

立方ZnS的电子结构和压电常数

李景德

(物理系电介质室)

内容提要

在有限数目的($Zn^{+2}S^{+6} + e$)离子集团所组成的闪锌矿型晶体中,单个价电子的运动方程可以解出来,得到 $spde$ 四面体共价结构,形成共价ZnS晶体的格子常数理论值与实验一致。将八个价电子的运动看成是连续分布的电子云,在组成分子轨道的原子轨道中心作多极展开,得出晶体能量的表示式。分析在形变中晶体能量的变化和内力平衡条件,得到压电常数 $e_{36} = -3.8 \times 10^4$,接近于实验值 -4.2×10^4 。对于过去其他作者计算的理论值均与实验相差数倍,甚至连ZnS的压电极性也难以正确给出的原因,作了简单说明。

一、引言

闪锌矿型硫化锌是结构最简单的压电晶体之一。它只有一个非零压电常数

$$e_{14} = e_{25} = e_{36}。$$

各种测量给出大致接近的实验结果⁽¹⁾, Cady提出的平均值为 $e_{36} = -4.2 \times 10^4 \text{cgse}$ ⁽²⁾。其中的负号是Coster⁽³⁾等人结合 x 射线分析确定的。一些作者对ZnS的压电常数进行过理论计算,结果如下:

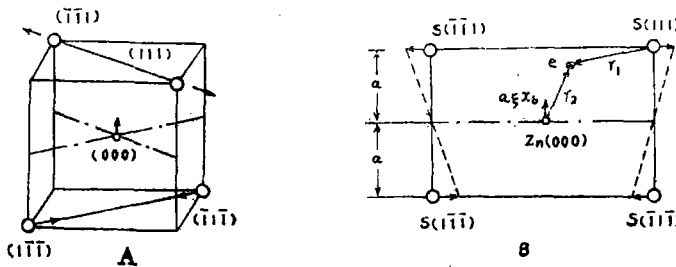
Born⁽⁴⁾ $\pm 23 \times 10^4$; Jaffe⁽⁵⁾ -52.7×10^4 ; Saksena⁽⁶⁾ -15×10^4 ;
Толпыго⁽⁷⁾ -10.8×10^4 ; Saksena $+5.4 \times 10^4$; 本文 -3.8×10^4 。

其他作者的理论值与实验相比不仅相差数倍,甚至连压电极性也难以从理论正确判断,这与所采用的晶体原子模型有关。

由量子力学计算锌和硫原子组成晶体过程中价电子能级的相对变化,得到 $spde$ 共价四面体结构。将八个价电子和原子实 Zn^{+2} 、 S^{+6} 分开考虑,通过能量的变化分别求出晶体形变时电荷中心位移和价电子云畸变对极化的贡献,得到的压电常数与实验结果相近。

二、单电子能级

在ZnS晶体中,价电子受到晶体电场的作用比起价电子之间的作用强得多。在首先考虑晶体场的作用而未计及价电子之间的作用时,自由原子中同一主壳层的价电子能级是简并的。当只有一个价电子在原子实 Zn^{+2} 或 S^{+6} 附近运动时,价电子之间的作用就不存在了。若有限数目的 $(Zn^{+2} S^{+6} + e)$ 离子集团按照ZnS晶体的对称性互相靠近,则价电子能级相对位置发生变化。图一给出一个立方体中的ZnS正四面体结构,按照Coster所确定的(XYZ)



图一 立方ZnS的切应变($x_0 > 0$)

坐标系,标出了原点上的Zn位和紧邻四个S位的坐标值,用格子常数的1/4(记为 a)作为长度计算单位。将图A中两个特殊的半晶面共画在一个平面上得到图B。考虑在一对原子实 $Zn^{+2}(000)$ 、 $S^{+6}(111)$ 附近运动的电子,其坐标可以用 Zn^{+2} 或 S^{+6} 位为原点分别记为 r_2 或 r_1 。在所观察的离子集团中,每对 $Zn^{+2}S^{+6}$ 中都有这样一个价电子。单电子的哈密量可以用下列三种近似形式之一来表示:

$$Zn^{+2}(e + S^{+6}) \text{ 用 } \hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_1} - eV_1 = \hat{H}_{10} - eV_1, \quad (1)$$

$$(Zn^{+2} + e)S^{+6} \text{ 用 } \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_2 e^2}{r_2} - eV_2 = \hat{H}_{20} - eV_2, \quad (2)$$

$$(Zn^{+2} + e + S^{+6}) \text{ 用 } \hat{H}_{12} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_1} - \frac{Z_2 e^2}{r_2} - eV_{12}. \quad (3)$$

