

# 液态铅的电阻率计算\*

郭风祥 吕婷 贾燕 田学雷†

(山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 济南 250061)

(2010年9月1日收到; 2010年10月10日收到修改稿)

根据费米面实验数据修正 Behari 关于液态铅的模型赝势, 构建新的模型赝势, 结合实验结构因子及硬球结构因子, 计算不同温度下液态铅的电阻率, 计算结果与实验数据较为符合, 并对计算过程中的误差及模型赝势的适用性进行了分析.

**关键词:** 电阻率计算, 电子输运, 液态铅, 模型赝势

**PACS:** 72.15.-v, 72.10.-d, 71.20.Gj, 03.65.Nk

## 1. 引言

铅是人类最早提炼并应用的金属之一, 在现代工业生产中, 广泛应用于建筑、陶瓷、冶金、焊接、电力电缆、新能源、防腐及 X 射线防护材料等领域. 由于铅的液态结构及电子排布的独特性, 近年来众多科研工作者对其熔体结构及物理性质进行了广泛研究. 边秀房等<sup>[1]</sup>使用紧键束缚(TB)模型对液态及过冷态铅的结构进行了动力学模拟, 发现液态 Pb 中存在含有不同类型键对的多种原子集团, 认为液态 Pb 的有序度随温度降低而增加, 特别是在低温下存在二十面体短程有序结构. Reichert 等<sup>[2]</sup>通过全反射 X 射线散射实验观察到了紧邻 Si 表面固液界面处的液态铅的五重局域对称结构, 证明了密堆单原子液态金属中存在二十面体短程有序结构, 使人们对液态、玻璃态等无序系统的短程有序结构有了新的认识, 也使人们对金属的熔化, 凝固, 过冷等现象的微观机理有了更深的了解. Hou 等<sup>[3]</sup>对铅的粘度, 密度, 等效磁导率等物理性质以及结构信息进行了广泛的广泛研究, 均在 923K 左右发现有异常变化, 认为液态铅在降温过程中存在结构的转变. 刘让苏等<sup>[4]</sup>采用分子动力学模拟研究了冷速对液态金属 Pb 凝固过程中微观团簇结构演变的影响, 发现 Pb 存在形成晶态结构与非晶态结构的临界冷速, 并认为冷速越低则越倾向于形成完美的 fcc 晶

态结构. 对于凝聚态物质的电子输运与结构的研究, 前人已做了大量工作<sup>[5-8]</sup>, 作为简单金属的液态 Pb 的电子输运性质也受到很多国内外学者的关注. Behari 等<sup>[9,10]</sup>通过简单模型赝势方法, 采用 sin 与 cos 函数构建无屏蔽赝势, 分别采用自由相近似及自洽场屏蔽方法计算了液态 Pb 在熔点处的电阻率, 但未对其他温度的电阻率进行计算. Davidovic 等<sup>[11]</sup>使用多种模型赝势和屏蔽函数计算了四个温度下的电阻率, 计算结果与实验值非常接近, 最大误差仅 10%. Zou 等<sup>[12]</sup>等采用由逼近实验结构因子的方法得到硬球结构因子, 并对多个温度的 Pb 的电阻率进行了计算, 与实验结果非常符合. 本文通过采用更精确的赝势模型, 基于 Ziman 理论<sup>[13,14]</sup>, 采用 X 衍射实验获得的结构因子及硬球结构因子, 对液态铅的电阻率进行了计算, 结合熔体电子结构变化, 对模型赝势的适应性进行分析, 对 Pb 熔体的电子结构变化有了更深入的了解, 并为过冷态电阻率的计算的赝势模型选择提供了依据.

## 2. 构建模型赝势

### 2.1. 无屏蔽赝势的选择

Behari 的模型赝势在 Al, Pb 等简单液态金属熔点处的电阻率的计算中取得了巨大的成功<sup>[9,12]</sup>, 其模型赝势的参数主要由拟合费米面实验数据<sup>[15]</sup>得

\* 国家自然科学基金(批准号:50971083)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tianxuelei@sdu.edu.cn

