Иногда тепловую поляризацию называют также *релаксационной.*

Необходимо заметить, что упругая поляризация устанавливается со скоростью, во много раз большей скорости установления термодинамического равновесия в системе.

Наиболее простым видом поляризации, зависящей от теплового движения частиц, является поляризация, обусловленная движением отдельных ионов внутри диэлектрика. В связи с этим рассмотрим сначала основные закономерности тепловой ионной поляризации.

9.6. ИОННАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Во многих диэлектриках имеются слабосвязанные ионы. Это могут быть ионы, находящиеся в междоузлиях, или ионы, локализованные вблизи структурных дефектов. За счет тепловых флуктуаций ионы могут переходить из одних положений равновесия в другие, преодолевая потенциальные барьеры. При отсутствии внешнего электрического поля такие перемещения являются случайными и диэлектрик остается неполяризованным. Под действием поля изменяется потенциальный рельеф и появляется некоторое преимущественное перемещение ионов в дефектных областях. Таким образом возникает поляризация. В зависимости от особенностей структуры диэлектрика и типа дефектов время релаксации ионной тепловой поляризации при комнатной температуре колеблется от 10^{-8} до 10^{-4} с.

Предположим, что движение иона может происходить лишь в ограниченной области. Пусть зависимость потенциальной энергии иона от расстояния в этой области имеет вид, показанный на рис. 9.5. Ион, находящийся в равновесном положении 1, может перескочить в другое равновесное положение 2, находящееся на расстоянии δ от первого, если его энергия в какой-то момент будет $\geqslant U_0$. Поскольку вероятность переброса равна $e^{-\frac{U_0}{\kappa_B T}}$, число частиц в единице объема, преодолевающих барьер в направлении x в единицу времени, равно

$$n=\frac{n_0}{6}\nu\exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right). \qquad (9.40)$$

Здесь n_0 — общее число слабосвязанных ионов в единице объема, ν — частота колебаний иона. В справедливости (9.40) легко убедиться. Действительно, из-за хаотичности теплового движения можно считать, что вдоль каждой из трех взаимно перпендикулярных осей движется одна треть ионов. Половина из них, т. е. $\frac{n_0}{6}$, движется в положительном направлении оси x.

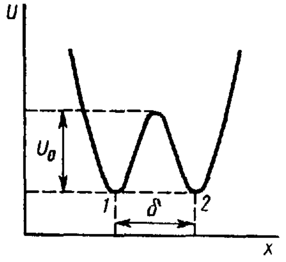

Рис. 9.5. Зависимость потенциальной энергии иона от расстояния при внешнем электрическом поле $E=0$

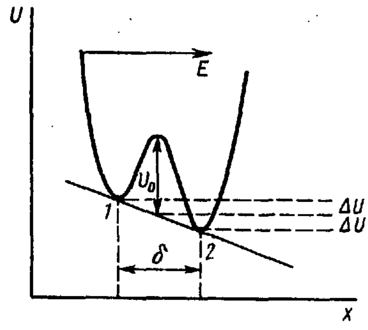

Рис. 9.6. Зависимость потенциальной энергии иона от расстояния при наличии внешнего поля

Так как каждый колеблющийся ион ν раз в секунду движется в положительном направлении оси x, число «попыток» перескочить барьер в единицу времени равно $\frac{n_0}{6}\nu$. Однако барьер преодолевают не все частицы. Чтобы получить число частиц, перескочивших через барьер, нужно $\frac{n_0}{6}\nu$ умножить на вероятность перескока $e^{-\frac{U_0}{\varkappa_B T}}$.

В отсутствие внешнего поля все направления перебросов ионов через потенциальный барьер равновероятны. Поэтому распределение ионов равномерно.

Наложение внешнего однородного поля вдоль оси x изменяет зависимость $U(x)$. Потенциальная энергия иона в этом поле должна изменяться с расстоянием линейно. Таким образом, результирующая кривая $U(x)$ будет представлять собой результат наложения зависимости, изображенной на рис. 9.5, и наклонной прямой (рис. 9.6). Из рис. 9.6 следует, что вероятность перескока иона из положения 1 в положение 2 увеличивается, а вероятность обратных перескоков уменьшается. Это происходит потому, что за счет наложения поля потенциальный барьер в первом случае уменьшается на ΔU, а во втором — увеличивается на ΔU. Если заряд иона равен e, то $\Delta U = \frac{eE\delta}{2}$. Естественно, что число перескоков в единицу времени в направлении $1 \to 2$ будет теперь больше, чем в обратном направлении. В результате этого в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, т. е. создается некоторый дипольный момент.

Обозначим через Δn уменьшение числа ионов в положении 1, равное увеличению числа ионов в положении 2. Очевидно, что через некоторое время после включения поля

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n; \quad n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n. \tag{9.41}$$

Каждый избыточно переброшенный через барьер ион создает дипольный момент, равный $e\delta$. Поэтому электрический момент единицы объема

$$P = \Delta n e \delta. \tag{9.42}$$

Эквивалентная поляризуемость, т. е. поляризуемость в расчете на каждый слабосвязанный ион, равна

$$\alpha_{iT} = \frac{P}{n_0 E} = \frac{\Delta n}{n_0} \frac{e\delta}{E}. \tag{9.43}$$

Для вычисления α_{iT} необходимо найти зависящую от напряженности поля и температуры величину Δn. Ясно, что

