

# 纳米金属镝的传导电子定域化\*

侯碧辉† 刘凤艳 岳明 王克军

(北京工业大学应用数理学院,材料科学与工程学院,北京 100124)

(2010年2月2日收到;2010年5月4日收到修改稿)

研究不同粒径的稀土金属镝(Dy)纳米晶块体材料的电阻率随温度的变化. 电阻率包括剩余电阻率 $\rho_{\text{res}} = \rho(0)$ 、磁散射电阻率 $\rho_{\text{mag}}(T)$ 和声子散射电阻率 $\rho_{\text{pho}}(T)$ . 样品的平均粒径分别为10, 30, 100和1000 nm. 实验发现磁散射电阻率 $\rho_{\text{mag}}(T)$ 和声子散射电阻率 $\rho_{\text{pho}}(T)$ 随温度升高而变大. 样品电阻率的测量值在 $(0.8\text{--}252) \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 范围,体现出类金属的特征. 实验还发现平均粒径为10 nm的样品的剩余电阻率 $\rho(0)$ 约为 $98.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ,比其他样品的剩余电阻率大一个数量级,这是无序化使电子能带变窄出现带尾和定域化电子的实验例证.

**关键词:** 镝金属电性, 定域化, 能带论, 无序

**PACS:** 72.10.Di, 72.10.Fk

## 1. 引言

目前重稀土元素镝(Dy)在许多高新技术领域起着越来越重要的作用,对镝的研究也涉及到很多方面,包括高磁晶各向异性,大的局域磁矩,复杂磁结构<sup>[1]</sup>,磁热特性<sup>[2]</sup>,相变对应的居里温度和奈尔温度与外加磁场、温度及结构变化的关系<sup>[3-8]</sup>,霍尔效应<sup>[9]</sup>,电阻温度效应<sup>[10,11]</sup>,热导和Lorenz函数效应,等等<sup>[12]</sup>. 研究表明,随着温度升高,Dy金属经历从正交晶系的铁磁相向六角密积结构的反铁磁相和顺磁相转变,其居里温度 $T_C$ 和奈尔温度 $T_N$ 约为90 K和180 K. 对单晶金属Dy,其易轴方向沿 $[11\bar{2}0]$ 方向,磁场在3 kOe(1 Oe = 79.5775 A/m)时即达到饱和,比饱和磁化强度约为 $350 \pm 2 \text{ egs/g}$ <sup>[13]</sup>. 但是对于多晶金属Dy,磁场达到9T时也远未达到饱和<sup>[14]</sup>,9T时的磁化强度也相对较低,这是因为多晶样品自发磁化强度 $M_s(T)$ 是各向异性的平均值,单晶饱和磁化强度是多晶的 $4/\pi$ 倍<sup>[13]</sup>. 我们曾对纳米晶Dy的磁特性进行了研究,多晶金属Dy和纳米晶Dy都有铁磁和反铁磁相,纳米晶的磁性相对于多晶减弱,居里温度 $T_C$ 和奈尔温度 $T_N$ 降低<sup>[14]</sup>,但是当平均粒径减小到10 nm时,其居里温度反而升高,而且我们通过升、降温磁-热( $\sigma$ - $T$ )

曲线不重复实验证实铁磁—顺磁相变是一级相变<sup>[14]</sup>. 按本文样品序号,将其居里温度 $T_C$ 和奈尔温度 $T_N$ 以及基本特征列于表1.

表1 多晶金属Dy和纳米晶金属Dy块体样品的  
烧结温度、粒径、密度和磁相变温度

样品 序号	烧结 温度/K	平均 粒径/nm	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	$T_C$ /K	$T_N$ /K
1	—	1000	8.536	82	181
2	773	100	8.448	64	180
3	673	30	—	—	—
4	573	10	8.325	100	171

在对纳米晶块体金属Dy的磁性研究的基础上<sup>[14]</sup>,本文对其电性能进行研究,讨论纳米化对Dy的能带结构影响的效应,并为进一步研究纳米晶Dy的实际应用提供有用的信息.

## 2. 实验

样品是用放电等离子烧结(SPS)技术制备的,设备型号为SPS-5.40 MK-IV/ET. 此设备能在可控条件下制备粒径均匀的纳米材料. 以高纯度(>99.99 wt%)Dy金属粗晶块体材料(平均粒径为1000 nm)为原料,在高纯氩气保护下利用高能振动球磨机研磨50 h之后,将粉末装入硬质合金模具,

\* 国家自然科学基金(批准号:50771002)资助的课题.

