阻率随温度的变化关系时发现, 当样品中 Fe:O 原子比接近 3:4 时, 样品的电阻率在 120 K ( $T_V$ ) 附近出现增大, 如图 1 所示. 由于只有位于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中氧八面体体心的 Fe 离子参与输运, Verwey 认为升高的电阻率来源于该 Fe 离子的电荷有序<sup>[1]</sup>, 因此后人将这一现象称之为 Verwey 相变. 此后, 作为认识最早的电荷有序引起的金属-绝缘体转变,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变受到了人们的广泛关注. 早在 1913 年, Renger<sup>[2]</sup> 在其博士论文中关于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  初始磁导率随温度的变化关系的研究中, 在 130 K 附近观察到尖峰, 就已暗示了相变的存在. 1926 年, Park 和 Kelly<sup>[3]</sup> 发现在 114 K 附近  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的比热也出现尖峰, 之后这一现象也被 Millar<sup>[4]</sup>, Okamura<sup>[5]</sup> 以及 Ellefson 和 Taylor<sup>[6]</sup> 相继报道. 1929 年, Weiss 和 Forrer<sup>[7]</sup> 发现当温度降低至 120 K 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁化强度出现降低, 磁化强度

的变化量随着外加磁场的增大而减小, 但在 120 K 附近其饱和磁化强度未发生变化, 为  $4.07 \mu_B/\text{f.u.}$ . 基于 Bragg 等<sup>[8,9]</sup> 和 Claassen<sup>[10]</sup> 对尖晶石结构以及 Néel<sup>[11]</sup> 关于铁氧体的亚铁磁性的研究结果, 确定了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的磁基态. 1947 年, Verwey

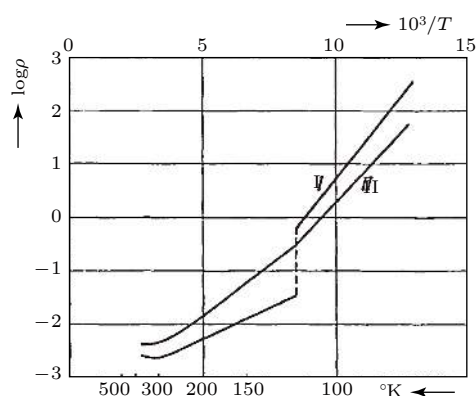


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电阻率随温度的变化关系. 样品 I 中  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.025$ , 样品 II 中  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.08$ <sup>[1]</sup>

Fig. 1. Temperature-dependent resistivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sample I with  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.025$  and sample II with  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1.08$ <sup>[1]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: U1632152) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: miwenbo@tju.edu.cn



刘祥, 男, 1992年8月生, 天津人. 2015年7月毕业于天津大学理学院应用物理学系, 获理学学士学位; 2015年9月至今, 天津大学理学院材料物理与化学专业, 攻读博士学位. 主要从事  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的结构、磁性和电输运特性方面的研究工作, 已在 *Physical Review B*, *Applied Physics Letters* 等期刊上发表学术论文



米文博, 男, 1978年11月生, 辽宁人. 天津大学理学院应用物理学系, 教授, 博士生导师. 1997年9月-2006年3月, 在天津大学理学院应用物理学系学习, 分别获得学士、硕士和博士学位; 2006年3月至今, 天津大学理学院应用物理学系任教; 2008年7月-9月, 香港

科技大学物理系访问学者; 2010年5月-2011年5月, 阿卜杜拉国王科技大学太阳能和可再生能源中心博士后; 2014年4月-6月, 阿卜杜拉国王科技大学物理系访问学者. 主要从事自旋电子学物理、材料与器件方面的研究工作, 已发表学术论文200余篇, 出版教材/专著4部

等<sup>[12,13]</sup>进一步确定了尖晶石结构中的离子排布和电输运机制. 尽管自1913年至1947年这一时期内, 人们研究的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  大多为天然  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶, 样品中存在杂质及结构缺陷, 但这些研究结果为人们认识  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变奠定了基础. 迄今为止, Verwey 对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的这一相变的认识也与目前关于 Verwey 相变的观点并不矛盾.

随着研究的不断深入, 天然  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶中杂质和缺陷的作用不能被忽略, 人们开始对合成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶或多晶样品进行研究, 并更加关注  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的相变过程, 包括相变为一步或多步、一阶或高阶反应动力学, 低温相变后的晶格结构以及电荷有序分布情况. 在早期的比热研究中, 人们对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中存在一个还是多个相变过程存在争议. 因此, 这一问题在二十世纪七、八十年代被广泛地讨论<sup>[14-22]</sup>. 最终, Matsui 等<sup>[21]</sup>证实  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仅在 120 K 附近存在相变, 多个相变的出现是由于样品质量以及退火过程中引入的应力导致的.

Verwey 相变导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构、磁性和电输运特性发生变化. 因此本文将系统综述 Verwey 相变处  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构、电子结构、磁性、电输运特性和铁电性的研究历史、现状、面临的挑战和对未来的展望.

## 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的结构

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的晶格结构

室温下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为立方反尖晶石结构, 空间群为  $Fd\bar{3}m$ , 晶格常数为  $a = 8.394 \text{ \AA}$ <sup>[23]</sup>, 晶体结构如图2所示<sup>[24]</sup>. 在晶胞中, 氧离子为最密堆积结构, 出现64个氧四面体间隙(A位)和32个八面体氧间隙(B位), 其中1/8个A位被  $\text{Fe}^{3+}$  占据, 1/2个B位被数量相等的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  占据.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中, 包含四面体氧间隙的次晶格为A类次晶格, 包含八面体氧间隙的为B类次晶格,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶胞由A, B类次晶格交替堆叠而成.

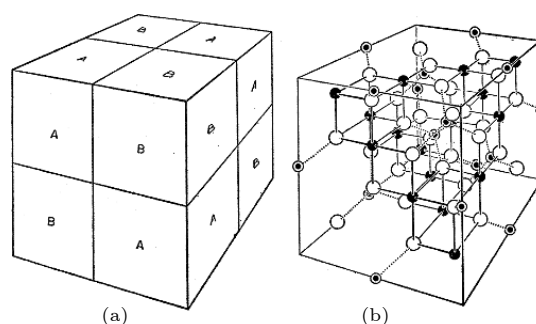


图2 尖晶石晶胞 (a) 次晶格的堆叠方式; (b) 晶体结构<sup>[24]</sup>  
Fig. 2. Spinel unit cell: (a) Stacking pattern of sub-lattices; (b) crystal structure<sup>[24]</sup>.

Verwey 转变温度以下, 立方  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格结构发生畸变, 对称性降低, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内部形成孪晶, 使衍射结果受到影响, 不能获得准确的结构信息, 因此低温  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体结构并不是很清楚<sup>[25,26]</sup>. 磁对称性研究表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁各向异性具有单轴各向异性, 证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构具有四方对称性或其他单轴对称性<sup>[27]</sup>. 在 4.2 K,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沿  $b$  轴方向的电极化随磁场方向的不对称部分可以通过改变加场冷却过程中磁场的方向实现反转, 表明在低温下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶胞为单斜晶系<sup>[28]</sup>. 电子衍射、X射线衍射和中子衍射结果相继证明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构并不具有四方对称性, 而是在立方  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格的基础上发生菱方畸变,  $c$  轴方向晶格常数变为立方相的二倍, 并在  $c$  方向上出现滑移<sup>[29-33]</sup>. 最终, Iizumi 等<sup>[34]</sup>利用三维中子衍射在 10 K 确定  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构, 低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构具有单斜对称性, 空间群为  $Cc$ , 与立方  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比, 低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶格畸变为  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$  的超级

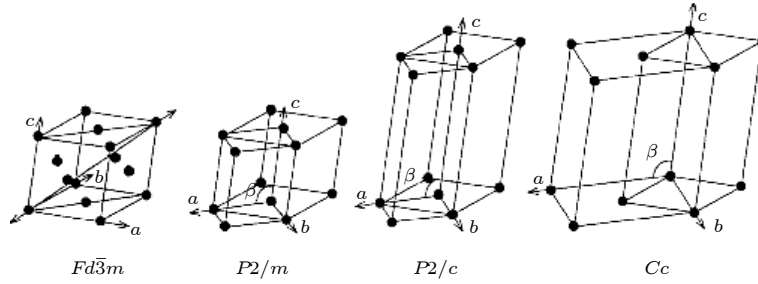


图 3 空间群为  $Fd\bar{3}m$ ,  $P2/m$ ,  $P2/c$  和  $Cc$  的  $Fe_3O_4$  单胞<sup>[35]</sup>

Fig. 3. Relationship between the unit cells referred to the structure with space group  $Fd\bar{3}m$ ,  $P2/m$ ,  $P2/c$  and  $Cc$ <sup>[35]</sup>.

晶胞, 晶格常数分别为  $a = 11.868 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.851 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.752 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.2^\circ$ . 为了便于分析这种复杂的结构, Iizumi 等<sup>[34]</sup>采用正交空间群  $Pmca$  和  $Pmc2_1$  作为近似. 虽然, Iizumi 等<sup>[34]</sup>使用了机械挤压和加场降温的方法降低孪晶密度, 但在处理  $Fe_3O_4$  的衍射结果时, 遇到了多次散射和消光问题. Wright 等<sup>[35]</sup>采用同步辐射 X 射线和脉冲中子源等方法对  $Fe_3O_4$  粉末进行 X 射线衍射和中子衍射研究, 利用精度更高的研究方法证实了 Iizumi 等<sup>[34]</sup>研究结果的正确性, 将  $\beta$  修正为  $90.236^\circ$ . Wright 等<sup>[35]</sup>在  $P2/m$  ( $a/\sqrt{2} \times a/\sqrt{2} \times a$ ) 和  $P2/c$  ( $a/\sqrt{2} \times a/\sqrt{2} \times 2a$ ) 空间群下, 进一步简化了转变温度以下  $Fe_3O_4$  的晶体结构. 图 3 给出了不同空间群下的晶格之间的关系. 随着计算能力的提升和计算材料学的发展, 第一性原理计算在研究和理解  $Fe_3O_4$  的结构畸变和电荷有序等方面发挥了重要作用, Jeng 等<sup>[36]</sup>对  $P2/c$ ,  $Pmca$ ,  $Pmc2_1$  和  $Cc$  空间群下低温相  $Fe_3O_4$  进行了计算, 从能量的角度证明低温相  $Fe_3O_4$  在  $Cc$  空间群下是最稳定的. 2012 年, Senn 等<sup>[23,37]</sup>在 90 K 下利用同步辐射 X 射线衍射研究了接近单畴结构的低温相  $Fe_3O_4$  的晶体结构, 根据得到的晶体结构利用第一性原理计算对低温相  $Fe_3O_4$  的电子结构进行了研究. 在  $T_V$  以下,  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  的电荷有序模式符合 Verwey 在一阶近似中的假设. 然而, Fe—Fe 键长显现出异常缩短<sup>[23,37]</sup>. 在库仑作用下, Fe—Fe 键长具有如下关系:  $Fe^{2+}-Fe^{2+} < Fe^{2+}-Fe^{3+} < Fe^{3+}-Fe^{3+}$ . 研究表明在一些特定的  $Fe_B$  位上,  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  之间的键长比  $Fe^{2+}-Fe^{2+}$  更短. 这种键长异常缩短出现在线性排列的 3 个  $Fe_B$  位组成的单元内, 这与 Anderson<sup>[38]</sup>提出的二聚化模型相悖, Senn 等<sup>[23]</sup>将其命名为三极化子. 三极化子由一个中心处的  $Fe^{2+}$  和两侧的两个  $Fe^{3+}$  组成, 如图 4(a) 所示.  $Fe^{2+}$

