

# ABO<sub>3</sub> 型晶体中氧的电子自发极化\*

李 景 德

## 提 要

计算 O<sup>-2</sup> 在晶体场中出现的 Jahn-Teller 效应, 得到具有电矩的  $2p_{\pi}3s3d_0$  杂化原子轨道. BO<sub>6</sub> 八面体共价性质决定了 ABO<sub>3</sub> 晶体的各种极化相. 理论给出  $P_s$  比值、钛位移大小和热力学参数  $\xi'$ ,  $\xi''$  均接近于实验结果. 统一解释了钛酸钡的三个相转变. 相变条件给出七种晶体中氧的屏蔽常数平均值与 Slater 的值一致.

## 一、引 言

许多 ABO<sub>3</sub> 型晶体具有铁电或反铁电性<sup>[1,2]</sup>, 本文从晶体电子结构和共价键转变来分析其极化机构.

计算立方 ABO<sub>3</sub> 离子晶体中氧的电子能级, 发现  $3s3d_0$  杂化能级随温度减低而迅速下降, 在转变温度  $T_1$  上达到与  $2p_{\pi}$  能级相等. Jahn-Teller (J-T) 效应<sup>[3]</sup> 使晶体结构发生变化, 出现  $2p_{\pi}3s3d_0$  杂化轨道, 其电子云分布产生固有电矩. 单胞中各个氧的自发电矩取向配置决定于 BO<sub>6</sub> 八面体的共价结构. 由取向的各种可能配置方式可以说明 ABO<sub>3</sub> 型晶体极化相的多样性. 我们将以四方铁电转变为例进行详细计算.

## 二、晶体场中氧的能级结构

在零级近似中, 自由 O<sup>-2</sup> 采用类氢原子模型. 按照 Slater<sup>[4]</sup>, 原子序  $Z_0$  电子数  $n$  ( $3 \leq n, Z_0 \leq 10$ ) 之自由离子电子总能量

$$E = -(Z_0 - \sigma_0)^2 - \frac{n-2}{8} [Z_0 - 2\sigma_1 - (n-3)\sigma_2]^2 \text{ 原子单位} \quad (1)$$

其中

$$\sigma_0 = 0.30, \sigma_1 = 0.85, \sigma_2 = 0.35.$$

由此求得九个电子对核正电荷的总屏蔽常数

$$\sigma = 2\sigma_1 + (n-3)\sigma_2 = 4.15. \quad (2)$$

对于其余一个外电子的运动可以引入有效电荷  $Z = Z_0 - \sigma$ .

立方晶体中其它离子在氧附近产生的电场可以展开为球体函数, 微扰哈密顿

$$\hat{H}' = \sum_{l,m} A_l^m r^l Y_l^m.$$

不考虑主量子数大于 3 之高激发能级, 则对微扰有贡献的只有  $\hat{H}'$  中的四个项. 计算其系数  $A_0^0, A_2^0, A_4^0$  和  $A_4^4 = A_4^{-4}$  时, 只取近邻两个  $B^{+nB}$ , 四个  $A^{+nA}$  和八个 O<sup>-2</sup> 的贡献.

\* 1964 年 10 月 30 日收到; 1965 年 4 月 27 日收到修改稿.

在一级近似中,  $3s$  和  $3d_0$  杂化成  $3s'$  和  $3d_0'$  能级,  $3d_{\pm 2}$  杂化成  $3d_2'$  和  $3d_2''$  能级而保留  $p_{\pi}$  能级的二重简并, ( $Z$  轴沿 O—B 键轴). 各能级分裂结果见图 1, 其中  $a_0$  为氧原子半径,  $a$  为 O—B 距.

