

## 钙钛矿型晶体材料压电效应的杂化轨道解释

胡邦豪 彭浩波 马乐山

(中国科学院武汉物理研究所)

### 一、引言

钙钛矿型材料具有某些优异的性能,在量子电子学、光电子学以及声学等领域得到广泛应用。

早在五十年代, H. Megaw<sup>[1]</sup> 提出: 钙钛矿型材料在通过居里点进入铁电区时, 共价键变得更强的设想。六十年代, W. J. Merz<sup>[2]</sup> 进一步指出: 钙钛矿型压电材料的结构以氧八面体为基。氧八面体内的化学键, 部分是离子键, 部分是共价键, 在居里点以上以离子键为主, 使氧八面体不易畸变, 形成无极性的对称结构; 在居里点以下, 由于共价键的加强, 氧八面体畸变成不对称的结构, 产生压电效应。E. G. Fesenko<sup>[3]</sup> 等人强调: 钙钛矿型结构的铁电态主要由化学键的特性所决定。这种铁电态只有在原子形成非等效方向键足够强的倾向时才能存在, 但这种倾向也不能太强, 以免钙钛矿失去稳定性。

迄今为止从化学键角度对钙钛矿型晶体材料压电效应的解释不能使人十分满意。其一, 在居里点以上, 无法从离子键推论出中心 B 原子与氧原子以六个等效价键结合成氧八面体。其二, 在居里点以下, 晶体形变的同时释放电子, 也难以从共价键获得明确的解释。其三, 当立方结构通过居里点转变为具有压电性的四方结构时, 其化学键如何由离子键为主转变为共价键为主呢? 为了统一解释钙钛矿型材料在居里点上下压电性的变化, 本文从中心 B 原子(如钛原子)与氧原子组成  $d^2sp^3$  杂化轨道出发, 引

用配位体氧原子的配位场微扰理论, 阐明钙钛矿型材料压电效应的微观机理。

### 二、 $d^2sp^3$ 杂化轨道组成等效氧八面体

钙钛矿结构 ( $ABO_3$ ) 中, A 原子的半径较大, 其能级亦较 B 原子和氧原子高<sup>[4]</sup>。它们之间的结合困难, 因此可近似地由 B 原子与氧原子结合成  $BO_6$  氧八面体。

中心 B 原子(如钛原子), 围绕原子核的电子数为 22 个, 按能级高低, 这些电子的空间分布为:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。由于  $3d$  轨道只有两个电子, 因而在能量上简并的五个  $3d$  轨道中, 有三个空轨道和两个只有一个电子的半空轨道。当配位体氧原子存在时, 氧原子的微扰导致钛原子的五个  $d$  轨道分裂成能量不同的  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道: 前者是能级较高的  $d_{x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  对称性轨道; 后者是能级较低的  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  对称性轨道。这种中心原子的  $d$  轨道能级的分裂, 就是人们熟知的配位场效应, 如图 1 所示。

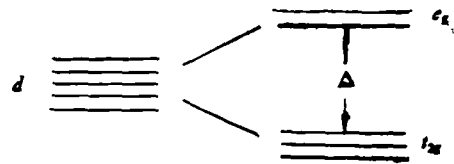


图1  $d$  轨道的能级分裂

下面以中心钛原子组成的  $d^2sp^3$  杂化轨道为例作进一步说明。

若  $BO_6$  氧八面体中每个氧原子放出两个电子  $2s^2 2p^4 \rightarrow 2s^1 2p^3$ , 则总自旋量子数增加, 体系趋向稳定<sup>[4]</sup>。

这时,  $Ti^{4+}$  接受六个配位体放出的 12 个电子, 电子数增加为  $22 + 12 - 4 = 30$ . 其中 18 个电子按  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  填入电子壳层, 构成氦型原子实. 其余的 12 个电子则分为两组: 六个电子填入能级较低三个  $3d(t_{2g})$  轨道; 另六个电子分别占据剩余的两个  $3d(e_g)$  轨道, 一个  $4s$  轨道以及三个  $4p$  轨道, 组成  $d^2sp^3$  八面体杂化轨道, 如图 2 所示. 这是因为钛的原子序数为 22, 在正常情况下, 其内层具有一个氦型原子实  $KL(3s^2)(3p^6)$ , 外层为  $(3d^2)(4s^1)$ . 在未杂化前, 可假定  $TiO_6^{4-}$  中的额外负电荷移到钛原子上, 因而形成  $Ti^{5-}$ , 其中三个电子被激发到能级较高的轨道.