中的自旋向下  $t_{2g}$  电子局域在三极化子内. 图 4(b) 给出了低温相  $Fe_3O_4$  单胞中三极化子的分布. 共振多波 X 射线衍射结果表明,  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  之间的电荷差约为  $0.5e$ , 而不是完全电荷有序<sup>[39]</sup>, 符合三极化子机制. 三极化子概念的提出推进了对  $T_V$  以下  $Fe_3O_4$  结构的认识. 2002 年, Wright 等<sup>[35]</sup>就已经发现低温相  $Fe_3O_4$  的 Fe—Fe 键长与 Fe—Fe 二聚模型和库仑模型相悖的现象. 在 Senn 等提出的三极化子的基础之上, 2013 年, de Jong 等<sup>[40]</sup>将飞秒激光器同时间分辨 X 射线衍射方法结合, 通过对相变温度以下的  $Fe_3O_4$  进行局部加热, 研究相变温度附近  $Fe_3O_4$  的结构变化. 结果表明  $Fe_3O_4$  的相变具有两个过程: 在激光照射后最初的 300 fs, 三极化子结构被破坏, 在经过  $1.5 \pm 0.2 \text{ ps}$  之后, 被照射的区域出现金属相和绝缘相分离<sup>[40]</sup>. Mi 等<sup>[41]</sup>对高质量  $Fe_3O_4$  外延薄膜的结构和电荷有序进行了研究.  $Fe_3O_4(001)$  和  $Fe_3O_4(111)$  薄膜的透射电子显微镜 (transition electron microscopy, TEM) 研究结果如图 5 所示. 图 5(c) 中, 室温选区电子衍射的斑点来源于  $Fe_3O_4$  薄膜和 MgO, 由于两种材料晶格匹配, 只能观察到一套斑点. 在 95 K 下, 除由  $Fe_3O_4$  和 MgO 衍射得到的斑点外, 在这些斑点的周围还出现了亮度较暗的周期排列的斑点,

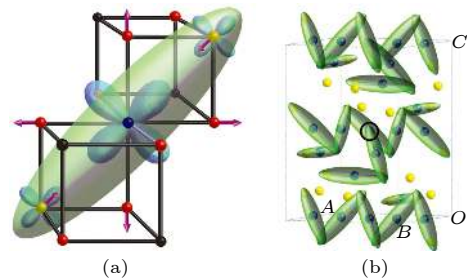


图 4 (a) 三极化子和 (b) 三极化子分布的示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 4. Schematic diagram of (a) trimeron and (b) distribution of trimeron<sup>[23]</sup>.



如图 5(d) 所示. 类似的衍射斑点同样出现在  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  薄膜中, 如图 5(g) 和图 5(h) 所示. 由于衍射斑点较暗, 并非来源于有序的晶体结构, 相比之下样品中核外电子与电子束之间的相互作用较弱, 因此这些斑点仅可能来源于具有长程有序的核外电子结构, 与三极化子模型一致 [41].

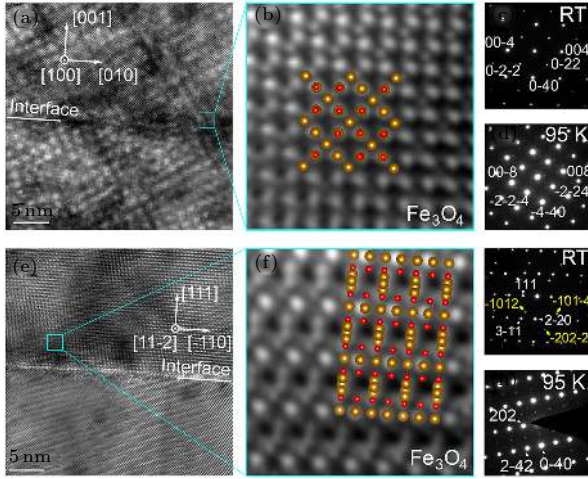


图 5 (a)–(d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜的 TEM 研究结果; (e)–(h)  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  薄膜的 TEM 研究结果. 室温和 95 K 的衍射斑点分别由室温相和低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  米勒指数标注. 图 (g) 中黄字为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  米勒指数. 图 (b) 和图 (f) 棕球和红球分别代表 Fe 和 O 原子 [41,43].

Fig. 5. TEM results of ((a)–(d))  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  and ((e)–(h))  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  films. White Miller index above (below)  $T_V$  are marked with cubic (monoclinic)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Yellow Miller index in Fig. (g) indicates  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Brown and red spheres in Fig. (b) and Fig. (f) represent Fe and O [41,43].

## 2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 中的反相边界

Margulies 等 [42] 利用内转换电子穆斯堡尔谱研究  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁性. 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜具有较大的形状各向异性, 磁矩应沿面内方向分布, 但 Margulies 等 [42] 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁矩在面外方向具有分量. 此外, 在 70 kOe ( $10\text{e} = \frac{10^3}{4\pi} \text{A/m}$ ) 的磁场下, 磁化强度仍未出现饱和的趋势, 与块体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比具有明显的差异 [42]. Margulies 等 [42] 发现磁性的异常与薄膜厚度、基底、热处理、沉积条件和沉积技术无关, 应该是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的固有性质. Margulies 等 [44] 利用透射电子显微镜暗场像模式从 [220] 方向观察  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  取向的薄膜, 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜中存在结构位移边界, 通常这种结构位移边界被称为反相边界 (antiphase boundary, APB). 这种  $\frac{1}{4}a(110)$  结构位移与锂铁氧体和钴铁氧

体薄膜中的结构位移相同 [45].

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶薄膜可以外延生长在  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基底上, 基底的晶格常数分别为 4.212, 3.905 和 4.762 Å. 在这些基底中, O 离子形成了 Fe 离子沉积的框架, 因此在  $\text{MgO}(001)$  和  $\text{STO}(001)$  基底上,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沿 [001] 方向生长, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基底上  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沿 [111] 方向生长.  $\text{MgO}(001)$  和  $\text{STO}(001)$  基底具有面内四重对称性,  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基底具有面内六重对称性,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  在面内仅具有出二重和三重对称性. 因此对于在  $\text{MgO}(001)$  基底上生长的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶胞在面内旋转  $90^\circ$ , 等效于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶胞在面内 (100) 方向移动  $0.5a$ , 形成 (100) 或 (010) 面的 APB.  $\text{MgO}$  顶角和面心处的  $\text{O}^{2-}$  等价, 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格沿面内  $\langle 110 \rangle$  方向移动  $0.25a$  会在 (110) 面或 (-110) 面上形成 APB. 同样, 生长在  $\text{SrO}$  终端  $\text{STO}$  基底上的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜中会形成 (100) 或 (010) 面的 APB, 在  $\text{TiO}_2$  终端  $\text{STO}(001)$  衬底上生长的  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜会形成这两种类型的 APB. 在面外方向,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格发生  $\frac{1}{4}a\langle 101 \rangle$  位移则会在 [101] 或 [011] 面形成 APB [46]. 对于  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基底上的  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  薄膜,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格在面内发生旋转或发生堆垛错位同样会形成 APB.

在 APB 处,  $\text{Fe}_A$  和  $\text{Fe}_B$  离子的排列方式与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单胞不同, 引入了新的磁交换相互作用. APB 处的磁交换相互作用见表 1 [46]. 在 APB 处,  $\text{Fe}_A\text{--Fe}_A$  位之间和  $\text{Fe}_B\text{--Fe}_B$  位之间出现强烈的反铁磁耦合, 降低了样品的饱和磁化强度, 并导致

表 1 外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  薄膜中 APB 处的磁交换相互作用 [46]

Table 1. Magnetic exchange interaction across APBs in the epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  films [46].

交换相互作用	类型和角度	磁性和强度	出现位置
$\text{Fe}_B\text{--O--Fe}_B$	超交换, $180^\circ$	反铁磁, 强	APB处
$\text{Fe}_A\text{--O--Fe}_A$	超交换, 约 $140^\circ$	反铁磁, 强	APB处
$\text{Fe}_B\text{--O--Fe}_A$	超交换, 约 $120^\circ$	反铁磁, 强	块体和APB处
$\text{Fe}_B\text{--O--Fe}_B$	超交换, $90^\circ$	铁磁, 弱	块体和APB处
$\text{Fe}_A\text{--O--Fe}_A$	超交换, 约 $70^\circ$	反铁磁, 弱	APB处
$\text{Fe}_B\text{--Fe}_B$	直接	铁磁, 弱	块体和APB处
$\text{Fe}_A\text{--Fe}_A$	直接	反铁磁, 弱	APB处
$\text{Fe}_B\text{--Fe}_A$	直接	铁磁, 弱	APB处

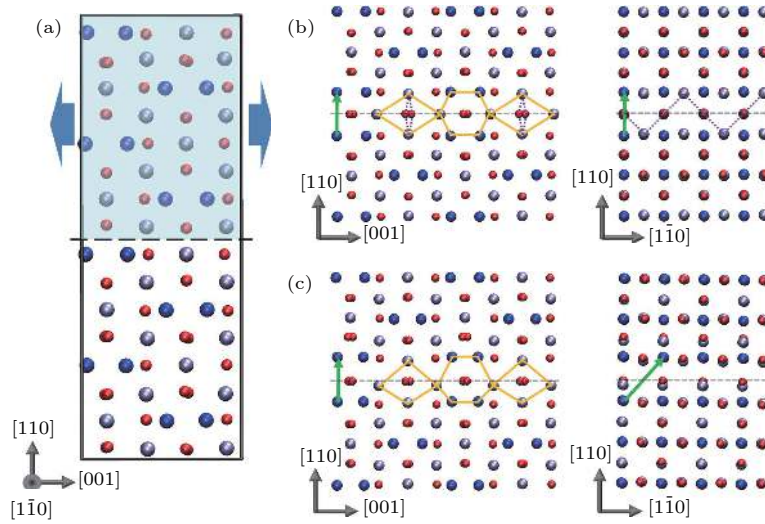


图 6  $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$  面上 APB 的结构 (a) 理想情况下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结构; (b) 第一类 APB(APB-I); (c) 第二类 APB(APB-II). APB 的平移方向由绿色箭头表示, 红球为 O 原子, 蓝球为  $\text{Fe}_A$  离子, 灰球为  $\text{Fe}_B$  离子<sup>[48]</sup>

Fig. 6.  $\{110\}$  APB defects in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : (a) The ideal cubic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure; (b) APB-I; (c) APB-II. The APB crystal translations are indicated by green vectors. Red, blue and gray spheres represent the oxygen atoms, tetrahedral Fe and octahedral Fe atoms<sup>[48]</sup>.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的饱和磁场增大<sup>[47]</sup>.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 APB 降低了样品的长程有序, 抑制了 Verwey 相变的一致性, 不同晶畴内的转变温度由于局部应力不同而产生差异, 因此  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 Verwey 相变出现展宽.

2014 年, McKenna 等<sup>[48]</sup> 采用第一性原理计算研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$  面的 APB 结构以及 APB 处的磁学和电学性质. 分析发现, 两种稳定的 APB 结构, APB-I 为最稳定结构, 形成能较低, 为  $102 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $\text{Fe}_A$ ,  $\text{Fe}_B$  原子的数量和块体结构中的相同且 Fe 离子位置未变化, 如图 6 所示<sup>[48]</sup>. 在 APB-II 中, APB 两侧结构关于 APB 不具有镜面对称性, 因此优化后的原子位移更大, 且具有较高的形成能, 为  $954 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . 为了分析实际情况中存在哪一类 APB, McKenna 等<sup>[48]</sup> 利用透射电子显微镜对退火的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品进行了结构表征, 证明样品中的 APB 为第一种类型. 此前, Celotto 等<sup>[46]</sup> 已经证明对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品进行退火会增加 APB-I 的密度, 由于 APB-I 具有更低的形成能, 因此 McKenna 等<sup>[48]</sup> 只观察到 APB-I. 也正是由于 APB-I 具有较低的形成能, 因此容易在生长过程中或通过热处理形成, 从而影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的性质.