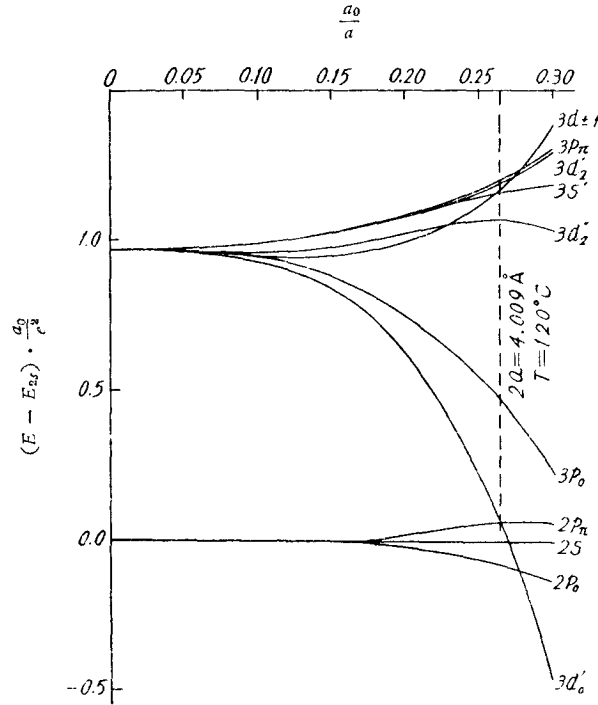


图 1 BaTiO<sub>3</sub> 中 O<sup>2-</sup> 的电子能级 ( $Z = 3.73$ )

由图 1 看到, 当温度下降使  $a_0/a$  增大时, 能级  $E_{3d_o'}$  迅速下降, 它与  $E_{2p_{\pi}}$  的交点给出  $Z$  和  $a$  的一个关系式. 对于  $n_A = 1, n_B = 5$  和  $n_A = 2, n_B = 4$  各有

$$1 = \frac{2.720 \times 10^3}{Z^4} \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 + \frac{5.98 \times 10^5}{Z^6} \left(\frac{a_0}{a}\right)^5 + \left[ \frac{5.62 \times 10^7}{Z^8} \left(\frac{a_0}{a}\right)^6 + \frac{2.450 \times 10^9}{Z^{10}} \left(\frac{a_0}{a}\right)^8 + \frac{3.962 \times 10^{11}}{Z^{12}} \left(\frac{a_0}{a}\right)^{10} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

和

$$1 = \frac{1.786 \times 10^3}{Z^4} \left(\frac{a_0}{a}\right)^3 + \frac{5.08 \times 10^5}{Z^6} \left(\frac{a_0}{a}\right)^5 + \left[ \frac{2.422 \times 10^7}{Z^8} \left(\frac{a_0}{a}\right)^6 + \frac{1.363 \times 10^9}{Z^{10}} \left(\frac{a_0}{a}\right)^8 + \frac{2.850 \times 10^{11}}{Z^{12}} \left(\frac{a_0}{a}\right)^{10} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Öpik 和 Pryce<sup>[5]</sup>指出, 在系统物理性质随某参数连续变化条件下, 二能级只须接近简并就可以出现 J-T 效应. 但在极化转变中, 晶体性质并不随温度连续变化而是出现间断, 故我们仍认为在  $T_1$  相应的  $a$  上,  $E_{2p_{\pi}} = E_{3d_o'}$  才能产生 J-T 效应. 用实验给出的  $a$  值, 由 (3) 和 (4) 计算出一些立方  $\rightarrow$  四方极化转变的 ABO<sub>3</sub> 型晶体的  $\sigma$  值如下:

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$  | $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$  |
| PbTiO <sub>3</sub> 4.23 | NaNbO <sub>3</sub> 3.93 |
| BaTiO <sub>3</sub> 4.27 | AgNbO <sub>3</sub> 3.96 |
| PbHfO <sub>3</sub> 4.36 | KNbO <sub>3</sub> 4.00  |
| PbZrO <sub>3</sub> 4.38 |                         |

不同晶体的  $\sigma$  彼此接近, 证明极化转变是 J-T 效应结果. 七种晶体的  $\sigma$  平均值 4.16 与经验值(2)一致, 说明以  $O^{-2}$  类氢模型作零级近似的微扰法正确.

计算表明,  $\hat{H}'$  的二级近似修正极为微小, 完全可以忽略.

