

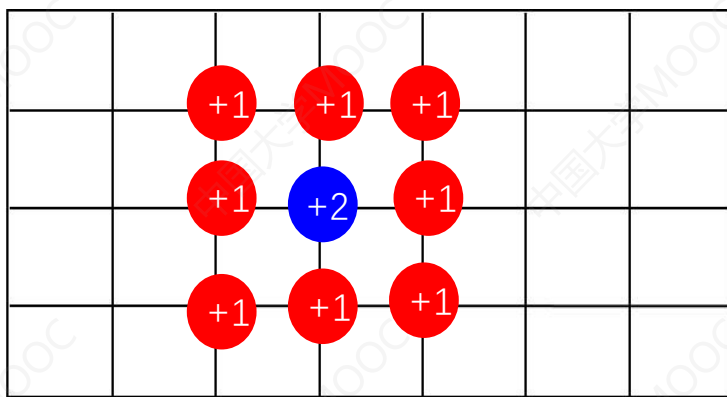
一、缺陷偶极子

◆缺陷偶极子

实际晶体存在缺陷和杂质，在这些区域往往有着空格点和束缚得不那么紧密的，它们等效地带有正、负电荷，热运动使空格点和弱束缚离子作混乱排布，而正负电荷间的库仑引力把它们耦合在一起，形成偶极子——称点缺陷偶极子。

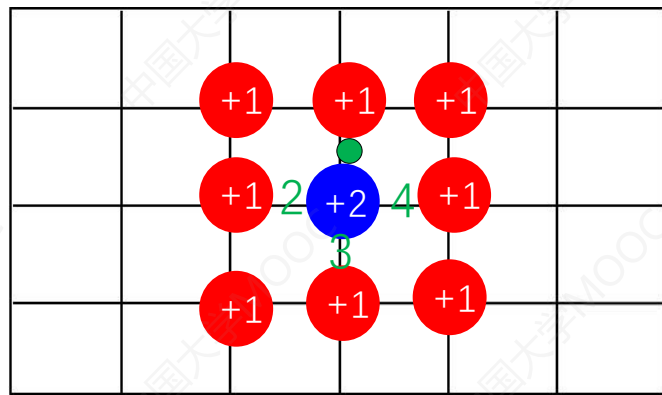
一、缺陷偶极子

介绍两种缺陷偶极子：一、如图是一个具有缺陷的晶格示意图。



其中一个杂质离子取代了晶格格点上的一个离子，
由于价数不同在该点形成一个正电荷的空间电荷，
空间电荷束缚在晶体缺陷上，因而不是自由电荷。

一、缺陷偶极子



由于这个正电荷的库仑作用，容易吸引另一个负离子作为填隙离子，并束缚在其附近，

显然，**填隙负离子(绿色)**处于图中所示位置或改变到图中的位置**2, 3, 4**其能量是相同的，与正电荷相束缚的填隙负离子的各种可能位置使得正负空间电荷形成一个有几个可能取向的偶极子。

一、缺陷偶极子

电矩在外电场中的方向改变实际上是杂质离子的跳跃运动，即由一个填隙位置跳到另一个填隙位置，

在跳跃过程中要克服一定的势垒，跳跃运动也可以是取代杂质离子由一个晶格格点跳到邻近格点上，而正负离子既可以是由取代方式也可以是由填隙方式产生。

一、缺陷偶极子

在完整性较差的晶体中，跳跃进化的贡献是显著，例如陶瓷等多晶体中，晶粒边界层缺陷很多，容易束缚大量的空间电荷，对极化现象会作出响应，其微观机构很复杂。

以上是结构缺陷（取代离子、填隙离子）形成的缺陷偶极子。

一、缺陷偶极子

二、另一种缺陷偶极子形式：

$NaCl$ 为例， Na^+ 在格点上作热振动，由于热振动能量足够大， Na^+ 离子脱离格点形成带负电的阳离子空格点，等效地带有负电荷 Na^- 形成库仑电场，排斥周围负离子 Cl^- 。

一、缺陷偶极子

当温度足够高，可以使负离子 Cl^- 在一个或几个格点范围内迁移，借助热运动，迫使 Cl^- 离开格点从而形成一个带正电的负离子空格点 Cl^+ 。

一、缺陷偶极子

在 $NaCl$ 晶体中总是存在一定数量的这种热缺陷空格点，随热运动作混乱分布，从而一个正离子空格点与附近一个负离子空格点由于库仑作用耦合在一起，就形成了由于热缺陷产生的缺陷偶极子。