† E-mail: houbh@bjut.edu.cn

在 500 MPa 压强和不同温度下用放电等离子烧结装置快速烧结成为全致密块体材料. 研究的四个样品分别为:多晶(平均粒径为 1000 nm,样品 1)和在 773 K(平均粒径为 100 nm,样品 2),673 K(平均粒径为 30 nm,样品 3),573 K(平均粒径为 10 nm,样品 4)下烧结的纳米晶块体. 利用多功能物理性质测试系统(PPMS)测量了样品的电阻率  $\rho(T)$  随温度的变化规律.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. Dy 的类金属特性

图 1 是在 5—300 K 温度范围,四个样品和 Dy 单晶的样品沿  $a$  和  $c$  轴<sup>[11]</sup>的电阻率-温度( $\rho$ - $T$ )曲线. 样品的  $\rho$ - $T$  曲线变化趋势都表现出金属特征. 但这些电阻率的数值在  $(0.8-252) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  范围,比碱金属(Li, Na, K)的大 2 个量级,比半导体 Ge 的小 4 个量级<sup>[15]</sup>,属于类金属. 如上所述,对样品磁性研究的结果表明,多晶金属 Dy 和纳米晶 Dy 都有铁磁和反铁磁相,居里温度  $T_C$  大约在 80 K,奈尔温度  $T_N$  大约在 180 K<sup>[14]</sup>,而且铁磁相变是一级相变<sup>[14]</sup>. 也就是说在温度范围 0—80 K 样品表现为铁磁性,在 80—180 K 样品表现为反铁磁性,在 180 K 以上样品表现为高温顺磁性. 磁性相变温度与图 1 中  $\rho$ - $T$  曲线斜率变化有对应关系. 由图 1 可见,单晶沿  $a, c$  轴方向的  $\rho$ - $T$  曲线与多晶样品的  $\rho$ - $T$  曲线在奈尔温度  $T_N$  以下基本重合,而在顺磁状态差异较大,表明各向异性主要发生在顺磁温区<sup>[11]</sup>. 三个纳米晶样品与多晶、单晶样品比较差异较大,在 673 K

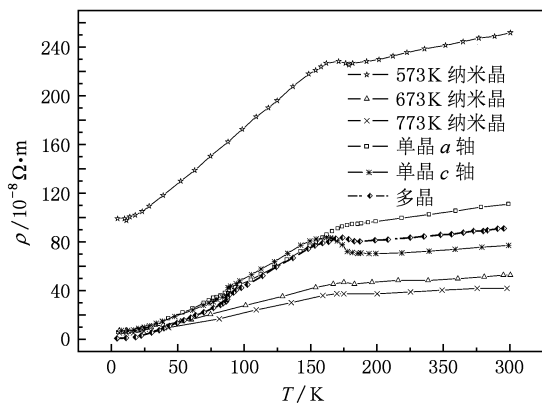


图 1 样品在 5—300 K 温度范围的电阻率-温度( $\rho$ - $T$ )曲线(单晶样品的曲线来源于文献[11])

和 773 K 烧结的两个纳米晶样品的电阻率比多晶样品的整体偏低,而在 573 K 烧结的纳米晶电阻率却在不同温区都比晶粒大的样品大了一个量级. 本文着重讨论这一现象.

为了便于比较,在表 2 中列出四个样品在 50, 150 和 250 K 的电阻率测量值,以及电阻率-温度曲线外延到 0 K 时的数值.

表 2 样品在 0, 50, 150 和 250 K 时的电阻率  $\rho(T)$  和 0 K 时的迁移率  $\mu(0)$

样品	平均粒径/nm	$\rho / 10^{-8} \Omega \cdot m$				$\mu(0) / 10^{-4} m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
		0 K	50 K	150 K	250 K	
1	1000	0.78	19.95	90.04	154.46	146.1
2	100	5.04	11.15	33.92	41.12	22.6
3	30	6.10	14.45	41.62	48.82	18.7
4	10	98.62	127.79	218.79	241.39	1.16

#### 3.2. 金属 Dy 中的电阻率-温度特征分析

金属和类金属的电阻率包括三方面的贡献,即

$$\rho(T) = \rho_{res} + \rho_{mag}(T) + \rho_{pho}(T), \quad (1)$$

其中  $\rho_{res}$  为剩余电阻率,  $\rho_{mag}(T)$  为磁散射电阻率,  $\rho_{pho}(T)$  为声子散射电阻率.