到,但是我们在研究时发现其模型赅势不能很好的拟合费米面实验数据,如图1所示,其中 $V_{111}, V_{200}$ 分别表示晶体铅倒易空间中111及200点的赅势傅里叶系数,Behari的模型赅势中,引力部分数量级为10的-57次方与斥力部分数量级10的-47次方有一定差距,尽管使用常温下的结构参数进行赅势形成因子的计算,但是费米球半径,密度等主要参数随温度变化不大,这种误差可能来自无屏蔽赅势的参数错误,因而在Behari的sin,cos模型赅势的基础上,我们采用如下形式的无屏蔽赅势:

$$\omega_b(q) = \frac{1}{\Omega_0} \left( -\frac{4\pi Ze^2 M}{q^2} + N\beta(\sin qr_c - qr_c \cos qr_c) \times \exp(-qr_c) \right), \quad (1)$$

其中 $\Omega_0$ 为原子体积, $Z$ 为价电子数, $e$ 为电子电量,式中的参数 $\beta$ 为斥力强度常数, $r_c$ 为波尔半径数量级的常数, $\beta, r_c$ 的数值根据Behari模型进行选择, $M, N$ 为拟合参数,为无量纲常数,通过根据费米面数据进一步拟合得到.  $-\frac{4\pi Ze^2 M}{q^2}$ 部分表示长程库仑引力势, $N\beta(\sin qr_c - qr_c \cos qr_c) \exp(-qr_c)$ 表示赅势的斥力部分, $\exp(-qr_c)$ 项对高 $q$ 侧斥力衰减,使得高 $q$ 侧斥力趋向于零,与实际情况较为符合<sup>[9]</sup>.

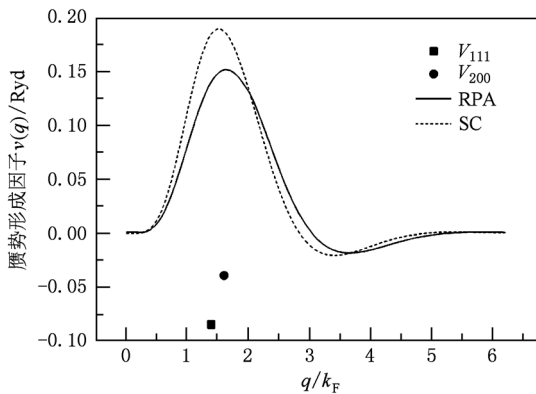


图1 Behari模型赅势形成因子与实验费米面数据

## 2.2. 降电函数的选择

### 2.2.1. 自由相近似模型(random phase approximation, RPA)

根据自由相近似(RPA),液态金属外层电子被近似为自由电子,并且在各向同性的自由电子气中,自由电子间的交换和相互作用被忽略.尽管在处理真实体系时,自由相近似模型在长波长限( $q \rightarrow$

0)及短波长限(高 $q$ 端)仍存在一定的问題<sup>[16]</sup>,甚至在 $2k_F$ 处不可解析.根据Ziman理论可知,对电阻率计算起主要作用的区间为 $1.2k_F-2k_F$ ,因而我们仍然可以采用RPA降电函数构建模型赅势并应用于电阻率计算,根据Price等<sup>[17]</sup>的表述,我们选择如下形式的降电函数:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{k_{TF}^2}{q^2} \left( 0.5 + \frac{4 - (q/k_F)^2}{8q/k_F} \times \ln \left| \frac{2 + q/k_F}{2 - q/k_F} \right| \right). \quad (2)$$

### 2.2.2. 自洽屏蔽模型(selfconsistent screening, SC)

通过假设一定的双体相关函数并应用于局域库仑场的电子交换效果的修正, Singwi等<sup>[18]</sup>基于自洽屏蔽理论得到了SC降电函数,解决了RPA降电函数在高 $q$ 侧的问题.我们根据文献[9,12],对文献[17]中SC公式进行简化,采用下式的降电函数:

$$\epsilon(q) = 1 + (1 - f(q)) \frac{k_{TF}^2}{q^2} \times \left( 0.5 + \frac{4 - (q/k_F)^2}{8q/k_F} \ln \left| \frac{2 + q/k_F}{2 - q/k_F} \right| \right), \quad (3)$$

其中局域库仑场与电子交换效果修正函数

$$f(q) = A(1 - \exp(-B(q/k_F)^2)), \quad (4)$$

其中参数 $A, B$ 依据Behari在文献[9]中的表述选择 $A = 0.8994 \text{ au}, B = 0.3401 \text{ au}$ , au表示波尔半径.