### 2.3 低温相 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的孪晶界

低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有单斜对称性,  $c$  轴的倾斜使结构的各向异性增加. 由于  $c$  轴具有 6 个等价方

向, 因此低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单胞具有 24 个等价取向, 其中 12 种取向方式如图 7 所示<sup>[49]</sup>. 当样品经过零场冷却过程后, 单晶样品转变为多畴结构, 甚至多晶结构. 透射电子显微镜结果观察到三种孪晶界: 1) 孪晶界处单斜  $c$  轴方向发生  $90^\circ$  旋转; 2)  $c$  轴方向关于孪晶界对称, 这种类型的孪晶界主要存在于大单斜畴内的精细结构中; 3) 孪晶绕  $c$  轴在  $ab$  平面内旋转  $90^\circ$ <sup>[50]</sup>. de la Figuera 等<sup>[51]</sup> 利用扫描隧道显微镜在室温及 78 K 测量了单晶  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  样品的表面形貌, 结果表明在 78 K,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面产生屋顶状的起伏, 如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 起伏的夹角约为  $0.346^\circ$ , 周期约为  $0.5 \mu\text{m}$ . 为证明这种起伏不是局部现象, de la Figuera 等<sup>[51]</sup> 利用低能电子显微镜观察了  $8.6 \mu\text{m} \times 8.6 \mu\text{m}$  区域的结构随着温度的变化, 证明在温度低于  $T_V$  时样品表面出现起伏, 当温度逐渐升至  $T_V$  以上时, 这种起伏逐渐由中央向两侧退去. 因此, Figuera 等<sup>[51]</sup> 认为这种起伏是由 Verwey 相变引起的. 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  发生 Verwey 相变后,  $\beta$  角增加了  $0.236^\circ$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  形成了单斜结构 (如图 8(c)), 晶格基矢转变为  $a, b, c$ , 如图 8(c) 所示. 两个单斜晶格结合形成孪晶界, 经计算两表面形成的夹角约为  $0.34 \text{ \AA}$ , 与扫描隧道显微镜的结果一致, 证明表面起伏是由由此导致的, 如图 8(d) 所示.

孪晶界处的磁交换相互作用与立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  不同. 2018 年, Liu 等<sup>[43]</sup> 和 Chen 等<sup>[52]</sup> 先后

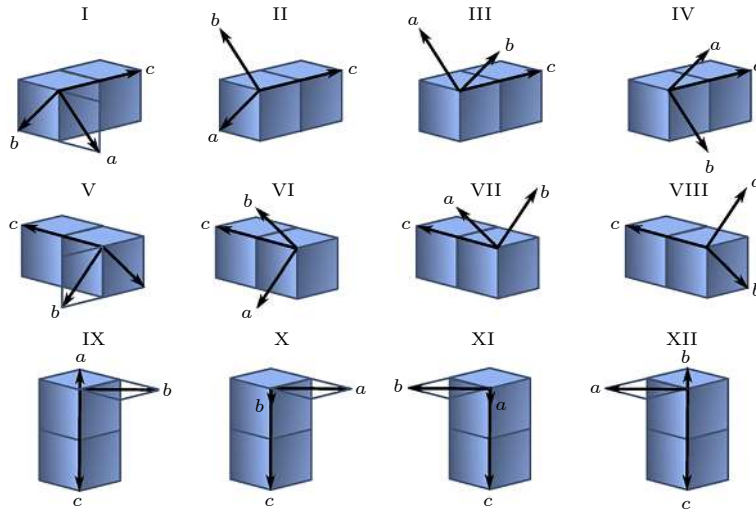


图 7 立方相和单斜相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格的相关性<sup>[49]</sup>

Fig. 7. Symmetrically distinct crystallographic relationships between cubic and monoclinic phases of magnetite<sup>[49]</sup>.

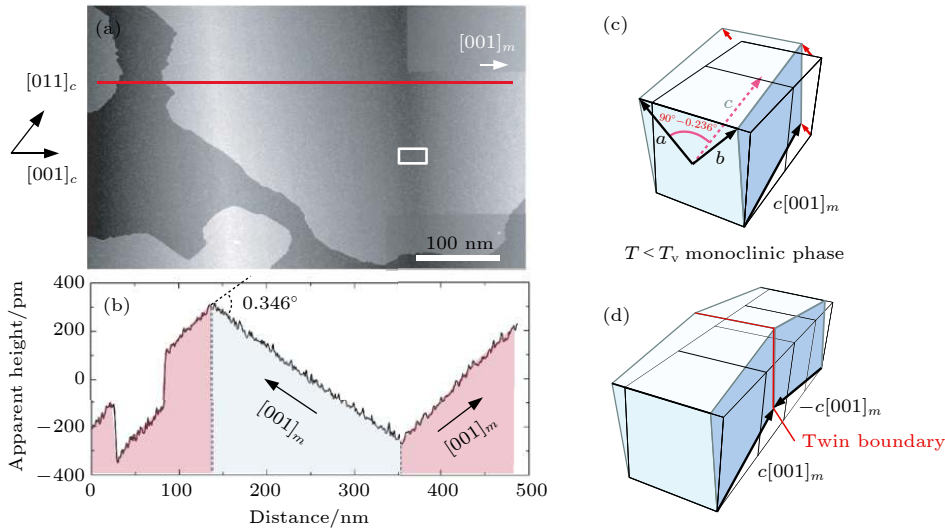


图 8 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的扫描隧道显微镜图像; (b) 沿 (a) 中红线标记方向上的高度变化; (c) 单斜结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (d) 由镜面对称单斜结构形成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[51]</sup>

Fig. 8. (a) STM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  surface at 78 K; (b) profile along the line marked in red of (a); (c) the monoclinic unit cell of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (d) two mirrored monoclinic cells with opposite monoclinic  $c$  axis at a twin boundary<sup>[51]</sup>.

通过微分相差扫描透射电子显微镜和磁输运测量的方法研究了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  孪晶界处的磁耦合特性. Chen 等<sup>[52]</sup> 利用扫描透射电子显微镜对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的孪晶界结构进行研究, 确认了三种孪晶界结构, 如图 9 所示. 第一性原理计算结果表明在 I 型孪晶界处为铁磁耦合, 如图 9(a) 所示; II 型和 III 型孪晶界处为反铁磁耦合, 如图 9(b) 和图 9(c) 所示<sup>[52]</sup>. 微分相差扫描透射电子显微镜结果证明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中这三种孪晶界处的磁耦合方式与计算结果一致<sup>[52]</sup>. Liu 等<sup>[43]</sup> 研究了高质量外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁电阻效应, 并拟合了不同温度下磁

电阻曲线随磁场的变化关系. 对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  和 (111) 样品, 由 APB 密度决定的拟合参数从 305 K 的 8.30 和 14.15 增大到 80 K 的 146.02 和 91.66. 由于在低温环境下 APB 不会产生移动或形成新 APB, 因此可推测低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的孪晶界具有反铁磁耦合特性<sup>[43]</sup>. 当温度降低至转变温度以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的饱和磁化强度不断降低, 证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜中存在相互抵消的磁矩, 表明孪晶界处具有反铁磁耦合<sup>[43]</sup>. 这种通过磁电阻效应间接获取孪晶界耦合方式的方法只适用于反铁磁耦合的边界, 因此无法检测到铁磁耦合的孪晶界.



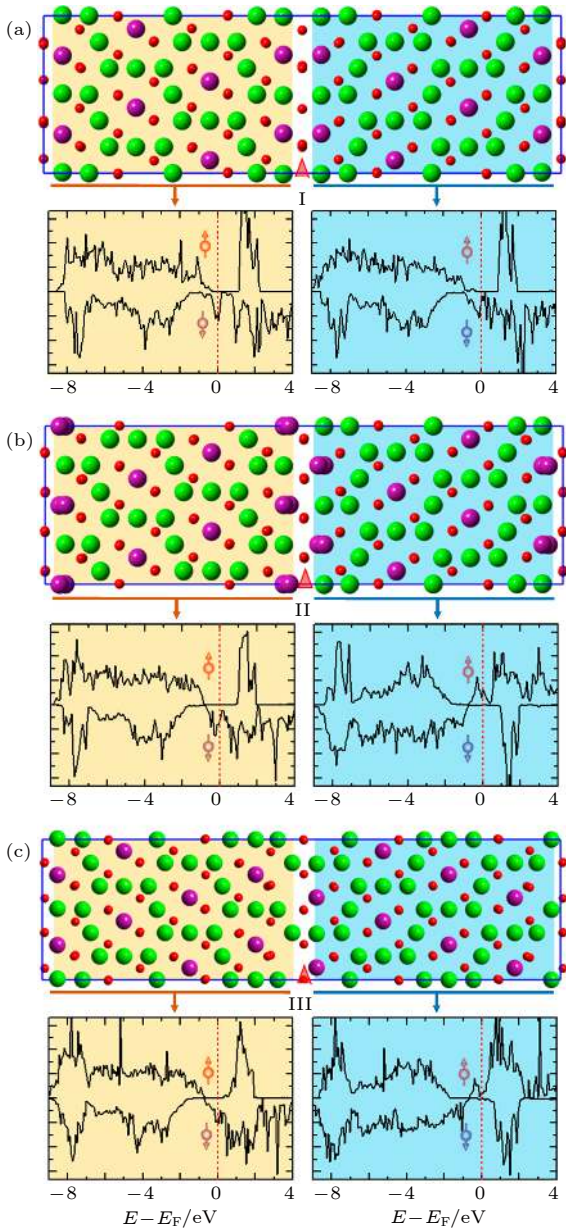


图9 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 孪晶界处的自旋极化态密度图 (density of states, DOS) (a) I型; (b) II型; (c) III型. 费米能级由红色虚线表示. 图中给出了弛豫后的模型. 态密度表明 I型孪晶界处为铁磁耦合, II型和III型为反铁磁耦合<sup>[52]</sup>.

Fig. 9. Spin-polarized DOS of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> twin boundaries (TBs): (a) Type I TB; (b) Type II TB; (c) Type III TB.  $E_F$  is represented by the red dashed lines. The relaxed atomistic models are also given for reference. The DOS suggest that the magnetic coupling across the type I TB is ferromagnetic and those across the type II and III TBs are antiferromagnetic<sup>[52]</sup>.

### 3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的电子结构和磁性

#### 3.1 Verwey 相变温度以上 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的电子结构和磁性

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的化学式可以写为 Fe<sub>A</sub><sup>3+</sup>[Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>]<sub>B</sub>O<sub>4</sub>,

其中 Fe<sub>A</sub><sup>3+</sup>, Fe<sub>B</sub><sup>2+</sup>和 Fe<sub>B</sub><sup>3+</sup>的最外层轨道排布分别为 3d<sup>5</sup>, 3d<sup>6</sup> 和 3d<sup>5</sup>, Fe<sub>A</sub> 和 Fe<sub>B</sub> 均为高自旋态. 如图 10 所示, Fe<sub>A</sub> 和 Fe<sub>B</sub> 中五重简并的 3d 轨道在氧四面体和氧八面体晶体场作用下劈裂成三重简并的 t<sub>2g</sub> 轨道和二重简并的 e<sub>g</sub> 轨道. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Fe<sub>A</sub>—O—Fe<sub>B</sub> 键角约为 125°, Fe<sub>A</sub> 通过 O<sup>2-</sup>与 Fe<sub>B</sub> 形成超交换相互作用, 因此 Fe<sub>A</sub>, Fe<sub>B</sub> 之间为反铁磁耦合. Fe<sub>B</sub>—O—Fe<sub>B</sub> 键角为 90°, Fe<sub>B</sub> 离子之间通过 O<sup>2-</sup> 形成双交换相互作用, Fe<sub>B</sub> 离子之间为铁磁耦合. 因此, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 理论上具有 4 μ<sub>B</sub>/f.u. 净磁矩<sup>[53]</sup>. 对于 Fe<sub>B</sub> 离子, 每两个 Fe<sub>B</sub> 离子在自旋相下的能带上共用一个 t<sub>2g</sub> 电子, t<sub>2g</sub> 电子在 Fe<sub>B</sub> 位间的跃迁是 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 导电的物理机制, 而 Fe<sub>A</sub> 不参与导电. 第一性原理计算结果表明, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中费米能级附近自旋向上的能带存在约 1.7—1.9 eV 的带隙, 自旋向下的能带穿过费米面, 因此理论上 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为半金属材料, 具有 -100% 的自旋极化率<sup>[54,55]</sup>. 铁磁共振结果表明在室温下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有立方磁各向异性, 易轴沿 <111><sub>c</sub> 方向, 各向异性常数  $K_1 = -1.15 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  ( $1 \text{ erg/cm}^3 = 10^{-7} \text{ J/cm}^3$ )<sup>[27]</sup>.