其中 Z_1 、 Z_2 分别为原子实 S^{+6} 、 Zn^{+2} 的有效核电荷数, V_1 、 V_2 和 V_{12} 为所有其它粒子所产生的库仑场,这些粒子被看成点电荷。

当 a 很大时,(1)和(2)中的 V_1 和 V_2 可以忽略而得到类氢模型

$$\hat{H}_{10}: \quad E_{10} = -\frac{Z_1^2}{2n_1^2} \cdot \frac{e^2}{a_0}, \quad (4)$$

$$n_1 = 3, \quad 3s^1, \quad 3p^3, \quad 3d^5 \text{ 九重简并,}$$

$$\hat{H}_{20} : E_{20} = - \frac{Z_2^2}{2n_2^2} \cdot \frac{e^2}{a_0}, \quad (5)$$

$n_2 = 4, 4s^1, 4p^3, 4d^5$ 九重简并。

其中 a_0 为第一玻尔半径，从 Zn^{+1} 和 S^{+6} 的电离能分别得到⁽⁸⁾

$$Z_1 = 7.61, Z_2 = 4.62. \quad (6)$$

($Zn^{+2} + e$) 的 $4f$ 能级比 $5s5p6s$ 还高，故不必考虑。晶体场 V_1, V_2 可以展开为球体函数，近似地只取到三次项，因为高于六次的项对矩阵元无贡献，而 Td^2 对称性使五次项系数等于零，实际上是略去了四次和六次项，它们只引起能级的数值作不大的修正。

将 9×9 短阵元

$$(n_1 = 3, l_1 m_1 | \hat{V}_1 | n_1 = 3, l_1' m_1')$$

和

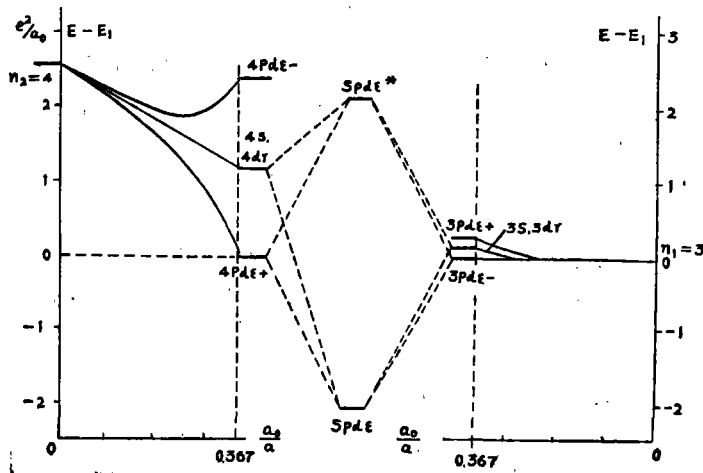
$$(n_2 = 4, l_2 m_2 | \hat{V}_2 | n_2 = 4, l_2' m_2')$$

对角化得到以 a 为参数的能级如图二所示。晶体电场使 p 轨道和 $d\epsilon$ 轨道杂化成 $pd\epsilon \pm$ 轨道：

$$|pd\epsilon \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |p\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |d\epsilon\rangle. \quad (7)$$

$pd\epsilon +$ 和 $pd\epsilon -$ 轨道各有 x, y, z 三个分量， $Zn^{+2}(e + s^{+0})$ 和 $(Zn^{+2} + e)S^{+0}$ 的最低能级都是三重简并：

$$(Zn^{+2} + e)S^{+0} \quad (Zn^{+2} + e + S^{+0}) \quad Zn^{+2}(e + s^{+0})$$



图二 价电子能级

$$E_1 = (3pd\varepsilon - |(\hat{H}_{10} - eV_1)|3pd\varepsilon -), \quad (8)$$

$$E_2 = (4pd\varepsilon + |(\hat{H}_{20} - eV_2)|4pd\varepsilon +).$$

在(8)中三重简并态 $|3pd\varepsilon - \rangle$ 相应于电子属于 $S^{+0}(111)$, 这时晶格中每个S位上的总电荷数等于 $(+6-1) = +5$, 而Zn位上的总电荷数为 $+2$, V_1 就是除了(111)上的 S^{+0} 和所考虑的那一个价电子以外其它所有粒子电荷在位置(111)附近产生的总电场。在(9)中, 三重态 $|4pd\varepsilon + \rangle$ 相应于电子属于 $Zn^{+2}(000)$, 这时晶格中每个S位和Zn位上的总电荷数分别等于 $+6$ 和 $+1$, V_2 为除原点上的 $(Zn^{+2} + e)$ 以外其它所有粒子在原点附近产生的总电场。能级的相对位置