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{dn_1}{dt}.$$

В свою очередь, $\frac{dn_1}{dt}$ выражается уравнением

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \nu \exp\left(-\frac{U_0 - \Delta U}{\kappa_B T}\right) + \\ + n_2 \nu \exp\left(-\frac{U_0 + \Delta U}{\kappa_B T}\right). \tag{9.44}$$

Первый член в (9.44) представляет собой число частиц, покинувших положение 1, второй — перешедших в положение 1 из положения 2. Подставляя в (9.44) значения n_1 и n_2 из (9.41), получим

$$\frac{dn_1}{dt} = \nu e^{-\frac{U}{\kappa_B T}} \left[\frac{n_0}{6} \left(e^{-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} - e^{\frac{\Delta U}{\kappa_B T}}\right) + \right. \\ \left. + \Delta n \left(e^{-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} + e^{\frac{\Delta U}{\kappa_B T}}\right) \right]. \tag{9.45}$$

Рассмотрим случай слабых электрических полей, для которых $\Delta U \ll \kappa_B T$. Тогда

$$e^{\pm \frac{\Delta U}{\kappa_B T}} \simeq 1 \pm \frac{\Delta U}{\kappa_B T} = 1 \pm \frac{e \delta E}{2 \kappa_B T}.$$

С учетом этого уравнение (9.45) принимает вид:

$$\frac{dn_1}{dt}=2\Delta n\nu\exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right)-$$

$$-\frac{n_0 e\delta E}{12\kappa_B T}\cdot 2\nu\exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right). \quad (9.46)$$

Найти зависимость $\Delta n(t)$ из (9.46) не представляет труда, если считать, что поле, действующее на каждый ион, равно среднему макроскопическому полю в диэлектрике и, следовательно, при установлении поляризации не меняется. На самом деле это не так, но для упрощения будем считать, что $E=\mathrm{const}$ и $\Delta U=\mathrm{const}$. Оправданием такого предположения может служить то, что более громоздкие расчеты приводят к тем же основным результатам.

Обозначим в (9.46)

$$2\nu\exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right)=\frac{1}{\tau};\quad \frac{n_0 e\delta E}{12\kappa_B T}=C.$$

Величина τ имеет размерность времени и является временем релаксации. Заменяя $\frac{dn_1}{dt}$ на $-\frac{d(\Delta n)}{dt}$, получим

$$\frac{d(\Delta n)}{dt}=-\frac{\Delta n-C}{\tau}.$$

Решение этого уравнения

$$\Delta n=C+B\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Постоянную интегрирования B найдем из начальных условий. При $t=0$ $\Delta n=0$. Отсюда $B=-C$. Таким образом, находим

$$\Delta n=\frac{n_0 e\delta}{12\kappa_B T}E(1-e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (9.47)$$

Подставляя (9.47) в (9.43), получаем выражение для ионной тепловой поляризуемости

$$\alpha_{iT}=\frac{e^2\delta^2}{12\kappa_B T}(1-e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (9.48)$$

Если поле действует в течение длительного времени, т. е. $t\to\infty$, то устанавливается постоянная поляризация

$$\alpha_{iT}=\frac{e^2\delta^2}{12\kappa_B T}. \quad (9.49)$$

Поляризуемость уменьшается с увеличением температуры, т. к. тепловое движение препятствует упорядоченному распределению ионов.

В заключение отметим, что найденная нами эквивалентная тепловая поляризуемость α_{iT} каждого иона (9.49) существенно отличается от ионной поляризуемости при упругом смещении α_i. Величина α_i была определена (см. § 9.3) как коэффициент пропорциональности между дипольным моментом и внешним полем и выражалась отношением квадрата заряда иона к коэффициенту упругости связи. В случае тепловой поляризации дипольный момент, возникающий при перемещении каждого иона, постоянен и не зависит от напряженности поля ($P=e\delta$). Поэтому поляризуемость каждого иона обратно пропорциональна полю E:

$$\alpha_{iT}=\frac{P}{E}=\frac{e\delta}{E}.$$

Другими словами, α_{iT} не является коэффициентом, не зависящим от напряженности поля. Дипольный момент единицы объема, возникающий при ионной тепловой поляризации, зависит от E только потому, что от E зависит число избыточно перескакивающих через потенциальный барьер ионов.

9.7. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В твердых диэлектриках, имеющих определенного рода дефекты, возможна электронная поляризация, обусловленная тепловым движением. Механизм такой поляризации рассмотрим на примере кристалла TiO_2 (рутил), содержащего анионные вакансии. Двухмерная модель структуры TiO_2 с анионной вакансией изображена на рис. 9.7.

В одном из узлов отсутствует ион кислорода O^{2-}. Компенсация заряда отсутствующего иона осуществляется за счет 3-х ближайших ионов титана (в трехмерном случае таких ионов шесть). Они становятся трехвалентными, т. е. содержат на внешней оболочке по одному слабосвязанному электрону. Предполагается, что под действием тепловых флуктуаций два электрона перескакивают между ближайшими к вакансии ионами титана так, как показано на рисунке. При этом преодолевается некоторый потенциальный барьер.

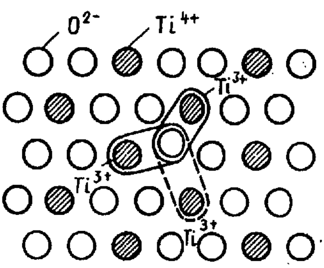

Рис. 9.7. Двухмерная модель структуры рутила, содержащая анионную вакансию