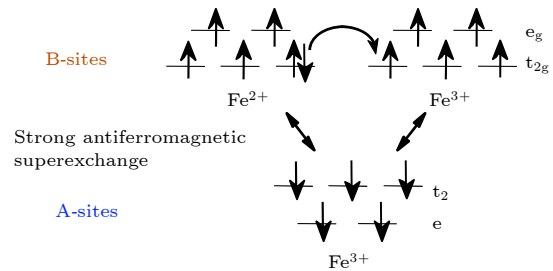


图 10 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe 离子的 3d 电子轨道排布和磁耦合示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 10. Sketch map of the electronic ground state of Fe 3d electrons and magnetic couplings in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[53]</sup>.

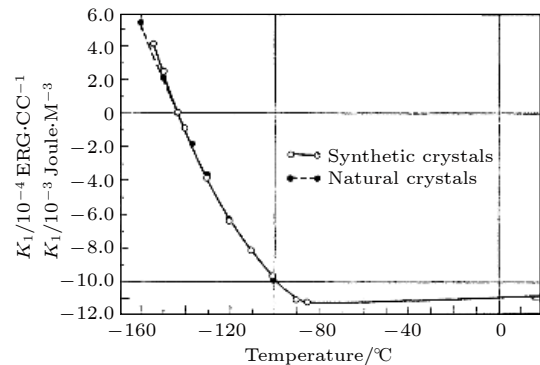


图 11 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的磁各向异性常数  $K_1$  随温度的变化关系<sup>[27]</sup>

Fig. 11. Temperature dependent Anisotropy constant  $K_1$  of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[27]</sup>.

如图 11 所示, 随着温度降低至 180 K 以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的各向异性逐渐减弱<sup>[27]</sup>. 当温度降低至约 130 K 时, 磁各向异性常数  $K_1 = 0 \text{ erg/cm}^3$ , 此时  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  呈现磁各向同性<sup>[27]</sup>.

### 3.2 Verwey 相变温度以下 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的电子结构和磁性

#### 3.2.1 电荷有序与轨道有序

当温度逐渐降低至 120 K 附近, Verwey<sup>[1]</sup> 发现接近化学计量比的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品 ( $\text{Fe}:\text{O} = 3:4.075$ ) 的电阻率急剧增加, 在非化学计量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品 ( $\text{Fe}:\text{O} = 3:4.24$ ) 中未出现这一现象. 这种对化学计量比的依赖关系表明在低温下电阻率的增大与某种有序行为相关. 通过测量不同  $\text{Fe}-\text{O}$  计量比的样品, Verwey<sup>[1,56]</sup> 发现  $\text{Fe}_B$  位上  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的比例对转变有影响, 认为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电阻率的急剧增加来源于  $\text{Fe}_B$  位上的电荷有序. Verwey 等<sup>[13]</sup> 和 Attfield<sup>[53]</sup> 采用最简单的  $\text{Fe}_B$  四面体模型定义在  $\text{Fe}_B^{2+}$  和  $\text{Fe}_B^{3+}$  中出现的电荷有序现象, 如图 12(a) 所示. 后来的研究发现低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结构更加复杂.

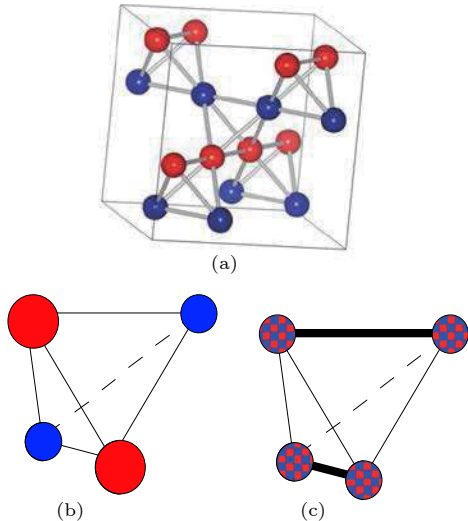


图 12  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的  $\text{Fe}_B$  位的电子局域模型 (a) Verwey 提出的简单四面体  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电荷有序模型; (b) 包含两个  $\text{Fe}^{2+}$  和两个  $\text{Fe}^{3+}$  的安德森四面体模型; (c)  $\text{Fe}_B$  四面体内的键二聚化, 电子局域化在两个距离相近的  $\text{Fe}_B-\text{Fe}_B$  内, 由粗线表示<sup>[53]</sup>

Fig. 12. Models for electron localization on  $\text{Fe}_B$  sites of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : (a) Verwey's tetragonal model of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  charge order; (b) an Anderson tetrahedron of two  $\text{Fe}^{2+}$  and two  $\text{Fe}^{3+}$  ions; (c) bond-dimerization in the  $\text{Fe}_B$  tetrahedron, where the electrons are localized in two shortened  $\text{Fe}_B-\text{Fe}_B$  distances, shown as bold lines<sup>[53]</sup>.

Anderson<sup>[38]</sup> 提出, 在 Verwey 提出的模型中每个  $\text{Fe}_B$  四面体内含有两个自旋向下的  $t_{2g}$  电子, 最大程度地减少了库仑排斥作用, 结构高度简并, 这些  $\text{Fe}_B$  四面体由有序分布到无序分布的转换可能是 Verwey 相变的内在机制. 此后几十年, 关于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中电荷有序的研究都基于 Anderson 条件, 即每个  $\text{Fe}_B$  四面体由两个  $\text{Fe}_B^{2+}$  和两个  $\text{Fe}_B^{3+}$  离子组成, 包含两个自旋向下的  $t_{2g}$  电子. Cullen 和 Callen<sup>[57]</sup> 基于能带不稳定性利用纯电子机制下解释了 Verwey 相变. 在氧化物中, 局域电子倾向于通过形成小极化子使周围的晶格发生膨胀, 这些畸变与晶格的耦合使每个 Anderson 四面体中的两个电荷形成双极化子或分子极化子, 如图 12(b) 所示<sup>[58,59]</sup>. Seo 等<sup>[60]</sup> 认为  $\text{Fe}_B^{2+}$  中自旋向下的  $t_{2g}$  电子并非局域在  $\text{Fe}_B^{2+}$  离子, 而是局域在类似由两个  $\text{Fe}_B^{2.5+}$  形成的二聚体的弱  $\text{Fe}-\text{Fe}$  键内, 如图 12(c) 所示. van der Brink 等<sup>[61]</sup> 认为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中的电荷有序是一种由  $\text{Fe}_B^{(3-\delta)+}-\text{Fe}_B^{(2+\delta)+}$  组成的部分电荷有序, 解释了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁电性的来源.

基于  $Pmca$ ,  $Pmc2_1$ ,  $P2/c$  和  $Cc$  空间群, Jeng 等<sup>[36,54]</sup> 计算了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电子结构. 在  $P2/c$  空间群下, 利用 GGA 方法计算的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表现出了半金属性. 当取库仑能  $U = 4.5 \text{ eV}$  之后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有  $0.2 \text{ eV}$  的带隙, 这与通过光谱实验获得的带隙值  $0.14 \text{ eV}$  接近<sup>[36,54]</sup>. 取  $U = 0, 4.0, 4.5, 5.0$  和  $5.5 \text{ eV}$ , 对  $P2/c$  空间群的单斜和立方结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行计算, 分析了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的带隙、电荷有序和轨道有序, 结果见表 2. 即使将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的对称性限制为立方晶系, 通过增加  $U$  值也可以使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  打开带隙, 对于单斜相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 较小的  $U$  值并不能使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  呈现绝缘态, 但随着  $U$  值的增大, 带隙值及电荷差明显增大, 因此认为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电荷、轨道有序是由电子相互作用驱动的, 由于  $4s$  和  $4p$  电子的屏蔽导致, 这种效应在过去的实验中未被发现. 在  $P2/c$  空间群下,  $\text{Fe}_{B1a}$ ,  $\text{Fe}_{B1b}$  和  $\text{Fe}_{B4}$  中自旋向下的  $t_{2g}$  电子分别占据  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  和  $d_{xy}$  轨道, 具有轨道有序特征, 如图 13 所示. 对比在  $P2/c$ ,  $Pmca$ ,  $Pmc2_1$  和  $Cc$  空间群下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的带隙、电荷差、轨道有序以及体系总能量, 发现  $Cc$  空间群下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是最稳定的. 特别地, 在  $Cc$  空间群中位于  $3/8c$  和  $7/8c$  层  $\text{Fe}_B$  中的两个自旋向下的  $t_{2g}$  电子转移到  $2/8c$  和  $6/8c$  层的  $\text{Fe}_B$  中, 形成二聚轨道有序模型, 这与  $P2/c$  中的结果不同.



表 2 在  $P2/c$  和  $Fd\bar{3}m$  空间群下,  $a_c/\sqrt{2} \times a_c/\sqrt{2} \times 2a_c$  晶胞  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电荷差 (CS)、轨道有序度 (OO) 及总能量  $E_t$ <sup>[36]</sup>  
 Table 2. Calculated charge separations (CS), orbital ordering (OO) and the total energy ( $E_t$ ) of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with  $a_c/\sqrt{2} \times a_c/\sqrt{2} \times 2a_c$  unit cell in monoclinic  $P2/c$  and cubic phase<sup>[36]</sup>.

$U/\text{eV}$	$P2/c$				$Fd\bar{3}m$			
	$\downarrow \text{gap}/\text{eV}$	CS/ $e$	OO( $P$ )	$E_t/\text{eV}\cdot(\text{f.u.})^{-1}$	$\downarrow \text{gap}/\text{eV}$	CS/ $e$	OO( $P$ )	$E_t/\text{eV}\cdot(\text{f.u.})^{-1}$
0.0	No	0.00	No(0.55)	-0.15	No	0.00	No(0.34)	0.00
4.0	No	0.11	Yes(0.98)	-0.15	No	0.10	Yes(0.96)	-0.22
4.5	0.2	0.15	Yes(0.98)	-0.53	No	0.12	Yes(0.96)	-0.27
5.0	0.42	0.17	Yes(0.97)	-0.75	0.11	0.16	Yes(0.96)	-0.35
5.5	0.63	0.19	Yes(0.96)	-0.85	0.28	0.19	Yes(0.91)	-0.47

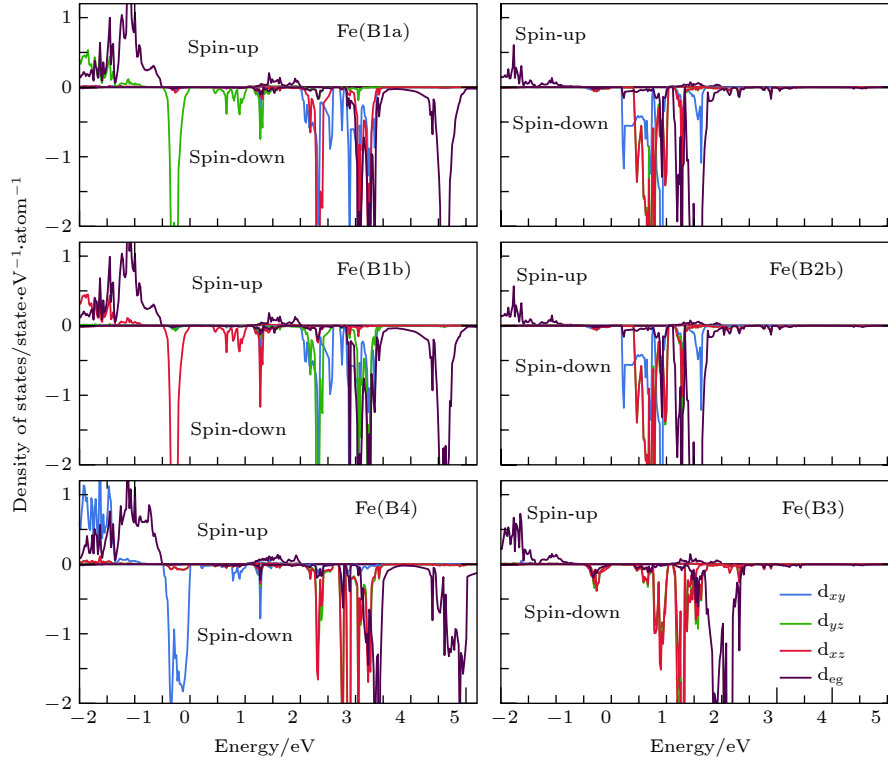


图 13  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}_B$  离子的态密度图, 费米能级位于  $E_F = 0 \text{ eV}$  处<sup>[54]</sup>

Fig. 13. DOS of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with the monoclinic structure projected onto the  $\text{Fe}_B$   $d$  orbitals. Fermi level  $E_F$  is set at  $0 \text{ eV}$ <sup>[54]</sup>.