### 三、自发极化态

用  $2p_{\pi}3s3d_0$  杂化波函数可以计算自发极化态氧的电矩  $\mu$ . 取  $2p_{\pi}$  为  $2p_x$ , 则

$$|2p_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_T\rangle. \quad (5)$$

对  $3d'_0$  态,

$$|3d'_0\rangle = \alpha_1|3s\rangle + \alpha_2|3d_0\rangle. \quad (6)$$

分别用 BaTiO<sub>3</sub> 和 PbTiO<sub>3</sub> 的理论 Z 值求得  $\alpha_1, \alpha_2$ , 结果均为

$$\alpha_1 = 0.428, \alpha_2 = 0.904. \quad (7)$$

对  $2p_x3d'_0$  态,

$$|\rangle = \beta_1|2p_x\rangle + \beta_2|3d'_0\rangle. \quad (8)$$

因一个轨道上有两个电子, 故  $\mu = \langle | - 2e\mathbf{r} | \rangle$ . 计算得到  $\mu_y = \mu_z = 0$ ,

$$\mu_x = \frac{\beta_1\beta_2}{1/2}\mu_0 = \mu,$$

其中

$$\mu_0 = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(\frac{6}{5}\right)^5 \frac{ea_0}{Z} \left[ \frac{32}{75}\alpha_2 - \frac{\sqrt{8}}{15}\alpha_1 \right]. \quad (9)$$

当  $\beta_1 = \beta_2 = 1/\sqrt{2}$  时,  $\mu = \mu_0$  达到饱和.  $2p_{\pi}3d'_0$  轨道电矩与  $2p_{\pi}$  同向, 而  $\mu_0$  与方向无关. 晶体的极化强度  $P$  正比于单胞中各个氧的总电矩. ABO<sub>3</sub> 单胞中三个氧的电矩取向可能配置方式的数目很多. 图 2 是几个例子, 箭头表示氧的电矩, 晶胞总电矩沿对称轴. 配置 I 为未极化顺电相, 晶体具有离子键. II, III, IV 为铁电相, V 为反铁电相. 注意配置 I, II, III, IV 饱和电矩沿立方轴分量之比, 由图 2 得出为

$$0:2:\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right):\frac{2}{\sqrt{2}} = 0:1.41:1.20:1,$$

BaTiO<sub>3</sub> 在不同温度下四种相的对称性和 I, II, III, IV 相同. Merz<sup>[6]</sup> 测出其  $P_s$  沿立方轴分量之比为

$$0:15.5:10.8:8.2 = 0:1.89:1.32:1,$$

两组比值彼此相近. 上面没有计及四方单胞底面上氧的电矩 (见图 3), 故由图 2 给出的四方相比值较小于实验值.

对于四方 BaTiO<sub>3</sub>, 由图 2 的 II 知, 单胞中氧的电矩对饱和极化强度的贡献为  $P_s^* = 2\mu_0/(2a)^3$ , 用(7)及(9)得到  $P_s^* = 12.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Mason<sup>[7]</sup> 测出  $P_s$  为 12, 16.  $P_s^*$  接近于  $P_s$ ,

是偶然的,正确的  $P_s^*$  还应乘上分子轨道中含  $2p_x 3d_0$  原子轨道的百分数,再乘上其它极化机构贡献的大于 1 的乘数才得到理论  $P_s$  值. 在上面的  $P_s^*$  中,这两个因素都未计入,并且彼此抵消了. 共价结构大大减小了离子位移极化的贡献,但在氧的电矩的电场作用下,各离子的电子极化对晶体总极化贡献仍很大. 为了避免上述两种因素使问题复杂化,在计算一种相的极化强度  $P$  时,也引入相对值  $P/P_s$ ,在同一种相中,  $P$  和  $P_s$  所含两种因素引起的总常数因子相等,因而由(9)得到

$$\frac{P}{P_s} = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\beta_1 \beta_2}{1/2}. \quad (10)$$