$$E_2 - E_1 = \left(\frac{Z_1^2}{n_1^2} - \frac{Z_2^2}{n_2^2} \right) \frac{e^2}{2a_0} + 4e^2 \sum' \frac{(-1)^K}{R_K} + \left[\frac{27}{560} \times 5e^2 \right. \\ \left. \times \left(\frac{a_0}{Z_1} \right)^3 - 240 \times 15\sqrt{15}e^2 \left(\frac{a_0}{Z_2} \right)^3 \right] \sum' \frac{3.5 - (-1)^k \times 2.5}{R_K^7} XYZ. \quad (10)$$

其中 $R_K(XYZ)$ 为晶格矢量, Zn位上的粒子 $K=2$, S位 $K=1$, 求和遍及原点以外所有粒子。计算得到

$$\sum' \frac{(-1)^K}{R_K} = -0.945748 \times \frac{1}{a}, \quad (11)$$

$$\sum' \frac{3.5 - (-1)^k \times 2.5}{R_K^7} XYZ = 0.454 \times \frac{1}{a^4}. \quad (12)$$

代入(10),

$$E_2 - E_1 = \left[2.553 - 3.79 \left(\frac{a_0}{a} \right) - 64.4 \left(\frac{a_0}{a} \right)^4 \right] \frac{e^2}{a_0}. \quad (13)$$

从图二看到, 当 a 很大时价电子属于 S^{+0} 可以具有较低的能量。这正是通常人们认为ZnS是离子晶体 $Zn^{+2}S^{-2}$ 的原因。但是当 a 足够小时 $Zn^{+2} + e$ 的能级迅速下降, 令(13)式等于零可以解出

$$a = 1.44 \text{ \AA}.$$

这时 $(Zn^{+2}S^{+0}) + e$ 的能级发生简并, 价电子属于 Zn^{+2} 和 S^{+0} 的几率相等, 电子结构向共价转变。因此 $E_2 - E_1 = 0$ 可以认为是开始形成共价结晶的判据。由X射线分析得到的晶格常数室温值

$$4a = 5.4095 \pm 0.0005 \text{ \AA}^{(9)},$$

相应于 $a = 1.3523 \text{ \AA}$, 比(13)给出的开始结晶的理论值小6.5%。因为结晶是在 1020°C 以上形成的, 结晶过程和温度下降都会使粒子之间的距离略为减小, 故(13)式的结果与实验一致。

三、立方 ZnS 的共价结构

在组成共价分子轨道时，应该考虑到能量较低的几个原子轨道，用变分法求出最低的共价能级。但是由晶体的正四面体对称性，只须用到 $pd\epsilon$ 轨道的三个分量和 S 轨道就够了。对于锌得到四个具有方向性的正交归一化原子轨道：

$$\left. \begin{aligned} |111\rangle &= \frac{1}{2}(|4s\rangle + |4p_x d_{yz}\rangle + |4p_y d_{zx}\rangle + |4p_z d_{xy}\rangle), \\ |1\bar{1}\bar{1}\rangle &= \frac{1}{2}(|4s\rangle + |4p_x d_{yz}\rangle - |4p_y d_{zx}\rangle - |4p_z d_{xy}\rangle), \\ |\bar{1}1\bar{1}\rangle &= \frac{1}{2}(|4s\rangle - |4p_x d_{yz}\rangle + |4p_y d_{zx}\rangle - |4p_z d_{xy}\rangle), \\ |\bar{1}\bar{1}1\rangle &= \frac{1}{2}(|4s\rangle - |4p_x d_{yz}\rangle - |4p_y d_{zx}\rangle + |4p_z d_{xy}\rangle). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(14)的左边标明了各轨道的方向系数。类似地可以得到硫的四个原子轨道，其中沿 $[111]$ 方向的轨道为

$$|\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle = \frac{1}{2}(|3s\rangle - |3p_x d_{yz}\rangle - |3p_y d_{zx}\rangle - |3p_z d_{xy}\rangle). \quad (15)$$