在  $Cc$  空间群下的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  最终形成 75% 的 3:1 ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 3:1$  或  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 1:3$ ) 和 25% 的 2:2 ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+} = 2:2$ ) 的混合电荷有序模型, 与此前认为的简单的 3:1 电荷、轨道有序模型不同. 同时, 基于 Anderson 模型计算得到的熵变为  $2R\ln 2/\text{mol}$  ( $R$  为气体普适常数)<sup>[38]</sup>, 实验上通过比热容测定的熵变为  $R\ln 2/\text{mol}$ , 基于这种混合电荷有序模型计算得出的熵变为  $(R/4)\ln 12/\text{mol}$ , 与实验值更接近.

2001 年, García 等<sup>[62]</sup> 利用 X 射线共振散射研究了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电子结构. 结果表明 X 射线反射强度对能量和方位角的关系在转变温度以上和以下不会发生变化, 证明低温下晶格  $c$  轴取向不

会发生改变. 低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  没有发生明显的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的电荷有序. 在十种基于  $Cc$  空间群的模型中, 只有两个模型满足 X 射线散射结果, 具有电荷有序, 此时电荷量的差最多为  $0.5e$ <sup>[62]</sup>. 2006 年, Nazarenko 等<sup>[63]</sup> 通过共振 X 射线衍射法研究了高纯度  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶样品. 此前, 对于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体学研究主要受到自吸收、孪晶、二次激发及多次散射等问题的限制, 不能得到精确结果, 这些限制可以通过共振 X 射线衍射解决. 根据 Wright 等<sup>[35]</sup> 的报道,  $\text{Fe}_B$  应该存在两组电荷有序, 定义为  $\delta_{12}$  和  $\delta_{34}$ , 那么  $\text{Fe}_B$  会有四种价态, 分别为  $B1(\text{Fe}^{+(2.5-\delta_{12})})$ ,  $B2(\text{Fe}^{+(2.5+\delta_{12})})$  和  $B3(\text{Fe}^{+(2.5-\delta_{34})})$ ,  $B4(\text{Fe}^{+(2.5+\delta_{34})})$ . 基于  $Pmca$  空间群, 拟合实验数据可以得出  $\delta_{12}$  和

$\delta_{34}$  的值, 分别为  $0.12 \pm 0.025$  和  $0.10 \pm 0.06$ , 如图 14 所示<sup>[63]</sup>. B1—B4 对应的占据数分别为 5.38, 5.62, 5.40 和 5.60, 证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  上的电荷有序约为  $0.2e$ , 与 Jeng 等<sup>[36]</sup> 和 Leonov 等<sup>[64]</sup> 通过第一性原理计算得到的电荷有序 ( $0.15e$  和  $0.23e$ ) 一致. 2012 年, Weng 等<sup>[39]</sup> 利用共振多波 X 射线衍射研究了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电荷有序现象, 可以由三波到双波 (002) 衍射强度的比值直接获得电荷有序信息, 对实验结果进行拟合发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电荷有序约为  $0.5e$ .

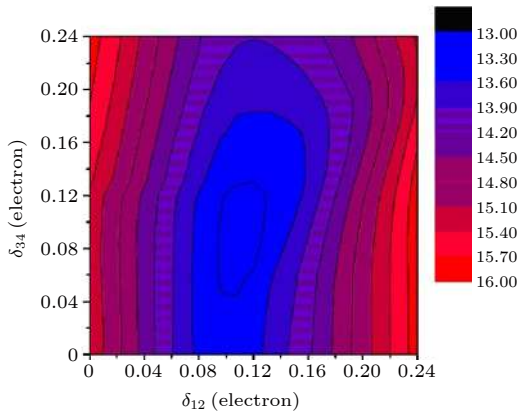


图 14  $\delta_{12}$  和  $\delta_{34}$  置信因子的等值图. 最佳值为  $\delta_{12} = 0.12 \pm 0.025$ ,  $\delta_{34} = 0.10 \pm 0.06$ .  $\text{Fe}_1$  电子占据数为 5.38 和 5.62,  $\text{Fe}_4$  电子占据数为 5.40 和 5.60<sup>[63]</sup>

Fig. 14. Isovalue of the confidence factor. The best agreement is obtained for  $\delta_{12} = 0.12 \pm 0.025$  electrons and  $\delta_{34} = 0.10 \pm 0.06$  electrons, where the charge occupancies of  $\text{Fe}_1$  and  $\text{Fe}_4$  are 5.38, 5.62 and 5.40, 5.60, respectively<sup>[63]</sup>.

Liu 等<sup>[55]</sup> 通过第一性原理计算研究了双轴应力对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电荷-轨道有序和三极化子分布的影响. 当张应力超过 4% 时,  $\text{Fe}_{\text{B}42}$  离子的面外方向自旋向下的  $t_{2g}$  电子轨道转变为面内方向的  $d_{x^2-y^2}$  轨道. 在 -5%—+3% 的应力范围内,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的带隙随应力呈线性关系; 当应力超过 +3% 时, 带隙降低, 这是因为当应力不断增加时,  $\text{Fe}^{2+}\text{O}_6$  八面体与  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6$  八面体的体积差不断减小, 造成  $\text{Fe}^{2+}$  中自旋向下的电子跃迁势垒降低<sup>[55]</sup>. 据此可以推测在张应力下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的转变温度会比块体高<sup>[55,65]</sup>. 在张应力下, 部分三极化子消失; 在压应力下, 会产生新的三极化子<sup>[55]</sup>.

### 3.2.2 磁各向异性

铁磁共振结果表明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁各向异性具有四方对称性或其他单轴对称性, 易磁化轴的

方向沿某一室温相  $(001)_c$  方向, 可在降温至相变温度以下的过程中通过外磁场进行控制<sup>[27,66]</sup>. Palmer<sup>[67]</sup> 采用磁转矩方法研究了 4.2—110 K 内  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  块体的磁晶各向异性, 在低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $[100]_m$  方向为难磁化轴,  $[001]_m$  方向为易磁化轴,  $[010]_m$  方向介于两者之间.

### 3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的磁电阻效应

1950 年, Domenicali<sup>[68]</sup> 首先发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的磁电阻效应 (magnetoresistance, MR), 低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 MR 比相变前更加明显, 然而并未给出 MR 数据. 1970 年, Balberg<sup>[69]</sup> 测量了 77 K 下块体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 MR, 观察到负的 MR, 发现 MR 随磁场的增大而增大, 在大于 9000 G 下逐渐饱和, 负 MR 值为 -6%—9%. 同时, MR 与施加的电场大小相关, 证明负 MR 与自旋无序散射有关. 随着外加磁场增大,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁有序程度增加, Fe 离子的载流子在输运过程中的自旋散射降低, 因此负 MR 随磁场的增大而增大. Kostopoulos<sup>[70]</sup> 研究了天然块体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的横向磁电阻, 发现在相变温度以上为正 MR, MR 随温度的升高而降低, 随磁场增大而增大, 在 5000 G 附近正 MR 出现极大值. 当磁场进一步增大, 正 MR 降低, 当温度降低至相变温度以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表现出负 MR, 在相变温度处具有极大值. 考虑到转变温度处样品的电阻率变化较小, 天然  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的正 MR 可能来源于样品中的杂质<sup>[70]</sup>.

1997 年, Gong 等<sup>[71]</sup> 利用脉冲激光沉积法在  $\text{MgO}(001)$  基底上制备不同厚度的外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜, 研究了磁性和磁电阻效应. 在 60—350 K 范围内测量了厚度分别为 660 和 150 nm 厚的外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的  $\rho$ - $T$  曲线, 在 300 Oe 磁场下测量了厚度为 660 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  样品的  $M$ - $T$  曲线, 如图 15 所示<sup>[71]</sup>. 两个样品的 Verwey 转变温度为 120 K, 但这两个样品在相变处都有展宽. 此前, Rozenberg 等<sup>[72]</sup> 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  施加压强的研究表明, 随着压强的增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 转变温度降低. 因此, Gong 等<sup>[71]</sup> 认为相变的展宽来源于样品底层靠近基底部分受到晶格失配的影响产生形变, 进而影响转变温度. 为了证实此推测, Gong 等<sup>[71]</sup> 在  $\text{MgO}$  基底上生长了 67 nm 厚的样品, 此时 Verwey 转变温度为 116.5 K, 证明 Verwey 转变温度随着薄膜厚度减小而降低.

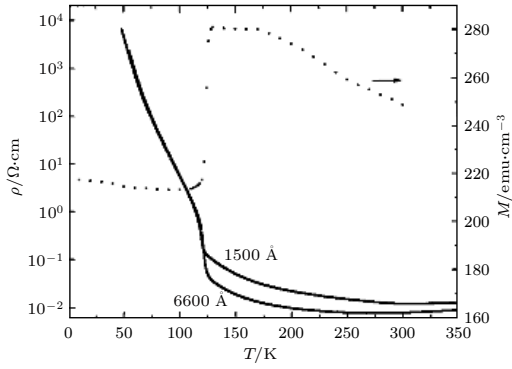


图 15 150 和 660 nm 厚的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  外延薄膜的  $\rho$ - $T$  曲线及 300 Oe 磁场下 660 nm 厚的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  外延薄膜的磁化强度随温度的变化关系<sup>[71]</sup>

Fig. 15. Temperature dependent resistivity of 150 and 660-nm thick  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films in the temperature range of 60–350 K. The temperature dependent magnetization of 660-nm thick film at a magnetic field of 300 Oe<sup>[71]</sup>.

Verwey 转变温度以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的输运特性依赖于转变温度以上时的状态, 因此, 磁电阻不仅依赖于降温时是否施加外磁场, 还依赖于降温前的磁化状态. 为了验证并消除这一影响, Gong 等<sup>[71]</sup>将样品置于零场状态, 由 300 K 冷却至 60 K 测量样品的磁电阻效应, 测量完成后将样品加热至 300 K, 再通过零场降温的方式将样品降至目标温度. 图 16(a) 和图 16(b) 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (660 nm) 样品在 70 和 115 K 下的磁电阻<sup>[71]</sup>. 在初始阶段, 样品的电阻率为最大值, 当磁场由  $\pm 4$  T 降至 0 T 时, 电阻率小于初始状态. 在不同温度下, 测量样品的磁电阻效应, 在转变温度附近磁电阻出现极大值, 受到应力的影响, 磁电阻极大值出现展宽, 如图 16(c) 所示<sup>[71]</sup>. Verwey 转变温度以上,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁电阻效应迅速减小. 随着温度降低, 在 105 K 附近磁电阻出现极小值, 进一步降低温度,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁电阻增大. 在 60 K, 4 T 条件下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (660 nm) 样品的磁电阻达到 32%.