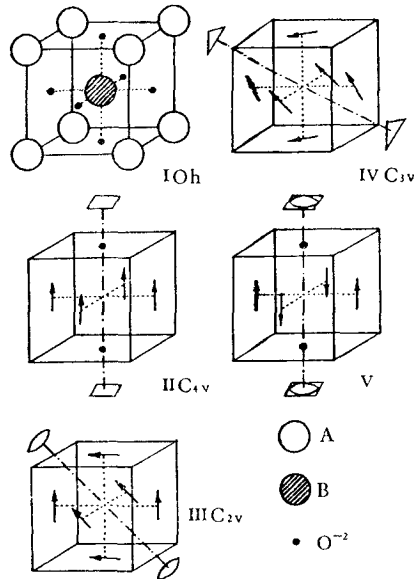


图2 氧的电矩取向配置

#### 四、立方→四方铁电转变

Devonshire 引用等温无应力晶体自由能

$$G_1 = \frac{T - T_c}{2C} P^2 + \frac{1}{4} \xi' P^4 + \frac{1}{6} \zeta' P^6, \quad (11)$$

成功地描述了立方→四方铁电转变的宏观性质. 下面将氧的自发极化理论与之作比较.

当  $T$  稍高于  $T_1$  时,氧的  $E_{3d_0}$  接近  $E_{2p_x}$ , 近似地有

$$E_{3d_0} - E_{2p_x} = \delta(T - T_1), \quad (12)$$

其中  $\delta$  为某一常数. 按(8)使氧极化以产生宏观的  $P$  时,每个氧(含二电子)能量增加

$$2\langle \hat{H} \rangle - 2\langle 2p_x | \hat{H} | 2p_x \rangle = 2\beta_2^2 (E_{3d_0} - E_{2p_x}).$$

其中  $\hat{H}$  为包含  $\hat{H}'$  在内的总哈密顿. 用(10)及(12)由上式求出单位体积中电子能量增加

$$u^e = \frac{\delta(T - T_1)}{4a^3} \left[ 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{P}{P_s} \right)^2} \right]. \quad (13)$$

此外,由于结构变化使晶体结合能(包括偶极·偶极能、共价键能及其它)增加  $u^p$ , 展开

$$u^P = d_2 \left( \frac{P}{P_s} \right)^2 + d_4 \left( \frac{P}{P_s} \right)^4 + d_6 \left( \frac{P}{P_s} \right)^6 + \dots, \quad (14)$$

晶体对称性使展式中不出现奇次项。等温无应力晶体自由能  $G_1 = u^e + u^P$ ，将 (13) 对  $\left( \frac{P}{P_s} \right)^2$  展开并用 (14) 取到六次项得到

$$G_1 = \left[ \frac{\delta(T - T_1)}{8a^3} + d_2 \right] \left( \frac{P}{P_s} \right)^2 + \left[ \frac{\delta(T - T_1)}{32a^3} + d_4 \right] \left( \frac{P}{P_s} \right)^4 + \left[ \frac{\delta(T - T_1)}{64a^3} + d_6 \right] \left( \frac{P}{P_s} \right)^6. \quad (15)$$

(15) 与 Devonshire 理论一致。

按照铁电转变条件，当  $T = T_1$  时， $G_1 = 0$  有非零重根  $P^2 = P_s^2$ ，由此得到

$$d_2 = d_6 = -\frac{1}{2} d_4. \quad (16)$$

比较 (15) 与 (11) 并用 (16) 得到

$$\delta = \frac{4a^3}{C} P_s^2, \quad d_2 = \frac{\delta(T_1 - T_c)}{8a^3}, \quad (17)$$

$$\xi'(T) = \frac{\delta}{8a^3 P_s^4} [T - 9T_1 + 8T_c], \quad (18)$$

和

$$\zeta'(T) = \frac{6\delta}{64a^3 P_s^6} [T + 7T_1 - 8T_c]. \quad (19)$$

用  $T_1$ ,  $T_c$ ,  $P_s$  和  $C$  的实验值，由 (16) — (19) 可以求出  $d_2$ ,  $d_4$ ,  $d_6$ ,  $\delta$ ,  $\xi'(T)$  和  $\zeta'(T)$ 。一些理论值和实验结果<sup>[1]</sup>比较如下，其中  $\xi'$  和  $\zeta'$  用 CGSE 单位：