(14)的第一式和(15)组成图一 $Zn(000)$ 和 $S(111)$ 之间的共价轨道。这两个轨道的坐标原点不同，下面分别用数字 2 或 1 区别属于锌或硫的量，简记为

$$|111\rangle \equiv |2\rangle, \quad |\bar{1}\bar{1}\bar{1}\rangle \equiv |1\rangle \quad (16)$$

前面指出，结晶时价电子属于 S^{+0} 和 Zn^{+2} 的几率相等，故分子轨道中 $|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的系数相等，记为

$$|\rangle = |1\rangle \pm |2\rangle \quad (17)$$

这时电子同属于原子实 Zn^{+2} 和 S^{+0} ，在计算能量时就要用近似哈密顿量(3)，

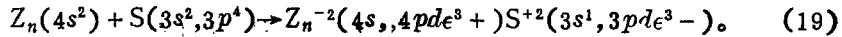
$$E = \frac{\langle |H_{12}| \rangle}{\langle | \rangle}.$$

计算得到：

$$E = \frac{3}{8}(E_2 - E_1) + \frac{1}{8}(E_{4s} + E_{3s}) \pm \frac{\langle 1 | \frac{6 - Z_1}{r_1} e^2 + \frac{2 - Z_2}{r_2} e^2 | 2 \rangle}{2 \pm 2 \langle 1 | 2 \rangle}. \quad (18)$$

其中 E_{4s} 、 E_{3s} 分别为 $(Z_n^{+2} + e)S^{+0}$ 的 $4s$ 、 $Z_n^{+2}(e + S^{+0})$ 的 $3s$ 态能量。近似数字计算得到图二中的成键能级 $spde$ 和反键能级 $spde^*$ ，各相应于(17)和(18)中取正或负号。

类似地得到 $Z_n^{+2}(000)$ 与 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的其他三个紧邻 s^{+0} 之间的另外三个共价分子轨道。因此图二中的 $spde$ 和 $spde^*$ 能级都是四重简并的。在 Z_nS 晶体中，八个价电子占据四个成键共价轨道。当计及价电子之间的相互作用以及原子实在平衡位置附近的微小振动时， $spde$ 能级将分裂成能带，即 Z_nS 的价带。而导带将由图二中其余最低的能级 $3d_i$ 分裂而成，并部份地与 $3pd\epsilon +$ 带重迭。与(17)式相应的 Z_nS 晶体的价电子组态可描述为

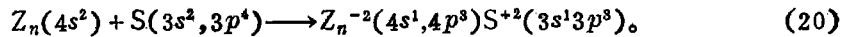


早期的作者曾认为 Z_nS 具有某些离子晶体性质, 其实只是(19)中组态 $Z_n^{-2}S^{+2}$ 的一个粗略的近似。但是, 由于过去用了 $Z_n^{+2}S^{-2}$ 离子建模型, 导致一系列与实验矛盾的结果。首先是紧邻距离

$$\sqrt{3}a = 2.342 \text{ \AA}$$

不论是对于Goldschmit的离子半径经验值($Z_n^{+2}0.83\text{\AA}$, $S^{-2}1.74\text{\AA}$)或是Pauling的理论值($Z_n^{+2}0.74\text{\AA}$, $S^{+2}1.84\text{\AA}$)都显得太小了, 因为两种离子的半径之和, 即 2.57\AA 或 2.58\AA , 比实验值大了10%, 这在离子键中是完全不可能的。

Z_nS 晶体是典型的磷光体。当用V B族元素代替I B族作为激活剂时, 发射光谱向长波方向移动。而由 $Z_n^{+2}S^{-2}$ 离子键出发得到的理论结果却相反, 向短波移动。因为立方 Z_nS 与金刚石典型结构相似, Williams⁽¹⁰⁾假设 Z_nS 亦具有与金刚石相同的 sp^3 四面体共价结构, 而把价电子组态描述为