2000 年, Ziese 和 Blythe<sup>[73]</sup> 系统地研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶和薄膜的磁性、电性、各向异性磁电阻 (anisotropic magnetoresistance, AMR) 等性质. Ziese 等将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶加工成直径为 4 mm、高度为 13 mm 的圆柱体, 圆柱轴体沿 [110] 方向. 同时, Ziese 和 Blythe<sup>[73]</sup> 在 MgO(001) 基底上制备了厚度为 200, 50 和 15 nm 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜. 对两类样品的电阻率和磁性进行测量, 结果如图 17 所示. 在 Verwey 转变温度附近, 单晶样品的电阻率明显地增大, 薄膜样品的变化较小, 这与之前 Gong 等<sup>[71]</sup>

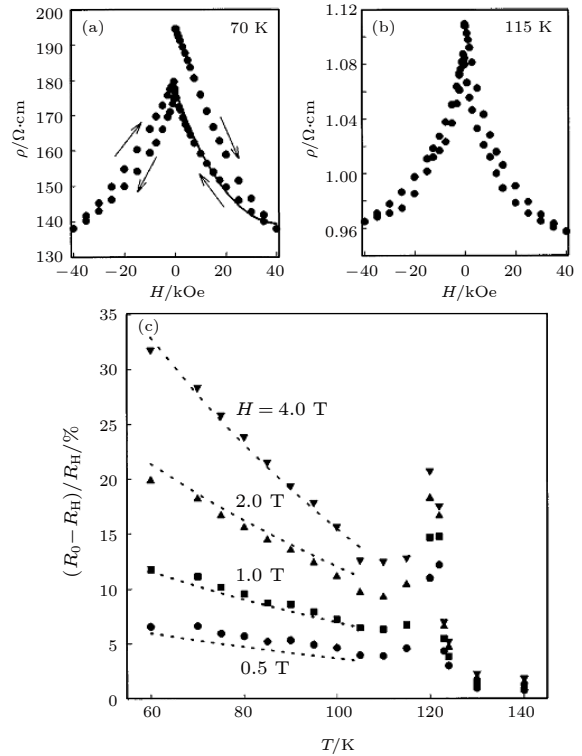


图 16 (a) 70 K 和 (b) 115 K 下, 660 nm 厚的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁电阻随磁场变化关系; (c) 0.5, 1, 2 和 4 T 磁场下磁电阻随温度的变化关系<sup>[71]</sup>

Fig. 16. Magnetoresistance of 660 nm thick  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films at (a) 70 K and (b) 115 K; (c) Temperature dependent magnetoresistance of 660-nm thick  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  film at the magnetic fields of 0.5, 1, 2, 4 T. The dotted lines are simulations using Mott's formula<sup>[71]</sup>.

报道的结果一致, 对于 15 nm 的薄膜, 转变温度低于 70 K. 研究结果表明对于不同样品, 从磁化强度和电阻率的温度依赖关系中获得转变温度均保持一致. 但单晶样品的转变温度低于之前文献报道的结果<sup>[65,74]</sup>, 其成分应为  $\text{Fe}_{3 \times (1-0.0017)}\text{O}_4$ . 在样品面内施加平行或垂直于电流方向的磁场, 测量样品的磁电阻效应, 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有 AMR 效应, 磁场平行或垂直于电流方向的电阻率分别用  $\rho_{\parallel}$  和用  $\rho_{\perp}$  表示. 对于单晶样品, 电阻在磁场与电流平行 (或垂直) 的方向上减小 (或增大), 当磁场大于矫顽力时达到饱和. 对于薄膜样品, 电阻率在矫顽场附近达到最大, 随磁场增大而减小. 与块体相比, 薄膜样品的磁电阻行为可能与薄膜中的 APB 相关<sup>[75,76]</sup>.

Eerenstein 等<sup>[77]</sup> 基于一维自旋链模型解释了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的磁电阻行为. 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜施加面内方向磁场, 反相边界处磁矩分布如图 18 所示. 此时一维自旋链的能量包括磁化能、反相边界处的反铁磁耦合能及 APB 两侧相邻磁矩之间的铁磁耦合



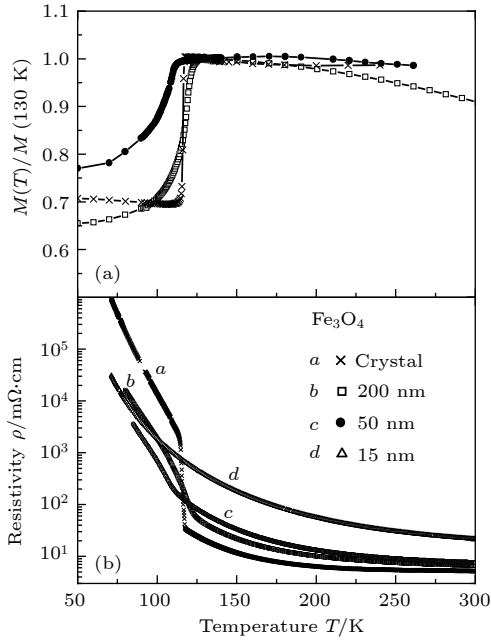


图 17 块体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 200, 50 和 15 nm 厚的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 (a) 磁化强度和 (b) 零场电阻率随温度的变化关系<sup>[73]</sup>

Fig. 17. Temperature dependent (a) magnetization and (b) zero-field resistivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  single crystal and films with the thickness of 200, 50 and 15 nm<sup>[73]</sup>.

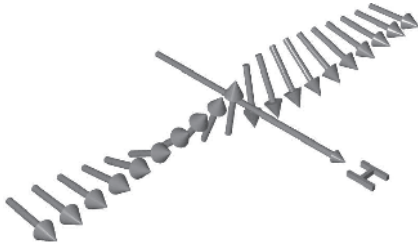


图 18 在磁场作用下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜反相边界处的磁矩分布<sup>[77]</sup>

Fig. 18. Spin orientation of two ferromagnetic chains with antiferromagnetic coupling at an atomically sharp boundary at a magnetic field<sup>[77]</sup>.

能. 体系的能量可以表示为

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{total}} = & \int_{-\infty}^0 \left[ -M_s H \cos \varphi + A_F \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] \\ & + \int_0^{+\infty} \left[ -M_s H \cos \varphi + A_F \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] \\ & + \frac{A_{\text{AF}}}{d} [1 - \cos(\varphi_2 - \varphi_1)], \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $M_s$  为饱和磁化强度,  $\varphi$  为磁场和磁化强度的夹角,  $A_F$  和  $A_{\text{AF}}$  分别为铁磁耦合和反铁磁耦合交换耦合强度系数,  $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别为 APB 两侧磁矩与磁场之间的夹角. 利用变分法可以求得当体系具有最低能量时

$$M_s H = \frac{A_{\text{AF}}^2}{A_F d^2} (\cos^2 \varphi_{\text{AF}} + \cos^3 \varphi_{\text{AF}}). \quad (2)$$

根据自旋相关散射原理, 电导  $\sigma \propto t_0^2 \cos^2 \varphi_{\text{AF}}$ , 其中  $t_0$  为输运积分,  $\varphi_{\text{AF}}$  为两个反铁磁耦合磁矩间的夹角. 求解 (2) 式可得

$$\text{MR} = -C \frac{M_{\infty} A_F d^2}{A_{\text{AF}}^2} \mu_0 H, \quad (3)$$

其中  $C$  为 APB 密度. Ramos 等<sup>[78]</sup> 发现利用 (3) 式对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 MR 曲线拟合时, 仅在低场处有效, 在高磁场下存在较大差异, 并给出了 (2) 式的更高阶形式

$$\text{MR} = -C \left[ \frac{M_{\infty} A_F d^2}{A_{\text{AF}}^2} \mu_0 H - \left( \frac{M_{\infty} A_F d^2}{A_{\text{AF}}^2} \mu_0 H \right)^{3/2} \right], \quad (4)$$

利用 (4) 式可以对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的 MR 曲线进行很好的拟合. Li 等<sup>[79]</sup> 和 Sofin 等<sup>[80]</sup> 先后在 (1) 式的基础上考虑磁各向异性对磁矩分布的影响, 进一步修正 (4) 式.

2008 年, Ramos 等<sup>[81]</sup> 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  块体和薄膜的 AMR 进行研究. 在 200 K 以上,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  块体和薄膜的 AMR 具有二重对称性; 在 200 K 以下, AMR 具有四重对称性, 如图 19 所示<sup>[81]</sup>. 通过测量样品的电阻随温度的变化关系, 发现在 200 K 下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的电输运机制发生转变, 当温度低于 200 K 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  内部形成小极化子, 小极化子的出现使 Fe-O 位置发生偏移, 增强了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的自旋-轨道耦合作用, 因此在 200 K 以下出现四重对称的 AMR. 遗憾的是 Ramos 等未研究相变温度以下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 AMR.

磁各向异性研究结果表明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有单轴磁各向异性, 然而 Li 等<sup>[82]</sup>, Hu 等<sup>[83]</sup> 和 Ding 等<sup>[84]</sup> 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 AMR 进行测量时发现, 当温度低于  $T_V$  时 AMR 仍具有四重对称性, 与磁性对称性不一致. 2017 年, Liu 等<sup>[85]</sup> 对高质量外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜在 Verwey 相变温度附近的 AMR 进行了系统的研究, 结果表明当温度降低至  $T_V - T_V - 15$  K 时  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  薄膜表现出二重对称的 AMR, 随着温度继续降低, AMR 的对称性逐渐由二重对称转变为四重对称, 如图 20 所示<sup>[85]</sup>. 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  薄膜中, 在 50 kOe 磁场下, AMR 在不同温度下始终保持二重对称性, 在 110 K, 2000—10000 Oe 环境下, AMR 在  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $240^\circ$  和  $300^\circ$  出现极值, 接近六

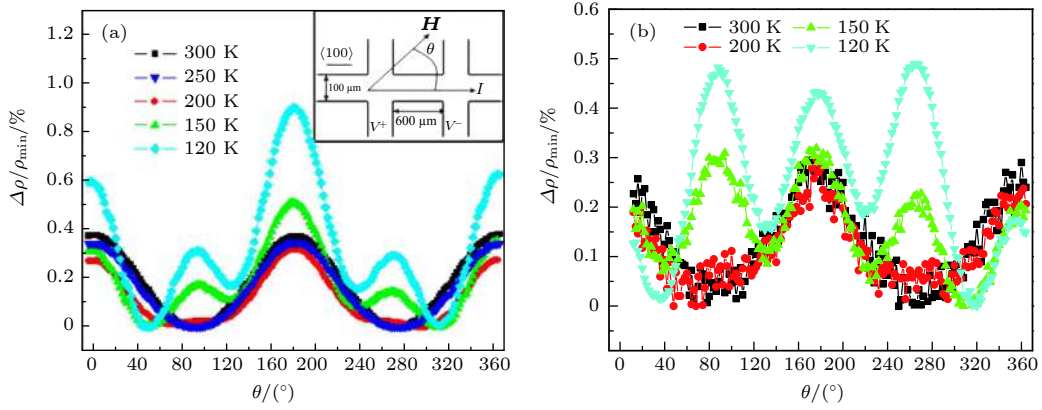


图 19 在 5 T 磁场下, (a) 67 nm 厚的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜和 (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  块体的 AMR<sup>[81]</sup>

Fig. 19. AMR of the (a) 67 nm thick  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  film and (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  single crystal at a magnetic field of 5 T<sup>[81]</sup>.

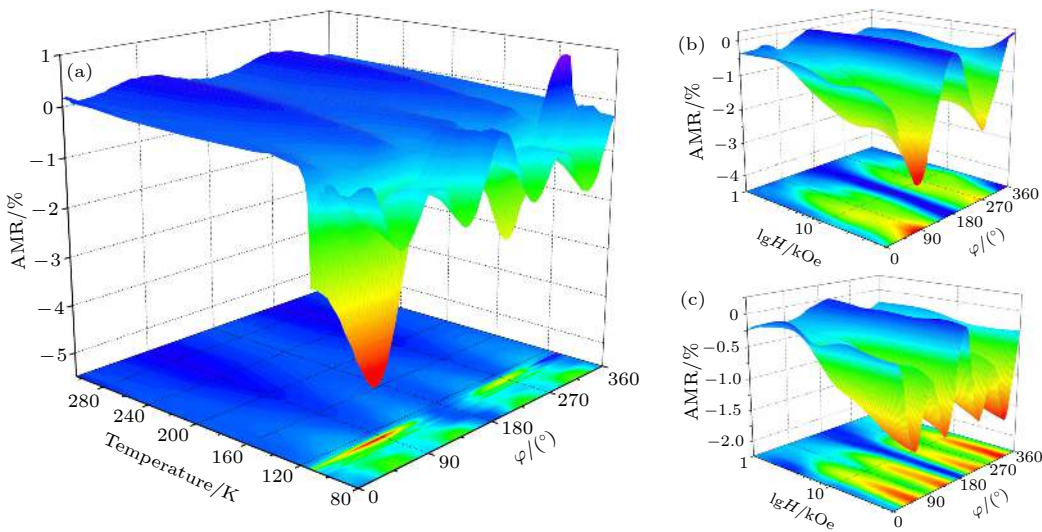


图 20 外延  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  薄膜的 AMR (a) 50 kOe 下 AMR 随温度的变化; (b) 110 K 和 (c) 80 K 下 AMR 随磁场的变化<sup>[85]</sup>

Fig. 20. AMR of the epitaxial  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  film: (a) Temperature-dependent AMR at a 50 kOe magnetic field; AMR at (b) 110 K and (c) 80 K<sup>[85]</sup>.