|                    |    | $\xi'(T_1) \times 10^{12}$ | $\zeta'(T_1) \times 10^{22}$ | $\delta \left( \times 10^{-6} \frac{\text{eV}}{\text{°K}} \right)$ |
|--------------------|----|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| BaTiO <sub>3</sub> | 理论 | -1.18                      | 2.45                         | 5.48                                                               |
|                    | 实验 | -1.08                      | 2.28                         | —                                                                  |
| KNbO <sub>3</sub>  | 理论 | -1.99                      | 2.45                         | 6.35                                                               |
|                    | 实验 | -2.0                       | 2.46                         | —                                                                  |

实验没有定出  $\zeta'$  的温度变化。对于 BaTiO<sub>3</sub>，由 Drougard<sup>[8]</sup> 等人实验结果得到

$$\xi'(T) = 1.86 \times 10^{-14} [T - 450],$$

而 (18) 给出

$$\xi'(T) = 1.05 \times 10^{-14} [T - 504].$$

计算配置 II 和 V 的洛伦兹场<sup>[9]</sup>，知单位体积内氧的电矩之间的偶极·偶极作用能为

$$\left. \begin{array}{l} \text{II} \quad \left( 8.668 - \frac{8\pi}{3} \right) \times \frac{2\mu_0^2}{(2a)^6} > 0, \\ \text{V} \quad -8.668 \times \frac{2\mu_0^2}{(2a)^6} < 0. \end{array} \right\} \quad (20)$$

从 (20) 看来，配置 V 似乎比 II 更为稳定。只有共价键足够强，使键能抵消了偶极-偶极能时，四方铁电相才能出现，否则将为反铁电相。若认为 (14) 完全由偶极-偶极能决定，则计

算出来的  $d_2$  比考虑到共价键能的 (17) 式结果大两个数量级, 可见 BO<sub>6</sub> 八面体的共价结构在极化转变中起重要作用. 图 2 的 II 中, B 与侧面四个 O 的强烈共价作用引起晶胞的横向收缩. 下一节将由共价作用给出 B 沿极化方向位移的合理数值. 若无共价作用, 则电矩的库仑作用将引起横向膨胀并使 B 离子位移方向相反, 均与实验不符.

## 五、J-T 效应与共价键

综合以上讨论, BaTiO<sub>3</sub> 的每一个铁电转变都可分两步说明.

首先, 晶体场引起 J-T 效应. 图 3 给出每个相变前后氧的能级结构. 图中除表示出最低激发能级随温度下降 (用虚线箭头表示) 外, 其余能级均略去了温度变化. 各个氧的位置和电矩取向标明于图中最上行, O<sub>x</sub> 能级变化类似于 O<sub>y</sub>.  $T = 120^\circ\text{C}$  时, O<sub>y</sub> 的  $3d'_0$  和  $2p_x$  能级产生 J-T 效应, 分裂成  $3d'_0 2p_z$  (空的) 和  $2p_z 3d'_0$  能级. O<sub>x</sub> 和 O<sub>y</sub> 的电矩在 O<sub>z</sub> 上产生的电场使 O<sub>z</sub> 的  $2p_z$  和  $3d'_0$  杂化, 结果低能级  $2p_z(3d'_0)$  稍为降低并产生一个沿 Z 向电矩, 因  $2p_z$  和  $3d'_0$  的距离较大,  $2p_z(3d'_0)$  中含  $3d'_0$  成分较少 (用括号表示) 故其电矩较小; 另一方面, 高能级  $3d'_0(2p_z)$  稍为升高, 与  $2p_{x\pm y}$  保持一个小距离. 当温度再下降至  $5^\circ\text{C}$ , 这两个能级出现 J-T 效应, 同时 O<sub>x</sub> 和 O<sub>y</sub> 的电矩改变方向. 单胞顶角上的 Ba<sup>+2</sup> 离子使 O<sub>z</sub> 的 J-T 效应能级分裂比 O<sub>x</sub> 和 O<sub>y</sub> 大, 故前者的空能级  $3d'_0 2p_{x+y}$  较高. 在正交相中, O<sub>x</sub> 和 O<sub>y</sub> 含  $3d'_0$  的空能级最低, 当温度下降到  $-90^\circ\text{C}$  时再提供 J-T 效应, 最后在三方相单胞中