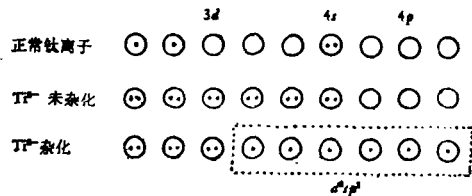


图 2  $d^2sp^3$  杂化轨道

这样, 由两个  $d$  轨道, 一个  $s$  轨道和三个  $p$  轨道 ( $d^2sp^3$ ) 组成了六个等效的八面体型轨道组<sup>[5]</sup>, 可由下列波函数来描述:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\ &\quad + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\ &\quad + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y + \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \\ &\quad - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y + \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}.$$

### 三、压电效应的解释

钙钛矿型结构在微观上, 由于  $d^2sp^3$  杂化轨道形成的六个等效八面体轨道, 其电子云的空间分布为球形对称, 因此在宏观上表现为无极性, 不呈现压电效应. 当通过居里温度进入铁电相区时, 晶胞中 B-O 之间的距离减小. 但是, 在热运动的某一瞬刻, 存在着中心 B 原子与某一方向氧原子的距离小于其他方向氧原子的距离的情况, 则未参与杂化轨道的  $t_{2g}$  轨道的能量, 即因配位体氧原子的静电排斥而提高, 引起  $t_{2g}$  能级分裂. 以  $BaTiO_3$  为例, Ti-O 之间的距离: OI(上)为  $1.86 \text{ \AA}$ , OI(下)为  $2.17 \text{ \AA}$ , OII 为  $2.00 \text{ \AA}$ , 当忽略较远原子上电子的影响, 两电荷相互靠近时, 由静电排斥增加的位能可近似由下式算出:

$$V = e^2/r = (-4.8 \times 10^{-10})^2 / (1.86 \times 1.602 \times 10^{-20}) = 7.74 \text{ eV}$$

其中  $e$  为电子电量, 即  $4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$  而  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$ .  $e_g$  和  $t_{2g}$  之间的能级差  $\Delta$  的范围<sup>[6]</sup>为  $10000 < \Delta < 3000 \text{ cm}^{-1}$ , 而  $8068 \text{ cm}^{-1} \approx 1 \text{ eV}$ . 故  $\Delta$  值通常约为  $1-4 \text{ eV}$  的范围内. 由上式粗略计算可见, 由于钛、氧原子相互靠近, 两电子间静电排斥位能约为  $7.74 \text{ eV}$ , 这一数值远大于  $t_{2g}$  与  $e_g$  之间的能级差  $\Delta$  的范围, 而足以引起能级分裂. 能级跃迁的结果, 使  $d_{xy}$  (或  $d_{yz}, d_{zx}$ ) 轨道放出一个电子, 导致  $(xy)$  平面上电子云的密度减少, 而在  $z$  方向则相对地增加, 电子云分布便由对称变为不对称. 这样在  $(xy)$  平面上电子云对配位体氧原子的吸引作用就较  $z$  方向强, B-O 在  $(xy)$  平面方向上的距离缩小, 而在  $z$  方向的距离增大. 这就是由于晶体场效应使能级分裂,  $d$  轨道的简并度降低, 出现所谓 Jahn-Teller 效应<sup>[5]</sup>, 从而导致晶体形变. 这种现象在宏观上体现为压电效应.