(2)式和(3)式中 $k_{TF}^2 = \frac{4}{\pi a_0} \left( \frac{m^*}{m} \right) k_F$ ,  $k_{TF}$ 为Thomas-Fermi屏蔽常数, $k_F$ 为费米球半径, $a_0$ 为波尔半径, $m^*$ 为有效电子质量, $m$ 为电子质量.在此,我们通过引入电子有效质量 $m^*$ 体现能带结构对赅势的影响,根据文献[15]不考虑多体散射效果及电子声子相互作用,有效质量的取值选择为1.0.

## 2.3. 模型赅势求解

根据文献[15]中的费米面实验结果,对我们的模型赅势进行修正,即通过111和200两个倒易点的赅势傅里叶系数 $V_{111}, V_{200}$ 数据来拟合赅势形成因子 $v(q) = \omega_b(q)/\epsilon(q)$ ,可以得到 $M, N$ .本文模型赅势中选用的参数列在表1中,其中 $\text{Ryd} = 13.6057 \text{ eV}$ .

表1 模型赅势参数选择

降电函数	$r_c/\text{au}$	$\beta/\text{Ryd} \cdot \text{au}^3$	$M$ (无量纲)	$N$ (无量纲)
RPA	1.770	199.1	$9.3543 \times 10^9$	1.0454
SC	1.895	220.4	$9.2914 \times 10^9$	1.0400

采用自由相近似与自洽屏蔽降电函数的赝势形成因子与  $q$  关系如图 2 所示.

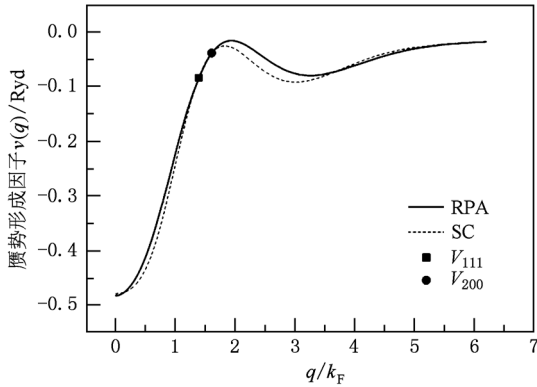


图 2 常温下的 RPA 与 SC 赝势形成因子与  $q/k_F$  的关系

### 3. 液态铅的电阻率计算

对于简单金属, 根据 Ziman 理论<sup>[13,14]</sup>, 液态金属的电阻率可由下式得到:

$$\rho = \frac{3\pi^2\Omega_0}{2e^2h\nu_F^2k_F^4} \int_0^{2k_F} a(q) |v(q)|^2 q^3 dq, \quad (5)$$

其中,  $e$  为电子电量,  $h$  为普朗克常数,  $\nu_F$  为费米波矢,  $a(q)$  为液态铅的结构因子, 赝势形成因子  $v(q) = \omega_b(q)/\epsilon(q)$ .

关于结构因子的使用, 我们分别采用文献[3]中的液态 X 衍射实验结构因子及硬球结构因子来进行电阻率的计算.

实验测得结构因子数据来自文献[3], 如图 3 所示.

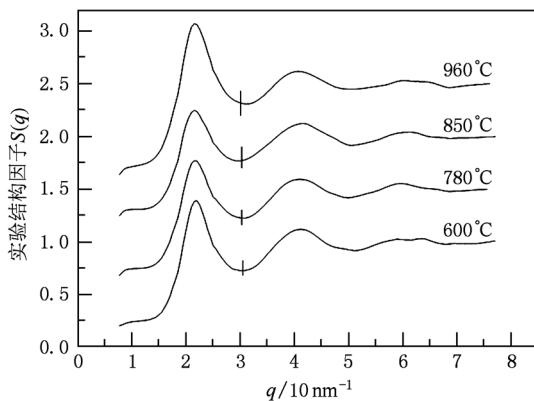


图 3 实验结构因子<sup>[3]</sup>及  $2k_F$  位置

硬球结构因子根据 Ascroft 在文献[19]中的表

述, 本文选择利用下式进行硬球结构因子的计算:

$$a(K\sigma) = \left( 1 + 4n\pi\sigma^2 \int_0^1 s^2 \frac{\sin(sK\sigma)}{sK\sigma} \times (\alpha + \beta s + \gamma s^2) ds \right)^{-1}, \quad (6)$$

式中  $\sigma$  为硬球半径, 根据  $\eta = (\pi/6)n\sigma^3$  可求硬球堆积密度,  $n$  为液态铅的离子数密度,  $\alpha, \beta, \gamma$  均为  $\eta$  的简单函数, 具体数学关系如下:

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta), \quad (7)$$

$$\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4, \quad (8)$$

$$\gamma = (1/2)\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4. \quad (9)$$

根据 Waseda<sup>[20]</sup> 的硬球堆积密度公式

$$\eta(T) = A \exp(-BT), \quad (10)$$

对于液态金属铅, 其中  $A$  取 0.624,  $B$  取  $5.19 \times 10^{-4}$ , 根据文献[3]中的密度值, 不同温度下硬球模型的参数选择如表 2 所示.