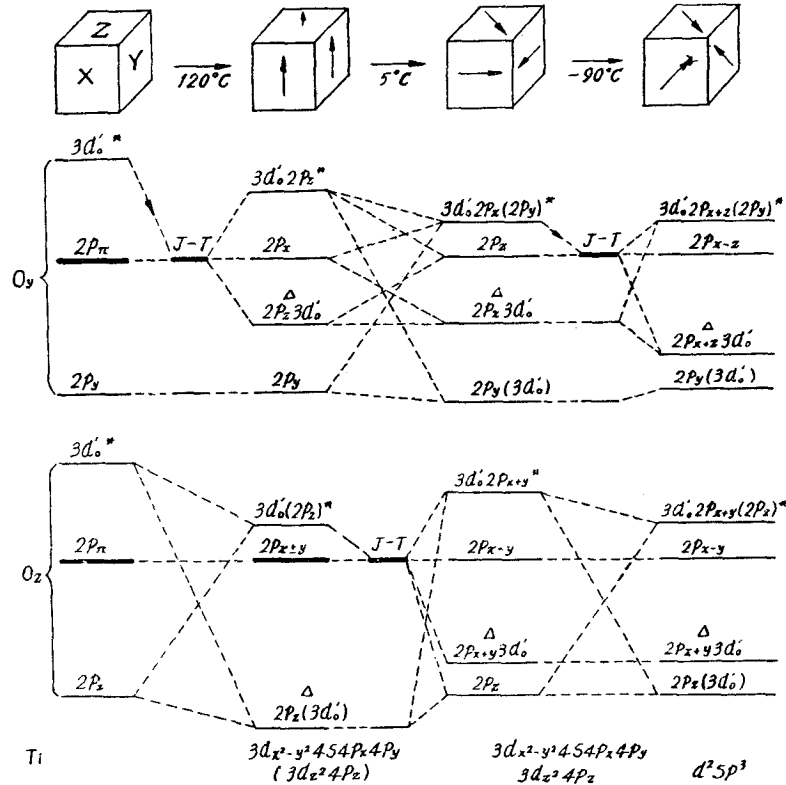


图 3 BaTiO<sub>3</sub> 三个相变中的 J-T 效应 (能级距离无比例)

\* 空能级, Δ 极化能级.

三个氧的能级结构完全相同。

在每一个相变中,都可以找到一个平面  $\pi$ , 使图 3 中转变前的激发态  $|s\rangle$  和与之产生 J-T 效应的基态  $|a\rangle$  的波函数对  $\pi$  的反射分别为对称和反对称:

立方  $\rightarrow$  四方的  $\pi$ : 过  $O_x$  和  $O_y$  的(001)面,

四方  $\rightarrow$  正交的  $\pi$ : 过  $O_z$  和 Ti 的(110)面,

正交  $\rightarrow$  三方的  $\pi$ : 过  $O_x$  和  $O_y$  的(001)面。

由对  $\pi$  为反对称的正则位移  $Q$  引起的微扰, 可以得出 J-T 效应产生的能级分裂。按照 Öpik 和 Pryce<sup>[5]</sup>, 这个微扰可写为  $\hat{V}_a Q$ 。其中  $\hat{V}_a$  只含电子坐标且对  $\pi$  为反对称。微扰矩阵为

$$\begin{bmatrix} 0 & AQ \\ AQ & 0 \end{bmatrix}, \text{ 其中 } A = \langle a | \hat{V}_a | s \rangle = \langle s | \hat{V}_a | a \rangle.$$