重对称性, 如图 21(c) 所示. 分析  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中三极化子的分布与 AMR 之间的联系, 当磁场平行于三极化子时 AMR 具有极小值, 如图 21(b) 和图 21(c) 所示. 因此, AMR 对称性的变化可能和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相变引起的结构变化相关, 通过测量  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  和 (111) 薄膜的拉曼光谱, 发现低于 Verwey 相变温度 15 K 附近出现单斜相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的拉曼峰, 证明 Verwey 相变先后经历电荷有序和结构畸变两个过程.

### 3.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的铁电性

直至 1970 年, 人们还并不能准确地描述低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶格结构, 因此 Rado 和 Ferrari<sup>[86]</sup> 期望低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有磁电耦合效应, 利用磁电耦合

对称性的关系揭示  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶格对称性. 研究发现, 在 4.2 K, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  单晶施加外磁场可以诱导出静电极化, 静电极化的大小和外加磁场具有非线性关系. 热力学分析结果表明这种非线性的磁电耦合效应来源于依赖电场的宏观磁各向异性. 不同方向测量的电极化对磁场的关系表明, 在 4.2 K 下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为三斜结构. 此后, Iwachi 等<sup>[87]</sup>, Kato 等<sup>[28,88,89]</sup>, Miyamoto 等<sup>[90,91]</sup> 对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁电耦合性质以及铁电性做了大量的研究.

2009 年, Alexe 等<sup>[92]</sup> 采用脉冲激光沉积和磁控溅射方法制备了  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nd}:\text{SrTiO}_3(001)$  异质结构, 在低温下研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的铁电性. 40 K 以上, 由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电阻率较小, 测量时出现漏电. 40 K 以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  逐渐表现出铁电性, 外加电场可

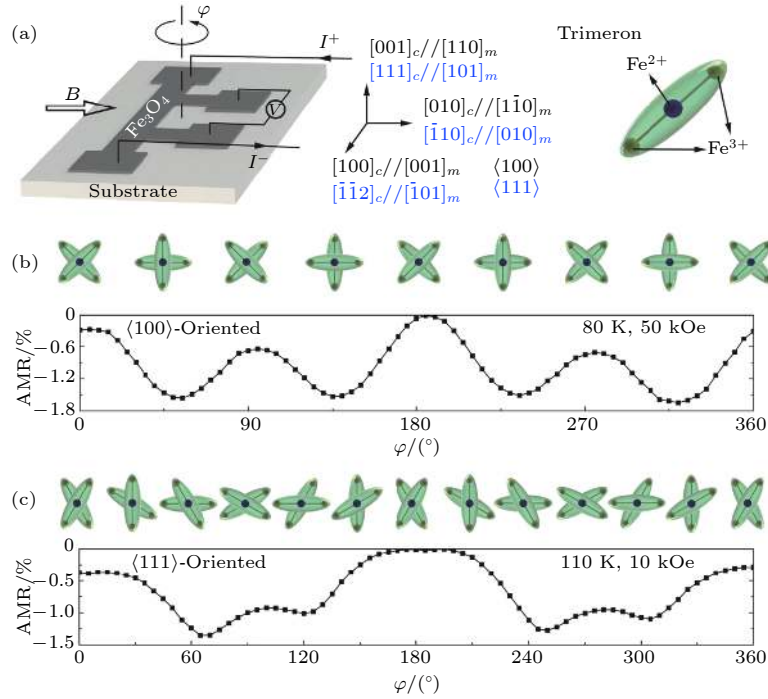


图 21 (a) 测试示意图; (b) 80 K 和 50 kOe 下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  薄膜的 AMR 与三极化子分布的关系; (c) 110 K 和 10 kOe 下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  薄膜的 AMR 与三极化子分布的关系. 三极化子示意图如右上角所示<sup>[85]</sup>

Fig. 21. (a) Schematic of the measurements; (b) relation between AMR and distribution of in-plane trimeron of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$  film at 80 K and 50 kOe; (c) relation between AMR and distribution of in-plane trimeron of  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  film at 110 K and 10 kOe. The trimeron is shown in the upper right corner<sup>[85]</sup>.

以翻转  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的铁电极化, 如图 22(a) 所示<sup>[92]</sup>. 20 K 以下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁电极化达到饱和, (001) 方向的铁电极约为  $5.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Yamauchi 等<sup>[93]</sup> 通过第一性原理计算研究了低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的自发铁电极化. 对称性分析表明  $P2/c$  空间群具有中心反演对称性, 因而具有顺电性 (paraelectricity, PE).

$Cc$  空间群为非中心反演对称群, 因此在  $Cc$  空间群下  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有铁电性 (ferroelectricity, FE), 由于  $Cc$  空间群在  $b$  轴方向具有镜面对称性, 在  $b$  轴方向不具有电极化性质, 只在  $a, c$  轴方向上存在有限的极化矢量  $\mathbf{P}$ , 如图 22(b) 所示<sup>[93]</sup>. 与 Jeng 等<sup>[36,54]</sup> 报道的结果一致, 顺电相中的电荷有序为纯 3:1 模

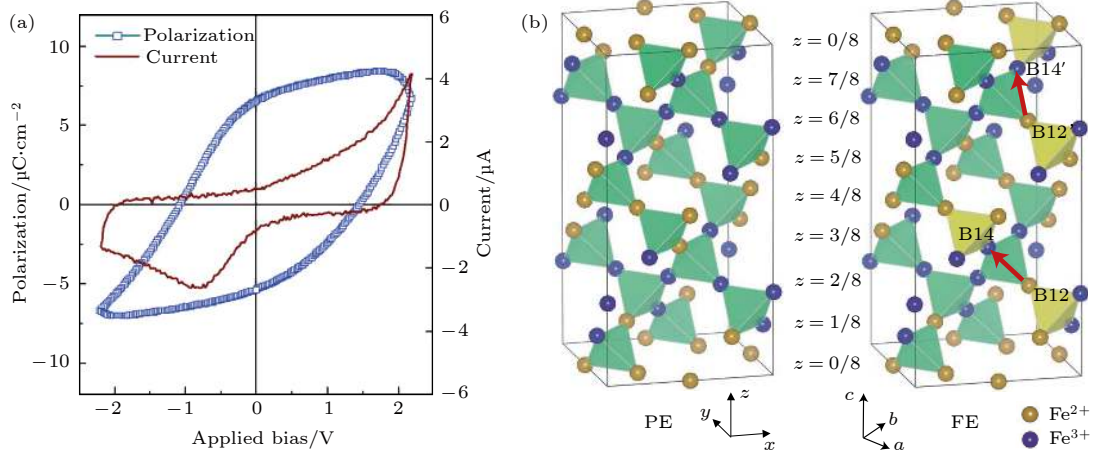


图 22 (a)  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nd}:\text{SrTiO}_3$  异质结构的电滞回线<sup>[92]</sup>; (b)  $P2/c$  (左图) 和  $Cc$  空间群 (右图) 的  $\text{Fe}_B$  离子结构. 橙色和蓝色球表示  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ . 红色箭头表示电荷转移引起的电偶极矩<sup>[93]</sup>

Fig. 22. (a) Dielectric hysteresis loop of  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nd}:\text{SrTiO}_3$  heterostructure<sup>[92]</sup>; (b) ionic structure of Fe octahedral sites with  $P2/c$  (left) and  $Cc$  (right) space groups. Orange and blue balls represent the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions. Electric dipole moments caused by charge shifts are indicated by red arrows<sup>[93]</sup>.



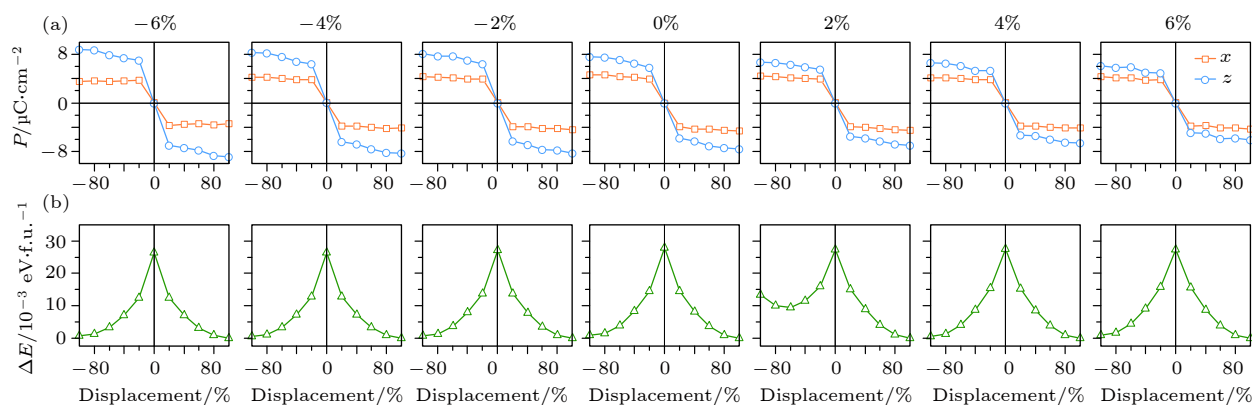

 图 23 (a) 低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁电极化在  $x, z$  轴方向的分量; (b) 体系总能随应力的变化<sup>[94]</sup>

 Fig. 23. (a) Ferroelectric polarization along the  $x$  and  $z$  axes; (b) strain dependent total energy<sup>[94]</sup>.

式, 铁电相中为 75%(3:1)+25%(2:2), 这两种电荷有序模型的区别可以理解成  $\text{Fe}_{\text{B}12}$ ,  $\text{Fe}_{\text{B}14}$  和  $\text{Fe}_{\text{B}12}$ ,  $\text{Fe}_{\text{B}14}$  互相发生了交换. 为了进一步研究铁电性, Yamauchi 等<sup>[93]</sup> 通过比较 Berry 相方法计算的极化矢量  $\mathbf{P}_{\text{Berry}}$  和点电荷模型 (point charge model, PCM) 得出的极化矢量  $\mathbf{P}_{\text{PCM}}$ , 发现  $\mathbf{P}$  是由电荷有序重新排列引起的, 因此  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是一种由电荷有序导致的具有较强电极化的多铁性材料.

2018 年, Liu 和 Mi<sup>[94]</sup> 进一步研究了外加应力对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  自发铁电极化的影响, 对比了基于点电荷模型、极化量子数和贝利相位方法计算得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  铁电极化值. 基于点电荷模型, Liu 等<sup>[94]</sup> 首先确定了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  自发铁电极化的方向沿  $-x$  和  $-z$  方向. 利用贝利相位的方法, 在不受外加应力下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的自发铁电极化为  $(4.62, 0, 7.58) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 当应力由 +6% 的张应力转变至 -6% 的压应力时,  $z$  轴方向的自发铁电极化由  $6.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加至  $8.85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 如图 23 所示.

## 4 总结与展望

本文主要介绍了 Verwey 相变处  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结构、磁性和电输运特性. 从  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构、电子结构、磁性和电子输运特性等角度回顾了 Verwey 相变的研究过程. 自 Verwey 相变被发现以来,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构与电荷有序模式始终是凝聚态物理领域的一个研究重点. 早期对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶体结构的研究受到孪晶的影响, 无法通过衍射法获得精确的结果. 磁各向异性的研究表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格在低温下为单轴晶系, 晶格的  $c$  轴方向为易磁化轴,  $a$  轴为难磁化轴. 基于磁各向异性

的研究结果, 人们通过施加磁场或使用夹具对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行降温可有效地降低样品内部孪晶的密度, 提高衍射结果的精度并最终由 Iizumi 等证明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有单斜结构. 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中存在一个还是多个相变也曾是一个研究热点, 最终由 Matsui 等证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  仅在 120 K 附近发生一级相变. 随着 Verwey 相变中晶格结构、相变动力学等基本性质的逐步确定, 人们着眼于研究 Verwey 相变的电荷有序现象. 第一性原理计算在这一阶段扮演了重要的角色. 计算首先从能量的角度证明低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在具有单斜对称性的  $Cc$  空间群下具有最稳定结构, 基于密度泛函理论发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中  $\text{Fe}_{\text{B}^{2+}}$  和  $\text{Fe}_{\text{B}^{3+}}$  的价电子数量之差小于  $0.5e$ , 与之后 X 射线散射的研究结果一致. 此外, 第一性原理计算还发现低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中存在轨道有序行为, 并对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电荷有序分布模式、Fe-Fe 离子聚合模式及转变温度附近  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有带隙等一系列问题给出答案. 三极化子概念的提出, 标志着人们对低温相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结构的认识进入了新的阶段. 时间分辨 X 射线衍射结果和各向异性磁电阻研究结果均证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在相变处三极化子的形成迟于 Verwey 相变. 虽然人们对 Verwey 相变附近  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶体结构、电荷有序、磁性、电输运性质和铁电性等已经开展了深入的研究工作, 但  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Verwey 相变、电荷有序、相变处电子-声子耦合以及 130 K 处磁各向异性转变等现象的物理机制仍需要人们进一步澄清.