表 2 硬球模型参数选择

温度/°C	硬球堆积密度 $\eta$	硬球半径 $\sigma/\text{nm}$	费米球半径 $k_F/\text{nm}^{-1}$
600	0.3967	0.2935	15.2583
780	0.3613	0.2863	15.1592
850	0.3484	0.2834	15.1230
960	0.3291	0.2791	15.0699

计算所得的硬球结构因子见图 4.

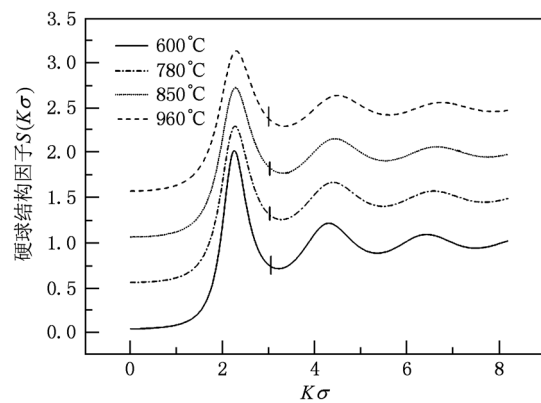


图 4 计算的硬球结构因子及  $2k_F$  位置

### 4. 电阻率计算结果及分析

使用实验结构因子的计算结果如表 3 所示.

用于比较的实验值来自文献[21], \* 表示数据为测量曲线外延值.

表3 实验结构因子电阻率计算结果及误差

温度/°C	RPA/ $10^{-6} \Omega m$	RPA 误差/%	SC/ $10^{-6} \Omega m$	SC 误差/%	实验值 <sup>[21]</sup> / $10^{-6} \Omega m$
600	1.022	5.720	1.140	5.166	1.084
780	1.068	8.640	1.196	2.310	1.169
850	1.189	1.082	1.337	11.231	1.202
960	1.301	3.748	1.442	14.992	1.254*

使用硬球结构因子的计算结果如表4所示。

表4 硬球结构因子电阻率计算结果及误差

温度/°C	RPA/ $10^{-6} \Omega m$	RPA 误差/%	SC/ $10^{-6} \Omega m$	SC 误差/%	实验值 <sup>[21]</sup> / $10^{-6} \Omega m$
600	1.017	6.181	1.111	2.491	1.084
780	1.119	4.277	1.232	5.389	1.169
850	1.158	3.661	1.278	6.323	1.202
960	1.220	2.820	1.351	7.615	1.254*

为更好的分析比较实验数据与计算结果,我们将结果绘制成图5。

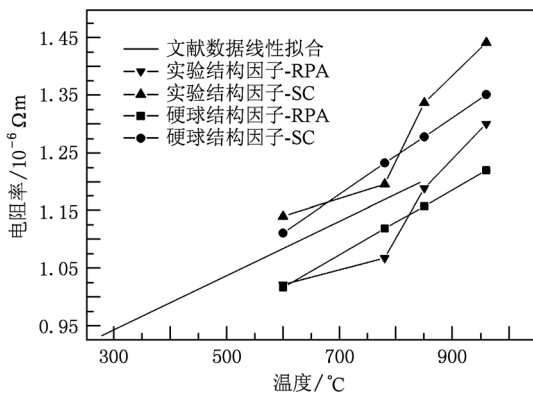


图5 电阻率计算值与实验值比较

#### 4.1. 计算结果分析

如图5所示,我们的计算结果与液态铅电阻率的实验结果较为符合,说明我们建立的赝势模型能够较好地反映液态铅在较高温度的电子传输性质.结合文献,计算结果分析如下:

1)电阻率计算值随温度的增加而增大,这与Gasser等人的实验结果符合.根据Ziman理论,计算过程中使用的实验结构因子和硬球结构因子,随温度升高,第一峰变宽,第一峰高度降低,而第一峰位置向高 $q$ 侧迁移.由于计算过程中使用常温的赝势形成因子来描述较高温度的电子的散射作用,对于 $2k_F$ 值始终在结构因子第一峰右侧的液态铅而言,随着温度升高,结构因子变宽的效果对计算结

果的影响大于主峰降低对结构因子的影响,使得计算电阻率随温度升高而增大.