##### 3.2.1. 剩余电阻率 $\rho_{res} = \rho(0)$

剩余电阻率  $\rho_{res}$  与温度无关<sup>[11]</sup>, 而只与电子浓度  $n$  有关, 是电阻率  $\rho(T)$  曲线外延到温度 0 K 时的值, 将  $\rho_{res}$  记为  $\rho(0)$ . 为了便于分析, 在图 1 中还引用了单晶样品的数据<sup>[11]</sup>. 从图 1 可看出, 除平均粒径为 10 nm 的样品 4 以外, 其余 5 条  $\rho(T)$  曲线的剩余电阻率  $\rho(0)$  的数值都很接近, 小于  $8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ , 而样品 4 的剩余电阻率  $\rho(0)$  约为  $100 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ , 增大了一个量级. 上述现象表明, Dy 单晶、多晶、以及平均粒径分别为 100 nm 和 30 nm 的样品中的电子浓度的数值都很相近, 只有样品 4 的电子浓度小了几乎一个数量级, 这主要是纳米化对能带结构的影响造成的.

纳米材料的宏观电磁特性变化是微观结构无序所导致的结果. 由金属能带论可知, 在二维和三维纳米结构中, 当无序相达到某个临界值时, 会出现一些传导电子的定域化<sup>[15,16]</sup>, 也就是在价带顶和导带底形成带尾, 能带与带尾相连之处有迁移率边, 处在价带顶的带尾中的空穴和导带底的带尾中的电子, 其迁移率等于零, 不再是载流子<sup>[17,18]</sup>, 称这样的电子处在定域态, 而称其他迁移率不等于零的

传导电子处在扩展态. 对于 Dy 金属, 其 6s 电子为传导电子, 其电子浓度的数值与贵金属相当, 但其电阻率却远高于贵金属, 这说明金属 Dy 的电子本身迁移率  $\mu$  较小, 而对于平均粒径为 10 nm 的样品 4, 由于部分 6s 传导电子成为了局域电子, 致使其真实的传导电子数目减少, 导致样品 4 的剩余电阻率远远大于其他样品的剩余电阻率.

Mott 认为电子定域—退定域转变是不连续的, 扩展态在迁移率边处有一最小金属电导率<sup>[19]</sup>. 基于 Ioffe-Regel 判据<sup>[20]</sup>, Mott 认为金属中电子平均自由程的下限为原子间距, 近似计算得到三维情况下最小金属电导率为

$$\sigma_{\min}^{3D} \approx \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{e^2}{\hbar} \right) \left( \frac{1}{a} \right), \quad (2)$$

其中  $a$  为晶格常数. 上式可得最大金属电阻率约为  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . 由图 1 可见, 573K 下烧结的样品 4 电阻率在  $200\text{--}250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  范围内, 基本与计算的理论值相符.

为了便于分析比较, 按照金属电子论来估算一下样品的电子浓度  $n$ . Dy 原子的两个 6s 传导电子是 Dy 金属特性的根源. 根据晶体结构 Dy 金属在低温正交相的晶格常数  $a = 0.3603 \text{ nm}$ ,  $b = 0.3571 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5673 \text{ nm}$ <sup>[8]</sup>, 求得电子浓度  $n$  为

$$\begin{aligned} n &= 2Z/V = \frac{2 \times 2}{abc} \\ &= \frac{2 \times 2 \times 10^{27}}{0.3606 \times 0.3571 \times 0.5673 \text{ m}^3} \\ &= 5.476 \times 10^{28} / \text{m}^3, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 2 表示每个原胞有两个原子,  $Z$  是每个原子提供的电子数,  $V$  为原胞体积. 很明显, 通过晶体结构和密度也能求得电子浓度  $n$ . 金属 Dy 的铁磁—反铁磁相变伴随从正交结构到六角密堆积的结构相变<sup>[8]</sup>, 从(3)式可看出结构的变化对电子浓度  $n$  有一定的影响. 金属 Dy 电子浓度的数值比碱金属还大, 与贵金属 Ag ( $5.86 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ ), Au ( $5.90 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ ) 相当, 而金属 Dy 的电阻率  $\rho$  却比碱金属和贵金属都大 2 个量级, 这一方面表明金属电子论对稀土金属不太合适, 另一方面是因为金属 Dy 电子的迁移率  $\mu$  较小. 电阻率  $\rho$ 、迁移率  $\mu$ 、电子浓度  $n$  及电子电量  $e$  之间的关系为<sup>[15]</sup>

$$\mu\rho = 1/ne, \quad (4)$$

电子浓度  $n$  确定的情况下, 电阻率  $\rho$  大, 则迁移率  $\mu$  小. 四个金属 Dy 样品的电阻率都比碱金属的大, 这表明金属 Dy 的 6s 电子的迁移率  $\mu$  比碱金属的小很

多. 由  $\rho(0)$  的数值从(4)式求得四个样品在 0K 时迁移率的数值见表 2.