## 参考文献

- [1] Verwey E J W 1939 *Nature* **144** 327

- [2] Renger K 1913 *Ph. D. Dissertation* (Zürich: Swiss Federal Institute of Technology Zürich)
- [3] Parks G S, Kelly K K 1926 *J. Phys. Chem.* **30** 47
- [4] Millar R W 1929 *J. Am. Chem. Soc.* **51** 215
- [5] Okamura T 1932 *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* **21** 231
- [6] Ellefson B S, Taylor N W 1934 *J. Chem. Phys.* **2** 58
- [7] Weiss P, Forrer R 1929 *Ann. Phys.* **12** 279
- [8] Bragg W H 1915 *Philos. Mag.* **30** 305
- [9] Bragg W H and Brown G B 1926 *Z. Kristallogr.* **63** 122
- [10] Claassen A 1926 *Proc. Phys. Soc.* **38** 482
- [11] Néel L 1948 *Ann. Phys.* **3** 137
- [12] Verwey E J W, Heilmann E L 1948 *J. Chem. Phys.* **16** 1091
- [13] Verwey E J W, Haayman P W, Romeijn F C 1947 *J. Chem. Phys.* **15** 181
- [14] Westrum E F, Grønvdol F 1969 *J. Chem. Thermodyn.* **1** 543
- [15] Cullen J R, Callen E R 1971 *Solid State Commun.* **9** 1041
- [16] Evans B J, Westrum E F 1972 *Phys. Rev. B* **5** 3791
- [17] Cullen J R, Callen E R 1973 *Phys. Rev. B* **7** 397
- [18] Chakraverty B K 1974 *Solid State Commun.* **15** 1271
- [19] Buckwald R A, Hirsch A A 1975 *Solid State Commun.* **17** 621
- [20] Bartel J J, Westrum E F, Haas J L 1976 *J. Chem. Thermodyn.* **8** 575
- [21] Matsui M, Todo S, Chikazumi S 1977 *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 1517
- [22] Rigo M O, Kleinclauss J 1980 *Philos. Mag. B* **42** 393
- [23] Senn M S, Wright J P, Atfield J P 2012 *Nature* **481** 173
- [24] Miles P A, Westphal W B, von Hippel A 1957 *Rev. Mod. Phys.* **29** 279
- [25] Wright J P, Atfield J P, Radaelli P G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266401
- [26] Bohra M, Agarwal N, Singh V 2019 *J. Nanomater.* **2019** 8457383
- [27] Bickford Jr L R 1950 *Phys. Rev.* **78** 449
- [28] Kato K, Iida S 1981 *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** 2844
- [29] Chikazumi S, Chiba K, Suzuki K and Chikazumi S 1970 *Proceedings of the International Conference on Ferrites* Kyoto, Japan, July 6–15, 1970 p595
- [30] Iida S, Yamamoto M, Umemura S 1974 *AIP Conf. Proc.* **18** 913
- [31] Vieland L J 1975 *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **31** 753
- [32] Shirane G, Chikazumi S, Akimitsu J, Chiba K, Matsui M, Fujii Y 1975 *J. Phys. Soc. Jpn.* **39** 949
- [33] Iizumi M, Shirane G 1975 *Solid State Commun.* **17** 433
- [34] Iizumi M, Koetzle T F, Shirane G, Chikazumi S, Matsui M, Todo S 1982 *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **38** 2121
- [35] Wright J P, Atfield J P, Radaelli P G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 214422
- [36] Jeng H T, Guo G Y, Huang D J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195115
- [37] Senn M S, Loa I, Wright J P, Atfield J P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 125119
- [38] Anderson P W 1956 *Phys. Rev.* **102** 1008
- [39] Weng S C, Lee Y R, Chen C G, Chu C H, Soo Y L, Chang S L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 146404
- [40] de Jong S, Kukreja R, Trabant C, Pontius N, Chang C F, Kachel T, Beye M, Sorgenfrei F, Back C H, Bräuer B, Schlotter W F, Turner J J, Krupin O, Doehler M, Zhu D, Hossain M A, Scherz A O, Fausti D, Novelli F, Esposito M, Lee W S, Chuang Y D, Lu D H, Moore R G, Yi M, Trigo M, Kirchmann P, Pathey L, Golden M S, Buchholz M, Metcalf P, Parmigiani F, Wurth W, Föhlisch A, Schüßler-Langeheine C, Dürr H A 2013 *Nat. Mater.* **12** 882
- [41] Mi W B, Guo Z B, Wang Q X, Yang Y, Bai H L 2013 *Scr. Mater.* **68** 972
- [42] Margulies D T, Parker F T, Spada F E, Goldman R S, Li J, Sinclair R, Berkowitz A E 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9175
- [43] Liu X, Mi W B, Zhang Q, Zhang X X 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 012401
- [44] Margulies D T, Parker F T, Rudee M L, Spada F E, Chapman J N, Aitchison P R, Berkowitz A E 1997 *Physical Review Letters* **79** 5162
- [45] Fitzgerald A G, May T G 1976 *Thin Solid Films* **35** 201
- [46] Celotto S, Eerenstein W, Hibma T 2003 *Eur. Phys. J. B* **36** 271
- [47] Liu X H, Liu W, Zhang Z D 2017 *Phys. Rev. B* **96** 094405
- [48] McKenna K P, Hofer F, Gilks D, Lazarov V K, Chen C, Wang Z C, Ikuhara Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 6740
- [49] Kasama T, Church N S, Feinberg J M Dunin-Borkowski R E, Harrison R J 2010 *Earth Planet. Sci. Lett.* **297** 10
- [50] Kasama T, Harrison R J, Church N S, Nagao M, Feinberg J M, Dunin-Borkowski R E 2013 *Phase Transitions* **86** 67
- [51] de la Figuera J, Novotny Z, Setvin M, Liu T J, Mao Z Q, Chen G, N'Diaye T A, Schmid M, Diebold U, Schmid K A, S.Parkinson G 2013 *Phys. Rev. B* **88** 161410
- [52] Chen C L, Li H P, Seki T, Yin D Q, Sanchez-Santolino G, Inoue K, Shibata N, Ikuhara Y 2018 *ACS Nano* **12** 2662
- [53] Atfield J P 2014 *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **61** S43
- [54] Jeng H T, Guo G Y, Huang D J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 156403
- [55] Liu X, Yin L, Mi W B 2017 *Sci. Rep.* **7** 43403
- [56] Verwey E J W, Haayman P W 1941 *Physica* **8** 979
- [57] Cullen J R, Callen E 1970 *J. Appl. Phys.* **41** 879
- [58] Mott N F 1990 *Metal-insulator transitions* (2nd Ed.) (London: Taylor and Francis) p68
- [59] Chakraverty B K 1980 *Philos. Mag. B* **42** 473
- [60] Seo H, Ogata M, Fukuyama H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 085107
- [61] van den Brink J, Khomskii D I 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 434217
- [62] García J, Subías G, Proietti M G, Blasco J, Renevier H, Hodeau J L, Joly Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054110
- [63] Nazarenko E, Lorenzo J E, Joly Y, Hodeau J L, Mannix D, Marin C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056403
- [64] Leonov I, Yaresko A N, Antonov V N, Korotin M A, Anisimov V I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 146404
- [65] Liu X H, Chang C F, Rata A D, Komarek A C, Tjeng L H 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16027
- [66] Calhoun B A 1954 *Phys. Rev.* **94** 1577
- [67] Palmer W 1963 *Phys. Rev.* **131** 1057
- [68] Domenicali C A 1950 *Phys. Rev.* **78** 458
- [69] Balberg I 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 1294
- [70] Kostopoulos D 1972 *Phys. Status Solidi* **9** 523
- [71] Gong G Q, Gupta A, Xiao G, Qian W, Dravid V P 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5096
- [72] Rozenberg G K, Hearne G R, Pasternak M P, Metcalf P A, Honig J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6482
- [73] Ziese M, Blythe H J 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** 13
- [74] Feng J S Y, Pashley R D, Nicolet M A 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** 1010
- [75] Margulies D T, Parker F T, Rudee M L, Spada F E, Chapman J N, Aitchison P R, Berkowitz A E 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5162
- [76] Voogt F C, Palstra T T M, Niesen L, Rogojuanu O C, James M A, Hibma T 1998 *Phys. Rev. B* **57** R8107
- [77] Eerenstein W, Palstra T T M, Saxena S S Hibma T 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 247204
- [78] Ramos A V, Moussy J B, Guittet M J, Bataille A M,

- Gautier-Soyer M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103902
- [79] Li P, Zhang L T, Mi W B, Jiang E Y, Bai H L 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 033908
- [80] Sofin R G S, Arora S K, Shvets I V 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134436
- [81] Ramos R, Arora S K, Shvets I V 2008 *Phys. Rev. B* **78** 214402
- [82] Li P, Jiang E Y, Bai H L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 092502
- [83] Hu C R, Zhu J, Chen G, Li J X, Wu Y Z 2012 *Phys. Lett. A* **376** 3317
- [84] Ding Z, Li J X, Zhu J, Ma T P, Won C, Wu Y Z 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17B
- [85] Liu X, Mi W B, Zhang Q, Zhang X X 2017 *Phys. Rev. B* **96** 214434
- [86] Rado G T, Ferrari J M 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5166
- [87] Iwachi K, Kita Y, Koizumi N 1980 *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** 1328
- [88] Kato K, Iida S 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 1335
- [89] Kato K, Iida S, Yanai K, Mizushima K 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **83** 783
- [90] Miyamoto Y, Ishiyama K 1993 *Solid State Commun.* **87** 581
- [91] Miyamoto Y, Ishihara S, Hirano T, Tkada M, Suzuki N 1994 *Solid State Commun.* **89** 51
- [92] Alexe M, Ziese M, Hesse D, Esquinazi P, Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S, Gösele U 2009 *Adv. Mater.* **21** 4452
- [93] Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 212404
- [94] Liu X, Mi W B 2018 *Front. Phys.* **13** 134204

INVITED REVIEW

## Structure, magnetic and transport properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ near verwey transition\*

Liu Xiang    Mi Wen-Bo<sup>†</sup>

(Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparation Technology,

School of Science, Tianjin University, Tianjin 300354, China)

( Received 19 November 2019; revised manuscript received 17 December 2019 )

### Abstract

As the first known metal-insulator transition, Verwey transition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  attracts much attention due to its fascinating physics. With the decreasing temperature across Verwey temperature,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  undergoes the transition of lattice distortion, charge ordering, electricity, magnetic anisotropy, etc, but the magnetic ground state keeps the ferrimagnetism. The comprehension of the underlying physics in Verwey transition facilitates the understanding of metal-insulator transition in other strongly-correlated systems. Nevertheless, the mechanism of Verwey transition is still debated after the first glimpse of Verwey transition. In this paper, we summarize the research history and current status of Verwey transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The investigations of lattice structure, charge ordering, electronic transport, magnetic and ferroelectric properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  across Verwey transition are reviewed. Finally, the summary and outlook are given.

**Keywords:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Verwey transition, charge ordering, magnetic anisotropy

**PACS:** 05.70.Fh, 64.60.-i, 71.30.+h, 73.43.Qt

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191763

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1632152).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: miwenbo@tju.edu.cn