$Na^+ \rightarrow Cl^-$ 空位耦合

Brexkenridge 1954年提出

一、缺陷偶极子

缺陷偶极子在空间的取向不连续，（可以沿六个晶体学方向 $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ 中的某一个取向），按照晶格结构，它只能在几个特定方向上取向，不过由于在这些特定方向上取向的随机性，因此偶极矩的平均值为零，另外，晶体中缺陷偶极子的数量不是恒定的，随温度与杂质含量而变化。

二、缺陷偶极子的取向极化

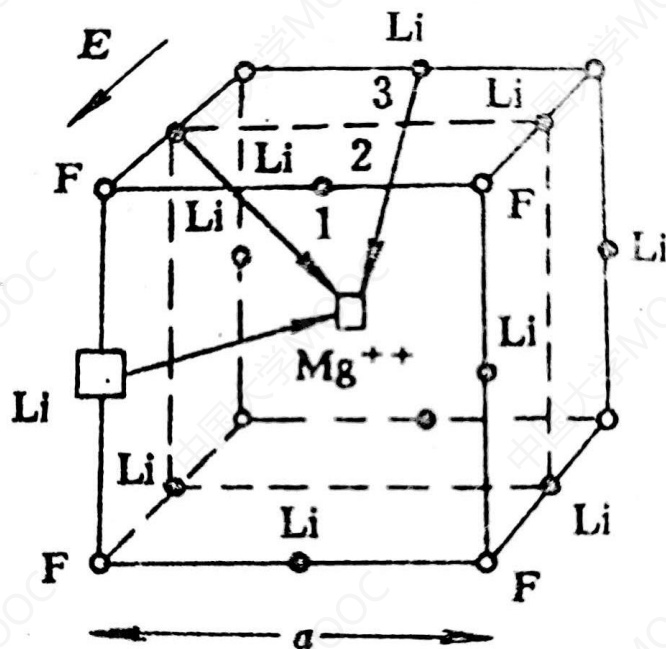


图 1-30 LiF 晶体中的

$Li^{-} - Mg^{+}$ 偶极子

以LiF为例，中心处 Li^{+} 被 Mg^{2+} 取代，这个取代离子具有一个过剩正电荷， Mg^{+} 与邻近的正离子 Li^{+} 空位 Li^{-} 耦合形成一个缺陷偶极子 $Li^{-} \rightarrow Mg^{+}$ ， Li^{-} 空位是位于原被 Li^{+} 占据的12个最近邻位置的某一个之一。

二、缺陷偶极子的取向极化

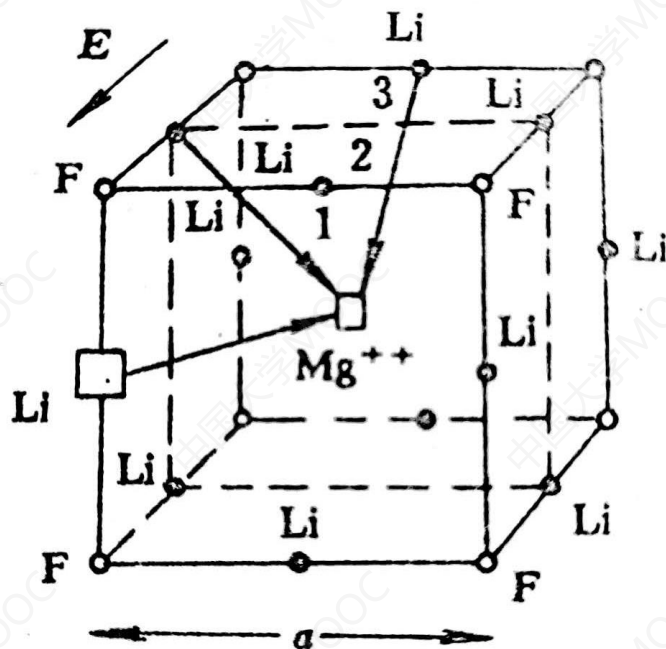


图 1-30 LiF 晶体中的

$\text{Li}^- - \text{Mg}^{++}$ 偶极子

Li^- 在这12个格点上随机跃迁，这些空位出现的几率是相同的，其平均偶极矩为零。由于锂离子半径很小，可以相当自由地离开自己的位置而形成空格点，这样有利于这种缺陷偶极子的形成。