由此给出了对发射光谱的完满的解释。

注意到六方 Z_nS 与石墨晶体结构的明显差异, 说明 Z_nS 与晶态碳的共价方式不尽相同。前面的分析表明, 在晶体电场作用下, Z_nS 的 p 轨道已经不可能单独存在。它杂化成了 $pd\epsilon$ 原子轨道。上述差异正反映了 sp^3 四面体共价与 sp^3 共价的区别。只要用由量子力学得到的(19)式代替假设的(20)式, 关于 Z_nS 磷光体发射光谱的解释就更加完满了。

过去, 曾经对 Z_nS 的压电常数作过理论计算的作者, 都认为压电效应支持离子键的解释。由于始终得不到稍为满意的定量结果, Jaffe⁽¹¹⁾,⁽¹²⁾1963年的看法开始改变过来, 认为 Z_nS 是在更大程度上共价的部份离子晶体。量子力学证明 Z_nS 是另一种典型的完全共价晶体。

四、晶体的能量

离子和原子在电场作用下的极化主要决定于外层价电子, 内部满壳层的电子对极化率的贡献可以忽略不计。但是在 Z_nS 晶体中全部八个价电子都组成了共价结构, 与自由离子和原子中价电子的运动状态有很大差别。Born⁽¹³⁾用了离子的极化率来计算压电常数, 是得到错误结果的原因之一; 其次他计算的结果是 e_{33} 的平方值, 故实际上未能定出压电极性。

下面将从形变晶体的能量变化来进行分析。在(17)中, 分子轨道由原子轨道组成, 当原子轨道的坐标原点位移时, 与原子轨道相应的电子云分布亦随之一起移动。从电荷位移的观点出发将晶体划分为由“粒子 Z_n^{-2} 和 S^{+2} 所组成。每个粒子具

有一个可以看成点荷的原子实，以及在它周围连续分布的电子云，后者的总电荷等于四个价电子的电荷。单位体积晶体的能量可表为

$$\Phi = \Phi_{IN} + \Phi_e + \Phi_N \quad (21)$$

其中 Φ_{IN} 为粒子的内能， Φ_e 为粒子之间的库仑作用能， Φ_N 为其他的相互作用能。在晶体中只有库仑作用是长程的，故 Φ_N 为短程作用能，由粒子间的紧邻距离决定，类似于离子晶体中的斥力能。

当计入全部八个价电子时，能级和总的态函数的具体形式尚未清楚。应用多极展开方法，每个粒子可以看成由一个点电荷和点多极电矩组成，它们都位于原子实所在的位置。这里只论及 Z_n^{-2} 、 S^{+2} 的总电荷和二极矩 \mathbf{p}_2 、 \mathbf{p}_1 。将粒子之间的库仑作用能用多极展开方法计算得到

$$\begin{aligned} \Omega\Phi_e = & \sum' \frac{(-1)^K}{R_K} \cdot 4e + \sum' \frac{(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{R}_K}{R_K^3} [1 + (-1)^K] e + \\ & + \frac{1}{2} \sum' \left\{ \frac{1}{R_K^3} (\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{p}_K + \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_{K+1}) - \frac{3}{R_K^5} [(\mathbf{p}_K \cdot \mathbf{R}_K)(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R}_K) \right. \\ & \left. + (\mathbf{p}_{K+1} \cdot \mathbf{R}_K)(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_K)] \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

其中 $\Omega = 16a^3$ (23)

为平均每对 $Z_n^{-2}S^{+2}$ 所占的体积。为了使所有晶格矢量 \mathbf{R}_K 均以 Z_n^{-2} 位为原点，(22) 中用了记号 \mathbf{P}_{K+1} ，当 $K=2$ 时出现的 \mathbf{P}_3 约定等于 \mathbf{P}_1 ，求和遍及原点以外所有粒子。(22) 右边第一项为粒子总的点电荷之间的作用能，第二项为点电荷与点电偶作用能，第三项属于偶极·偶极作用。

取无形变晶体粒子内能为 Φ_{IN} 的计算起点，由对称性知无形变晶体中粒子的电矩 $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 = 0$ ，晶体形变使电子云畸变而产生电矩，故 Φ_{IN} 可表示为

$$\Omega\Phi_{IN} = \frac{1}{2} (\mathbf{P}_1 \cdot \mathbf{u}_1 + \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{u}_2). \quad (24)$$