2)使用硬球结构因子的电阻率计算结果随温度变化较为平缓,而使用实验结构因子的780°C电阻率计算值相对偏小.这是由于硬球模型为理想模型,由Percus-Yevick方程得到的硬球结构因子主要体现硬球熔体中刚性原子分布随温度变化的理想情况,不能反映出液态铅中可能存在的熔体结构随温度的异常变化,因而计算的电阻率结果变化平缓,而计算中使用文献[3]中的实验结构因子,表明在660°C—780°C范围内的配位数,相关球半径存在异常变化,电阻率计算结果恰恰体现了这种结构的异常变化.

3)使用RPA方法与SC方法的电阻率计算值,存在着一定的差异;而使用相同的结构因子时,得到的电阻率变化趋势一致.与实验值相比,SC赝势形成因子的计算结果偏大,RPA赝势形成因子的计算结果偏小,这是由于在影响电阻率计算值的主要区域 $1.2k_F \leq q \leq 2k_F$ 内,SC赝势形成因子的绝对值大于RPA形成因子的绝对值,如图2所示.使用同一结构因子进行计算时,得到的电阻率变化趋势一致,这说明这种变化主要来自结构因子,这与Ziman理论给出的电阻率温度系数公式

$$\frac{T}{\rho_T} \left( \frac{\partial \rho_T}{\partial T} \right)_V = \frac{\int_0^{2k_F} q^3 a(q) |v(q)|^2 (\partial \ln a / \partial \ln T)_V dq}{\int_0^{2k_F} q^3 a(q) |v(q)|^2 dq}$$

的表述相一致.

4)RPA(自由相近似模型)在高温下的计算误

差相对较小,而 SC(自洽屏蔽模型)更适合较低温度的电阻率计算.这在某种程度上是对液态铅中的电子散射及电子结构受温度的影响的反映.正如 Esposito<sup>[22]</sup>强调的,Ziman 公式对简单金属的电阻率的描述较为准确,但是对电子平均自由程相对于原子间距离较小的金属而言,采用自洽模型计算的电阻率结果却会偏大.如同文献[12]中所述,液态铅的平均电子自由程相对较小,随温度升高,液态铅中的电子平均自由程进一步减小,而原子间距离增大,使得 SC 的误差随温度升高而增大.

#### 4.2. 误差分析

结合 Ziman 公式及计算数据,我们认为计算过程中误差主要来源有:

1) 结构因子的截断误差.硬球结构因子在电阻率积分运算中的步长为  $0.1 \text{ nm}^{-1}$ ,实验结构因子的步长为  $0.5 \text{ nm}^{-1}$ ,因而在计算中,根据不同温度的液态铅的  $2k_F$ ,进行截断处理,这必然会导致一定的截断误差,高温下液态铅的  $2k_F$  值由  $660^\circ\text{C}$  的  $15.2583 \text{ nm}^{-1}$  减小到  $960^\circ\text{C}$  的  $15.0699 \text{ nm}^{-1}$ ,而积分上限取  $30.530 \text{ nm}^{-1}$  使得在使用实验结构因子时,较高温度下电阻率计算值偏大.

2) 计算中我们通过拟合常温的费米面数据得到赝势形成因子,并且忽略赝势随温度的变化,尽管  $2k_F$  随温度变化不大,但是费米能的变化约为费米球半径变化的平方<sup>[23]</sup>,费米面的变化又引起用于数据拟合的傅里叶系数的变化,这将带来一定的

误差.

3) 引自其他文献的密度等数据的测量误差,使得在计算系统数密度,电子浓度,费米球半径等参数时会产生一定的误差.实验电阻率值通过图形软件取自文献[21]中的图表,也会使参考的实验值引入一定的误差.