下面就理论上推算的单位面积放出的能量

与实测值进行比较。

显然,  $d_{xy}$  (或  $d_{xx}, d_{yy}$ ) 轨道放出一个电子, 即每个晶胞可放出一个电子。以  $\text{BaTiO}_3$  为例,  $a = b = 3.986 \text{ \AA} \approx 3.99 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.027 \text{ \AA}$  若单位体积内有  $N$  个晶胞, 则单位面积放出的能量为

$$(N \times 4.8 \times 10^{-10}) / [N \times (3.99 \times 10^{-8})^2] \approx 30.15 \times 10^4 \text{ e.s.u./cm}^2.$$

而  $\text{BaTiO}_3$  自发极化强度实测值<sup>[7]</sup> 为  $26 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2 = 7.8 \times 10^4 \text{ e.s.u./cm}^2$ 。其次以  $\text{PbTiO}_3$  为例,  $a = 4.000 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.211 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.875 \text{ \AA}$  单位面积放出的能量为

$$(N \times 4.8 \times 10^{-10}) / (N \times 4.000 \times 4.211 \times 10^{-16}) \approx 28.50 \times 10^4 \text{ e.s.u./cm}^2.$$

$\text{PbTiO}_3$  的自发极化强度实测量<sup>[7]</sup>  $> 15 \times 10^4 \text{ e.s.u./cm}^2$

从以上两例可以看出, 就  $\text{BaTiO}_3$  而言,

理论推算值比报道的实测值大四倍左右, 而  $\text{PbTiO}_3$  的理论推算值与报道的实测值比较接近。理论推算值是从晶体处于理想状态出发的, 而实际晶体的有序排列受缺陷、杂质、气孔及温度等因素的影响, 而有一定差别。因此, 可以用上述模型来解释压电效应的机理。

### 参 考 文 献

- [1] H. Megaw, *Acta Cryst. Camb.*, **7**(1954), 187.
- [2] W. J. Merz, 物理译丛, **11**(1965), 3.
- [3] E. G. Pesenko, A. T. Shuvayev, *Proc. of the International Meeting on Ferroelectricity, Kyoto*, (1969), 64—66.
- [4] L. 鲍林著, 卢嘉锡等译, 化学键的本质, 科学出版社, (1966), 42, 141.
- [5] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A*, **161**(1937), 220.
- [6] C. A. 柯尔逊著, 陆浩等译, 原子价, 科学出版社, (1966) 253.
- [7] C. 基泰尔著, 杨顺华等译, 固体物理导论, 科学出版社, (1979), 458.

## 蒙特卡罗方法简介

郭 应 焕

(中国科学院高能物理研究所)

### 一、蒙特卡罗方法的基本原理

蒙特卡罗方法的基本原理是: 把所求解问题的结果转化为某一随机事件的概率, 并经过统计试验, 求出该事件在多次重复试验中出现的频率, 以此作为概率的近似值, 从而获得所求答案的近似解。因此, 蒙特卡罗方法的核心是进行统计试验, 所以这个算法又称为统计试验法<sup>[1]</sup>。随机试验的具体方式称为试验概型。下面用计算圆周率  $\pi$  作例子来说明试验概型的设计和计算原理的应用。

设有一半径为  $R$  周长为  $C$  的圆, 其面积  $S$  为

$$S = (1/2)RC = \pi R^2, \quad (1)$$

式中  $\pi = C/2R$  是圆周率。上式中若  $R = 1$ , 则

$$S = \pi, \quad (2)$$

所以圆周率又等于半径为 1 的圆的面积。现在我们把求  $\pi$  的问题转化为一个概率问题。

在  $X-Y$  平面上, 以原点为中心画一单位半径的圆, 并在第一象限画一个以原点为顶点, 以坐标轴为边的单位正方形 (图 1), 则单位圆在第一象限内所占的面积 (图 1 中阴影部分) 为  $\pi/4$ 。现在做一个向单位正方形中均匀投掷小球的试验, 则球落在正方形中某部分的概率显然和其面积成正比。设一共投了  $n$  次球, 落在阴影部分的次数为  $m$ , 则

$$S_{\text{阴影}}/S_{\text{正方形}} = \pi/4 \approx m/n, \quad (3)$$

所以