二、缺陷偶极子的取向极化

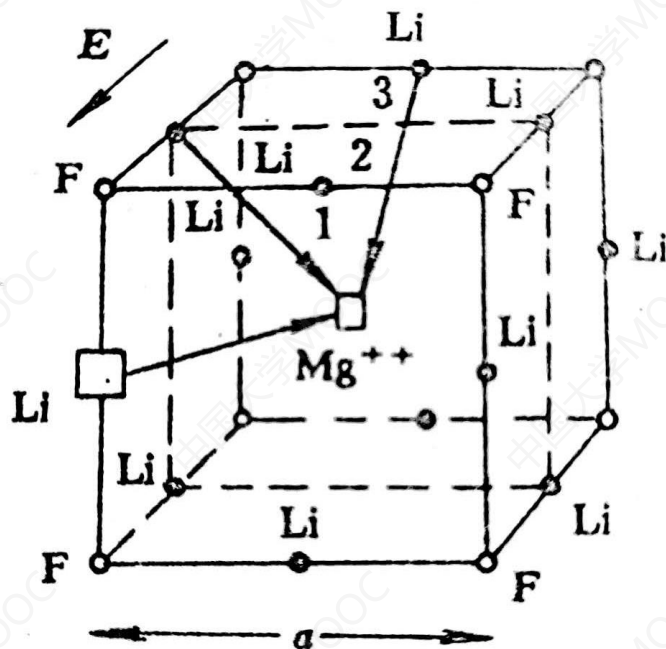


图 1-30 LiF 晶体中的



在外场作用下，12个位置就不再等价，不同取向的缺陷偶极子 $\text{Li}^- \rightarrow \text{Mg}^+$ 在电场中势能是不同的，沿电场方向取向的缺陷偶极子势能最低，因此， Li^- 空位趋向于沿反电场方向的格点跃迁，这样，在电场方向就出现了偶极矩，这就是缺陷偶极子极化。

二、缺陷偶极子的取向极化

具体分析如下：

设晶格常数为 a ， $Li^- \rightarrow Mg^{2+}$ 偶极矩， $\mu_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}ea$ ，
电场沿晶棱方向，相对于中心 Mg^{2+} ， Li^- 空位
分布：前面（1位）四个，中间（2位）四个，
后面（3位）四个，同种位形的四个格点是相
同的，起能量亦相同。

二、缺陷偶极子的取向极化

在电场方向分量：

$$\mu_1 = \mu_0 \cos \frac{3\pi}{4} = -\frac{1}{2}ae \quad \text{1位缺陷偶极子在电场方向分量}$$

$$\mu_2 = \mu_0 \cos \frac{\pi}{2} = 0 \quad \text{2位缺陷偶极子在电场方向分量}$$

$$\mu_3 = \mu_0 \cos \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2}ae \quad \text{3位缺陷偶极子在电场方向分量}$$

二、缺陷偶极子的取向极化

在电场中能量：

$$W_1 = -\mu_0 \cos \frac{3\pi}{4} E = \frac{1}{2} eaE$$

能量最高

$$W_2 = -\mu_0 \cos \frac{\pi}{2} E = 0$$

次之

$$W_3 = -\mu_0 \cos \frac{\pi}{4} E = -\frac{1}{2} aeE$$

能量最低

它们在1, 2, 3位上出现的几率，按正则分布

$$e^{-W_i / KT} \quad C_1 = e^{-aeE/2KT} \quad C_2 = 1 \quad C_3 = e^{aeE/2KT}$$

二、缺陷偶极子的取向极化

故缺陷偶极子在电场方向的平均偶极矩

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 \mu_i e^{-W_i / KT}}{\sum_{i=1}^3 e^{-W_i / KT}}$$

令 $x = aeE/2KT$ $\langle \mu_E \rangle = \frac{ae}{2} \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}}$

当电场不太高，温度不太低， $x \ll 1$

$$\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}} \approx \frac{2}{3} x$$

二、缺陷偶极子的取向极化

$$\langle \mu_E \rangle \approx \frac{ae}{2} \frac{x}{3} = \frac{a^2 e^2}{6KT} E = \frac{\mu_0^2}{3KT} E \quad \mu_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} ae$$

取向极化率 $\alpha_\mu = \frac{\mu_0^2}{3KT}$

这与自由点偶极子的Langerin函数相同。