由图 1 还发现, 样品 2 和 3 的剩余电阻率  $\rho(0)$  比样品 1 还小, 这一方面表明, 晶粒大于 30 nm 的结构对金属 Dy 的能带结构没有大的影响, 不存在传导电子定域化的情况, 或者说尚未出现带尾. 另一方面表明, 磁性散射和声子散射电阻率也不容忽视.

### 3.2.2. 磁散射电阻率 $\rho_{\text{mag}}(T)$ 和声子散射电阻率 $\rho_{\text{pho}}(T)$

磁散射电阻率  $\rho_{\text{mag}}(T)$  与磁性或“磁子”的散射有关, 它随着磁熵而增加, 在最高的磁有序相变温度以上与温度无关. 从图 1 可看出, 当温度高于 20 K, Dy 金属的电阻率在铁磁、反铁磁和顺磁状态下随温度的变化几乎都是线性的, 只是变化率不同. 表 3 列出单晶、多晶和三个平均粒径不同的纳米晶在铁磁、反铁磁和高温顺磁状态下电阻率随温度的变化率  $d\rho/dT$ . 由表 3 看出, 对每一个样品, 电阻率随温度的变化率  $d\rho/dT$  都是反铁磁相最大, 其次是铁磁相, 最小的是顺磁相. 顺磁相为磁无序相, 只包含剩余电阻率和声子散射电阻率; 而铁磁和反铁磁相则还包含磁散射电阻率在内, 而反铁磁相的电子自旋排列方式相对于铁磁相更加不利于电子的迁移运动, 导致其电阻率随温度的变化率  $d\rho/dT$  最大.

表 3 单晶、多晶和纳米晶样品的电阻率随温度的变化率  $d\rho/dT$  ( $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}/\text{K}$ )

样品	铁磁	反铁磁	高温顺磁
单晶 $a$ 轴	0.503	0.624	0.141
单晶 $c$ 轴	0.423	0.602	0.057
样品 1	0.437	0.577	0.098
样品 2	0.222	0.227	0.034
样品 3	0.268	0.269	0.056
样品 4	0.879	0.916	0.234

对 Dy 金属, 其居里温度和奈尔温度随粒径大小略有变化, 居里温度大致在 80 K 左右, 奈尔温度大致在 180 K 左右, 与图中折线的拐点相对应. 而且, 由 XRD 实验知道在反铁磁和高温顺磁状态下金属 Dy 的结构都属于六角密积结构, 电阻率的改变不是由于结构不同引起的, 由此可见不同粒径的样品, 它们的电阻率随温度变化率的差别与金属内形成的内禀磁场有关. 对一般金属, 有垂直于电流方向的外加磁场时, 由于洛伦兹力, 电子在导体内部有回旋运动, 磁场越强, 回旋轨道半径越小, 从而产

生的磁阻越大. 对于磁性材料, 即使没有外加磁场, 也会有内部形成的内禀磁场存在, 从而产生磁阻. 声子散射电阻率反应的是传导电子在迁移运动中受到的晶格散射, 随温度升高, 晶格振动加剧, 电阻率相应增大. 从理论上讲, 当温度  $T > 0.5T_D$  ( $T_D$  是德拜 Debye 温度) 时, 声子散射电阻率  $\rho_{\text{pho}}(T)$  基本随温度线性变化<sup>[11]</sup>. 样品 2, 3 和 4 的磁性较多晶有所减弱, 使得其内禀磁场所产生的磁阻减小. 对于样品 2 和样品 3, 无序化对其能带结构影响还不明显, 剩余电阻率、磁散射电阻率和声子散射电阻率三部分叠加就表现为其电阻率整体偏低. 而对于样品 4, 无序化对能带的影响明显, 成为影响电阻率的主要因素. 结构无序使得导带的带底出现带尾, 处在带尾的电子是定域化的, 因而使得样品电阻率大幅上升. 这是无序化使电子能带变窄出现带尾和定域化电子的实验例证. 对比样品 4 和样品 3 的电阻率, 可以推断使传导电子定域化的纳米结构无序相的临界值大约为 20 nm.