$\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1$ 为形变晶体中所有其它粒子在 Z_n^{-2}, S^{+2} 位上产生的总电场。仿照 Kellermann^[11] 方法引入 Φ_N 对紧邻距 R 的偏微商

$$\left. \frac{\partial\Phi_N}{\partial R} \right|_{r=\sqrt{3}a} = \frac{4e^2}{\sqrt{3}a^2} A, \quad (25)$$

和 $\left. \frac{\partial^2\Phi_N}{\partial R^2} \right|_{r=\sqrt{3}a} = \frac{4e^2}{a^3} D. \quad (26)$

A, D 就是斥力系数。由晶体内力平衡条件得到

$$A = a \sum' \frac{(-1)^K}{R_K}.$$

当晶体受均匀压缩时外力做功等于晶体内能增加量, 由此得到

$$D = (c_{11} + 2c_{12}) \frac{4\alpha^4}{e^2} - \frac{2}{3}A. \quad (27)$$

c_{11} 和 c_{12} 为晶体的弹性系数。由(21)、(22)、(24)、(25)和(26)就可以计算晶体发生形变时内能的增量。

$$\delta\Phi = \delta\Phi_{IN} + \delta\Phi_e + \delta\Phi_N. \quad (28)$$

五、压电常数

当晶体受到外力作用产生形变

$$\begin{cases} x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = 0, \\ x_6 > 0 \end{cases} \quad (29)$$

时, 四面体顶角上的 S^{+2} 发生如图一箭头所示的位移。结果 $Z_n^{-2}(000)$ 与 $S^{+2}(\pm 1, \pm 1, 1)$ 的距离增大而与 $S^{+2}(\pm 1, \mp 1, 1)$ 的距离减小。若形变较小, 不至于破坏四面体的共价结构, 则共价作用倾向于保持键长和键角都作尽量小的变化。由图一B看到, $Z_n^{-2}(000)$ 沿+Z方向作某个微小位移有利于保持四个键长接近相等, 但是键角的畸变则因而增大了。键长和键角的作用达到平衡时 $Z_n^{-2}(000)$ 的内位移记为 $\xi\alpha x_6$, 在线性近似下 ξ 为与 x_6 无关的常数。于是形变(29)使晶格矢量 $R_K(X, Y, Z)$ 变为 $R'_K(X + \frac{1}{2}Yx_6, Y + \frac{1}{2}Xx_6, Z - \xi\alpha x_6\delta_{1K})$ 。在形变后的晶体中, 晶格矢仍用 Z_n^{-2} 位作为原点, 相对来说就是 S^{+2} 发生内位移

$$-\alpha\xi x_6\delta_{1K} = -\alpha\xi x_6, \quad k=1,$$

$$\text{而} \quad -\alpha\xi x_6\delta_{1K} = 0, \quad k=2.$$

即 $Z_n^{-2}(000)$ 不动。

由(22)可以计算形变(29)引起的能量变化 $\delta\Phi_e$, 它是 x_6 的函数。我们只保留到二次项, 注意无形变时 $p_K = 0$, 故 p_K 为一级小量, 计算结果(22)右边第三项对 $\delta\Phi_e$ 的贡献为零, 得到

$$\Omega\delta\Phi_e = \frac{4e^2}{\alpha} \left(\frac{A}{6} - \frac{B}{4} - \xi C \right) - (p_1 + p_2) \left(-\frac{2e}{\alpha_2} C x_6 \right). \quad (30)$$

其中点阵和

$$A = \alpha \sum' \frac{(-1)^K}{R^K} = -0.945748, \quad (31)$$

$$B = \alpha \sum' \frac{(-1)}{R_K} \cdot \frac{3X^4}{R_K^4} = -0.2570, \quad (32)$$

$$C = a^2 \sum_k \frac{(-1)^k}{R_k} \cdot \frac{3XYZ}{R^4} \delta_{1k} = -0.6291. \quad (33)$$

晶体的对称性使 p_1 和 p_2 平行于 Z 轴。在(30)中只有右边最后一项含有价电子云畸变产生的电矩($p_1 + p_2$)，注意到电矩 p 与电场 u 的相互作用能为 $-pu$ ，故 $(-\frac{2e}{a^2} C x_0)$ 就是形变晶体中 Z_n^{-2} 位和 S^{+2} 位上出现的内电场 $u_2 = u_1$ ，代入(24)有

$$\Omega \delta \Phi_{1N} = \frac{1}{2} (p_1 + p_2) \left(-\frac{2e}{a^2} C x_0 \right). \quad (34)$$