计入类弹性能  $\frac{1}{2} K Q^2$  后, 得到正则位移  $Q$  引起的能量变化为

$$E_Q = \frac{1}{2} K Q^2 \pm AQ. \quad (21)$$

变化  $Q$  使  $E_Q$  为极小, 得到

$$E_{Q \min} = -\frac{A^2}{K}. \quad (22)$$

用(22)解出 J-T 效应引起  $|a\rangle, |s\rangle$  杂化系数, 例如立方  $\rightarrow$  四方的(8)式中之  $\beta_1$  和  $\beta_2$ , 各为  $1/\sqrt{2}$ 。这个结果前面已用到了。(21)中的  $\pm$  号表明,  $Q$  取正或负值, 结果(22)相同。

由 J-T 效应只能得出晶体出现极化转变但还不能决定为铁电转变, 类似上述讨论完全可以用于反铁电转变中。

其次, 考虑  $\text{BO}_6$  八面体的共价结构。  $\text{Ti}^{4+}$  低层空轨道为  $3d4s$  和  $4p$ 。按照不同极化相对称性所要求 B 提供共价的原子轨道, 见图 3 最下面。四方相中  $3d_{x^2-y^2}4s4p_x4p_y$  杂化配位数为四, 构成四个等价的共价键  $\text{B}-\text{O}_{\pm x}-\text{B}_{\pm x}$ ,  $\text{B}-\text{O}_{\pm y}-\text{B}_{\pm y}$ ; 此外  $\text{O}_z$  的  $2p_z(3d'_0)$  与 B 的  $(3d_{z^2}4p_z)$  构成较弱的共价键。这些共价键保证了 Ti 沿 Z 向位移而出现铁电相。在正交相中, B 的  $3d_{z^2}4p_z$  和  $\text{O}_{\pm z}$  的  $2p_{x+y}3d'_0$  又构成配位数为二的共价键  $\text{B}-\text{O}_{\pm z}-\text{B}_{\pm z}$ , 但与原有四个共价键不等效。最后在三方相中 B 提供配位数为六的  $d^2sp^3$  杂化原子轨道, 构成三个方向等价的共价键。

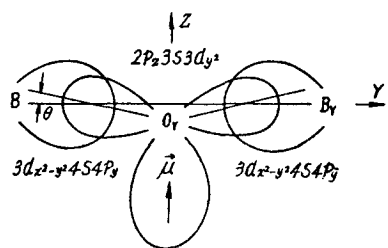


图 4 Ti—O—Ti 键

我们来估计四方铁电相中 B 的位移。在分子轨道中, 钛的  $3d_{x^2-y^2}4s4p_y$  电子云分布最大方向平行于 Y, 而氧的  $2p_z3d'_0$  电子云分布计算表明(图 4), 在  $\theta = 10.6^\circ$  上有极大值。电子云最大重叠条件给出

B 位移约为  $\frac{a}{2} \tan \theta \approx 0.19 \text{ \AA}$ 。X 射线分析和中子衍射结果给出 Ti 位移为<sup>[2]</sup>

$$\text{BaTiO}_3: 0.12 \text{ \AA}, \text{ PbTiO}_3: 0.30 \text{ \AA}.$$

可见理论估值是合理的。

## 六、討 論

决定 ABO<sub>3</sub> 型晶体极化转变的主要因素有二. 第一, 强弱适当的晶体场对氧电子能级的微扰引起 J-T 效应, 这与 A 和 B 的电荷和离子半径有关. 第二, B 位离子要有提供配位数为四及六的原子轨道的空的低能级. 例如  $d, s, p$  能级构成  $dsp^2, dsp^2, dp, d^2sp^3$  等原子轨道. 这个结果解释了 Смоленский 和 Matthias 等人总结的经验规律: B 离子要有贵重气体的电子配置. 当共价键较强时, 铁电转变最易发生, 共价键较弱, 则偶极·偶极作用使晶体倾向于反铁电性.