#### 4. 结 论

金属和类金属的电阻率包括剩余电阻率、磁散射电阻率和声子散射电阻率三部分. 纳米化对贵金属电阻率的影响主要表现在两方面: 无序结构的出现对剩余电阻率的影响和内部磁性变化对磁散射电阻率的影响.

相对于平均粒径 1000 nm 的多晶, 平均粒径为 100 nm 和 30 nm 的纳米晶样品的内禀磁场减小, 产生的磁散射电阻率减小, 但是还没有导致带尾出现, 也就是没有出现传导电子的定域化, 所以此两样品电阻率整体偏低.

而对于平均粒径为 10 nm 的样品, 无序化导致导带出现带尾, 带尾定域态电子的出现使得剩余电阻率大大增加, 从而电阻率整体增大了一个数量级. 这是无序化使电子能带变窄出现带尾和定域化电子的实验例证.

- [1] Jensen J, Mackintosh A R 1991 *Rare Earth Magnetism: Structure and Excitations* (Oxford: Clarendon Press) p403
- [2] Chernyshov A S, Tsokol A O, Tishin A M, Gschneidner K A, Jr., Pecharsky V K 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184410
- [3] Darnell F J 1963 *Phys. Rev.* **130** 1825
- [4] Hertz R, Kronmüller H 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* **9** 273
- [5] Vorob'ev V V, Krupotkin M Ya, Finkel V A 1985 *Sov. Phys. JETP* **61** 1056
- [6] Izawa T, Tajima K, Yamamoto Y, Fujii M, Fujimaru O, Shinoda Y 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 2640
- [7] Darnell F J, Moore E P 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1337
- [8] Chernyshov A S, Mudryk Y, Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094132
- [9] Rhyne J J 1968 *Phys. Rev.* **172** 523
- [10] Colvin R V, Legvold Sam, Spedding F H 1960 *Phys. Rev.* **120** 741
- [11] Hall P M, Legvold S, Spedding F H 1960 *Phys. Rev.* **117** 971
- [12] Boys D W and Legvold S 1968 *Phys. Rev.* **174** 377
- [13] Behrendt DR, Legvold S, Spedding F H 1958 *Phys. Rev.* **109** 1544
- [14] Yue M, Wang K J, Liu W Q, Zhang D T, Zhang J X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 202501
- [15] Kittel C, 1986 *Introduction to Solid State Physics* 8th edition (NewYork: John Wiley & Sons) p146, 539,208
- [16] Rerbal K, Chazalviel J N, Ozanam F, Solomon I 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302** 585
- [17] Ma S S, Xu H, Liu X L, Wang H Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2852 (in Chinese) [马松山、徐惠、刘小良、王焕友 2007 物理学报 **56** 2852]
- [18] Zhao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 532 (in Chinese) [赵义 2010 物理学报 **59** 532]
- [19] Mooij J H 1973 *Phys. Stat. Sol.* **A17** 521
- [20] Ioffe A F, Regel A R 1960 *Non-Crystalline, Amorphous and Liquid Electronic Semiconductors, in Progress in Semiconductors* (London: Pergamon) 4 p237

## Localization of conduction electrons in nanometer metal Dy\*

Hou Bi-Hui<sup>†</sup> Liu Feng-Yan Yue Ming Wang Ke-Jun

(College of Applied Science, and college of Materials Science and engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 2 February 2010; revised manuscript received 4 May 2010)

### Abstract

The Changes of resistivity with temperature of bulk nanocrystalline metal dysprosium samples with different grain sizes were studied in this paper. The value of the resistivity is a sum of the residual resistivity  $\rho_{\text{res}} = \rho(0)$ , magnetic scatter resistivity  $\rho_{\text{mag}}(T)$  and phonon scatter resistivity  $\rho_{\text{pho}}(T)$ . The mean grain sizes are 10 nm, 30 nm, 100 nm and 1000 nm. It was experimentally found that the magnetic scatter resistivity  $\rho_{\text{mag}}(T)$  and phonon scatter resistivity  $\rho_{\text{pho}}(T)$  increase as temperature increases. The measured values of the resistivities of the four samples are in the range of  $(0.8\text{--}252) \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ , representing metalloid features. Experiments also showed that the residual resistivity  $\rho(0)$  of the sample with 10nm mean grain size is about  $98.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ , which is about one order of magnitude greater than those of the other three samples. This is an experimental example of the energy band narrowing and the appearance of electron localization with the increase of disorder degree.

**Keywords:** electrical property of dysprosium, localization, energy band theory, disorder

**PACS:** 72.10.Di, 72.10.Fk

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771002).

<sup>†</sup> E-mail: houbh@bjut.edu.cn