形变(29)使粒子的紧邻距发生变化，通过计算得到短程作用能的增量 $\delta \Phi_N$ 可用力系数 A 和 D 表示为

$$\begin{aligned} \Omega \delta \Phi_N = \frac{4e^2}{a} \left[\left(\frac{D}{6} + \frac{A}{36} \right) x_0^2 + \left(\frac{A}{9} - \frac{D}{3} \right) \xi x_0^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{A}{9} + \frac{D}{6} \right) \xi^2 x_0^2 \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

将(34)、(35)和(30)代入(28)得到形变(29)引起的晶体内能变化为

$$\begin{aligned} \delta \Phi = \frac{4e^2}{\Omega a} \left[\left(\frac{7A}{36} - \frac{B}{4} + \frac{D}{6} \right) x_0^2 + \left(\frac{A}{9} - \frac{D}{3} \right) \xi x_0^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{A}{6} + \frac{D}{6} \right) \xi^2 x_0^2 \right] + \frac{e}{a^2} \cdot \frac{(p_1 + p_2)}{\Omega} \cdot C x_0. \end{aligned} \quad (36)$$

在图一B中，对某个固定的形变 x_0 ，内位移 $\xi a x_0$ 应使晶体能量极小，由

$$\frac{\partial}{\partial \xi} (\delta \Phi) = 0$$

得到
$$\xi = \frac{9C + 3D - A}{3D + 2A}. \quad (37)$$

用立方 Z_nS 的弹性系数实验值^[7]

$$c_{11} = 10.7 \times 10^{11}, c_{12} = 7.22 \times 10^{11}, c_{66} = 4.12 \times 10^{11}, \text{cgse}, \quad (38)$$

由(27)及(31)得到 $D = 2.098$ 。用 D 值及(31)、(33)代入(37)得到

$$\xi = 0.359. \quad (39)$$

晶体形变内能增加值(36)应等于外力所作的功，即

$$\delta \Phi = \frac{1}{2} c_{66} x_0^2.$$

代入(36)，解出形变晶体中价电子云畸变在单位体积中差生的电矩

$$\frac{(p_1 + p_2)}{\Omega} = 7.95 \times 10^4 x_0. \quad (40)$$

此外，图一B中粒子 Z_n^{-2} 位移 $\xi a x_0$ 相当于它的总电荷 $(-2e)$ 作同样的位移，在单位

体积内产生电矩

$$\frac{-2e\xi\alpha x_0}{Q} = -11.75 \times 10^4 x_0. \quad (41)$$

故晶体因形变(29)而出现的总极化强度

$$p_s = (7.95 - 11.75) \times 10^4 x_0.$$

得到压电常数

$$e_{33} = -3.80 \times 10^4 \text{ cgse}. \quad (42)$$

六、讨论

在立方 Z_nS 的压电常数(42)中包含有符号相反的两部分,分别属于电子云畸变和内位移的贡献。而这两部份的数值为同数量级,若对其中的某部份作过于粗略的计算,差值就会受到严重的影响甚而反号。因为不易得到完整的足够大的 Z_nS 单晶体,压电常数的测量比较困难,Cady给出的平均实验值只有两位有效数字 $-4.2 \times 10^4 \text{ cgse}$ 。因此(42)与测量结果比较的符合程度,可以认为满意了。

参 考 文 献

- [1] D. Berlincourt, H. Jaffe, and L. R. Shiozawa, *Phys. Rev.*, **129** (1963), 1009.
- [2] W. G. Cady, *Piezoelectricity*, 1946.
- [3] Von D. Coster, K. S. Knol, and J. A. Prins, *Z. Physik*, **63**(1930), 345.
- [4] M. Born, E. Bormann, *Ann. Phys.*, **62**(1920), 218.
- [5] H. Jaffe, *Phys. Rev.*, **66**(1944), 357.
- [6] B. D. Saksena, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 1012.
- [7] K. B. Тошнго, *ФТТ*, **2**(1960), 2655.
- [8] 徐光宪, *化学学报*, **1956**, **22**, 441.
- [9] Robert C. Weacht, *H. B. of chem. and Phys.*, 1970-1971, 204.
- [10] J. S. Prener, F. E. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, **103**(1956), 342.
- [11] E. W. Kellermann, *phil. Tran.*, A **238**(1940), 513.