Jaynes<sup>[11]</sup>和 Sinha<sup>[10]</sup>等人认为, A 位离子半径较大会直接影响到 BaTiO<sub>3</sub> 的极化转变. 这种观点在 WO<sub>3</sub> 中完全失败, 后者亦具有 ABO<sub>3</sub> 型结构, 但 A 位完全空了. 上文指出, A 位离子只通过晶体场间接影响极化转变, 计算表明, A<sup>0</sup>B<sup>+6</sup>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> 中的晶体场对于 WO<sub>3</sub> 足够地强, 使得在很高温度就会出现立方 → 四方转变. 另一方面, A<sup>+3</sup>B<sup>+3</sup>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> 的晶体场较弱, 只在晶格常数较小的晶体中, 例如 LaGaO<sub>3</sub> ( $2a = 3.89 \text{ \AA}$ ), 才有可能出现 J-T 效应, 引起立方结构的畸变<sup>[12]</sup>, 但 Ga<sup>+3</sup> 的  $4d$  能级太高, 不利于形成铁电性. 许多 A<sup>+1</sup>B<sup>+2</sup>F<sub>3</sub><sup>-1</sup> 型晶体亦具有 perovskites 结构, 其晶体场甚弱, 不足以出现 J-T 效应. 总的说来, 在晶格常数相同条件下, 晶体场强度随 B<sup>+*n*B</sup> 的  $n_B$  由 6 到 2 而依次减弱.

在本文工作基本完成后, 看到 Sinha<sup>[10]</sup>最近试图用 J-T 效应解释 BaTiO<sub>3</sub> 的立方 → 四方相变. 他忽略了晶体场微扰矩阵的非对角元, 认为氧的  $3p_z$  和  $3d_{z^2}$  能级接近简并, 而去考虑沿极化方向的 B—O<sub>z</sub>—B<sub>z</sub> 键的变化. 事实上在一级近似中,  $3d_{z^2}$  能级就已不存在, 它与  $3s$  杂化成  $3d'_0$  后与  $3p_z$  (即图 1 中之  $3p_0$ ), 距离变得很大. 特别是他选取的对称态和反对称态, 在离子结构的立方相都是空的激发态, 却无法证明没有电子占据的两个激发态的简并对电子本来处于基态的晶体稳定性有无影响.

## 参 考 文 献

- [1] Känzig, W., Solid State Physics, Vol. 4 (1957), p. 1—197.
- [2] Jona, F. and Shirane, G., Ferroelectric Crystals (1962), p. 108—261.
- [3] Jahn, H. A. and Teller, E., Proc. Roy. Soc., **A161** (1937), 220.
- [4] Flügge, S., Handbuch der Physik, Band 37, Moleküle II, (1961), p. 93.
- [5] Öpik, U. and Pryce, M. H. L., Proc. Roy. Soc., **238** (1957), 425.
- [6] Merz, W. J., Phys. Rev., **76** (1949), 1221.
- [7] Mason, W. P. and Matthias, B. T., Phys. Rev., **74** (1948), 1622.
- [8] Drougard, M. E., Landauer, R. and Young, D. R., Phys. Rev., **98** (1955), 1010.
- [9] Slater, J. C., Phys. Rev., **78** (1950), 748.
- [10] Sinha, K. P. and Sinha, A. P. B., Indian J. of Pure and Appl. Phys., **2** (1964), 91.
- [11] Jaynes, E. T., Phys. Rev., **79** (1950), 1008.
- [12] Matthias, B. T., Phys. Rev., **75** (1949), 1771.



## ELECTRONIC SPONTANEOUS POLARIZATION OF $O^{-2}$ IN THE $ABO_3$ -TYPE CRYSTALS

LEE JING-DER

### ABSTRACT

The crystal fields lower the  $3s3d_0$  electronic energy level of  $O^{-2}$  and make it hybrid with the  $2p_{\pi}$  level at transition temperature to give a spontaneous polarization orbit according to the Jahn-Teller effect. In various polarized phases, the direction of each polarization orbit of three oxygens in unit cell was determined by the covalent bonds of  $BO_6$  octahedron. A correct ratio of the componeons of  $P_r$  in four phases of  $BaTiO_3$ , and the screen constant which agrees with Slater's value for  $O^{-2}$  were given. For cubic to tetragonal transition, the theory was compared with Devonshire's theory.