## 5. 结 论

采用拟合费米面实验数据的方法,构造模型赝势并得到液态 Pb 的赝势形成因子与波矢的关系,采用实验结构因子及硬球结构因子,根据 Ziman 理论计算得到的电阻率数值,与实验电阻率比较符合.我们认为,在计算过程中,将液态 Pb 作为简单液态金属处理,符合液态 Pb 的液态结构和电子相互作用.但是由于 Ziman 理论本身基于一系列假设和近似(如 Born 近似),我们采用的模型赝势方法同样由拟合近似得到,因而我们无法通过计算的电阻率值去反推液态铅的熔体结构和电子结构的准确信息.根据计算结果可知,体现自旋轨道相互作用的 SC 模型赝势方法更适于较低温度下液态 Pb 的电阻率计算,采用实验结构因子的计算结果能够反映熔体结构的变化.由此我们推断,SC 模型赝势也适于过冷态铅的电阻率的计算,因此,只要获得过冷液态铅的结构的相关信息,就可以采用模型赝势方法进行过冷态铅电阻率的计算.

- [1] Bian X F, Li H, Zhang J L, Li Y C 2000 *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **16** 47 (in Chinese) [边秀房、李 辉、张景祥、李玉忱 2000 无机化学学报 **16** 47]
- [2] Reichert H, Klein O, Dosch H, Denk M, Honkimaki V, Lippmann T, Reiter G 2000 *Nature* **408** 839
- [3] Hou J X, Guo H X, Sun J J, Tian X L, Zhan C W, Qin X B, Chen X C 2006 *Phys. Lett. A* **358** 171
- [4] Zhou L L, Liu R S, Hou Z Y, Tian Z A, Lin Y, Liu Q H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3653 (in Chinese) [周丽丽、刘让苏、侯兆阳、田泽安、林 艳、刘全慧 2008 物理学报 **57** 3653]
- [5] Zhang J X, Li H, Zhang J, Song X G, Bian X F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4949
- [6] Chen J Z, Zhang J, Han R S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2208
- [7] Wang Q, Lu K Q, Li Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1335 (in Chinese) [王 强、陆坤权、李言祥 2001 物理学报 **50** 1335]
- [8] Lei X L 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 1385 (in Chinese) [雷啸霖 1980 物理学报 **29** 1385]
- [9] Behari J 1973 *J. Phys. F: Met. Phys.* **3** 959
- [10] Behari J 1973 *J. Phys. F: Met. Phys.* **3** 1553
- [11] Davidovic M, Vukajlovic F, Zekovic S, Veljkovic V 1977 *Phil. Mag.* **36** 1257
- [12] Zou X W, Wu X J, Jin Z Z, Tang C H, Ni F S, Xiang M Z 1995 *J. Wuhan University of Natural Sciences* **3** 333
- [13] Ziman J M 1961 *Phil. Mag.* **6** 1013
- [14] Bradley C C, Faber T E, Wilson E G, Ziman J M 1962 *Phil. Mag.* **7** 865
- [15] Anderson J R, Gold A V 1965 *Phys. Rev.* **139** 1459
- [16] Hu G Y, O'Connell 1989 *Phys. Rev.* **40** 3600
- [17] Price D L, Singwi K S, Tosi M P 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2983
- [18] Singwi K S, Sjolander A, Tosi M P, Land R H 1970 *Phys. Rev. B* **176** 589
- [19] Ascroft N W, Lekner J 1965 *Phys. Rev.* **145** 83

- [20] Waseda Y 1981 *The Structure of Non-Crystalline Materials-Liquids and Amorphous Solids* (New York: McGraw-Hill) p54
- [21] Bath A, Gasser J G, Bretonnet J L, Bianchin R, Kleim R 1980 *J. Phys.* **41** 519
- [22] Esposito E, Ehrenreich H, Gelatt C D 1978 *Phys. Rev. B* **18** 3913
- [23] Dreierach O, Evans R, Guntherodt H J, Kunzi H U 1972 *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** 109

## Calculation of electrical resistivity of liquid Pb<sup>\*</sup>

Guo Feng-Xiang Lü Ting Jia Yan Tian Xue-Lei<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China)

(Received 1 September 2010; revised manuscript received 10 October 2010)

### Abstract

A new model pseudopotential is presented following Behari's model and used in the calculation of the electrical resistivity of liquid Pb, with the help of experimental structure factor and hard-sphere structure factor. The results are in good agreement with the experimental data. The validity of the model pseudopotential and errors of calculation are discussed.

**Keywords:** electrical resistivity, electrical transport, liquid Pb, model pseudopotential

**PACS:** 72.15.-v, 72.10.-d, 71.20.Gj, 03.65.Nk

---

\* Project supported by the National Natural Sciences Foundation of China (Grant No. 50971083).

† Corresponding author. E-mail: tianxuelei@sdu.edu.cn