

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**Серия «Наука
и технический прогресс»**

И. С. ЖЕЛУДЕВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

**Издание 2-е,
исправленное и дополненное**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1979

Ж 50 Желудев И. С. Электрические кристаллы. — М.: Наука, 1979. — 200 с., ил. (Серия «Наука и технический прогресс»).

Описываются свойства электрических кристаллов, вскрывается физическая природа этих свойств, рассказывается о многообразных практических применениях электрических кристаллов.

Настоящее 2-е издание дополнено данными, освещающими новые разделы исследования и применения электрических кристаллов. В частности, рассмотрены особенности свойств несобственных сегнетоэлектриков и сегнетоэлектричества в жидких кристаллах, описаны явление электрогирации и явление оптического искажения электрических кристаллов, возникающее под действием лазерного излучения.

17.4.6

Ответственный редактор

академик Б. М. ВУЛ

Иван Степанович Желудев

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Утверждено к печати редколлегией
серии научно-популярных изданий
Академии наук СССР

Редактор Н. Б. Прокофьева. Художник З. М. Козина

Художественный редактор И. Разина

Технический редактор Л. И. Куприянова

Корректоры Н. И. Казарина, А. И. Талалай

ИБ № 15350

Сдано в набор 13.11.78. Подписано к печати 02.04.79. Т-02738
Формат 84×108¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 10,6. Тираж 19 500 экз.
Тип. зак. 1314. Цена 70 к.

Издательство «Наука» 117884, ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а

2-я типография издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Ж $\frac{20503-018}{054(02)-79}$ 16—79 НП. 1805000000 © Издательство «Наука»,
1979 г.

Кристаллы диэлектриков исследуются и применяются сейчас все больше и больше. Многие разделы кристаллофизики, связанные с так называемыми электрическими (пироэлектрическими, сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, электрооптическими) кристаллами, получили за последние годы значительное развитие. Но все же здесь по-прежнему много и научных, и практических проблем.

Научная проблема в познании электрических кристаллов сводится к установлению природы их самопроизвольной (спонтанной) электрической поляризации. Здесь положение даже сложнее, чем в магнетизме, где спонтанная намагниченность объясняется элементарными магнитными моментами электронов. Элементарных электрических диполей в природе, как известно, нет, а самопроизвольная электрическая поляризация кристаллов — не редкость.

Современная техника требует много хороших и разных электрических кристаллов. Такие кристаллы преобразуют тепло в электричество, и наоборот. Это пироэлектрики. Таковы, например, турмалин, сахар. Кристаллы пьезоэлектриков деформируются под действием электрического поля, а механические нагрузки вызывают в них электрическую поляризацию. Наиболее известный пьезоэлектрический кристалл — кварц. Кристаллы пьезоэлектриков излучают и принимают звук и ультразвук, стабилизируют по частоте излучения радиостанций, разграничивают частотные диапазоны в высокочастотной телефонии, служат активными элементами в измерительных приборах и пр.

Квантовая радиоэлектроника также не обходится без электрических кристаллов. Такие кристаллы управляют лазерным пучком: отклоняют его, модулируют по интенсивности, обеспечивают получение мощных («гигантских»)

импульсов; электрические кристаллы используются для генерации гармоник.

Среди электрических кристаллов центральное место принадлежит сегнетоэлектрикам. Такими кристаллами являются, например, сегнетова соль, титанат бария, дигидрофосфат калия. Сегнетоэлектрики — электрический аналог ферромагнетиков. Они спонтанно поляризованы, разбиваются на отдельные области — домены. Сегнетоэлектрики имеют высокую диэлектрическую проницаемость, из них можно делать малогабаритные конденсаторы большой емкости. В районе температуры возникновения (исчезновения) спонтанной поляризации (в области фазового перехода) сегнетоэлектрики испытывают аномалию практически всех физических свойств: тепловых, механических, электрических, оптических. Природа этих аномалий еще не до конца понята, но резкое изменение свойств сегнетоэлектриков может быть выгодно использовано в измерительной аппаратуре и радиоаппаратуре.

Главное внимание в книге уделяется электрическим кристаллам; однако свойствами, сходными с ними, обладают и некоторые анизотропные диэлектрические среды. Это электреты и пьезоэлектрические текстуры. Основные сведения о них и об их свойствах также будут кратко изложены в книге.

Описание свойств электрических кристаллов во многом связано с кристаллографией. Этим обусловлено наличие в книге первой главы, являющейся, по существу, кристаллографическим введением. Кристаллография в школе не изучается, а в вузах преподается в ограниченном объеме. К тому же кристаллы стали широко применяться сравнительно недавно, и о них написано еще мало книг. Все это создает трудности в понимании свойств кристаллов и в свою очередь в их применении и правильном использовании. Настоящая книга рассчитана на то, чтобы хотя бы частично заполнить пробелы в знаниях о кристаллах широкого круга технических специалистов, студентов и любителей техники.

КРИСТАЛЛЫ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Кристаллы и их симметрия

Диэлектриками называют вещества, не пропускающие электрический ток. Однако, строго говоря, веществ, которые совершенно не пропускали бы электрический ток, нет. Даже в слабых полях практически во всех диэлектриках имеется хотя бы небольшая электрическая проводимость, обусловленная наличием заряженных примесей, дефектов строения и пр. Электрическое удельное сопротивление диэлектриков очень велико и составляет 10^{10} — 10^{15} Ом·см; проводимость же очень мала (10^{-10} — 10^{-15} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$). С повышением напряженности электрического поля до десятков и сотен киловатт на 1 см длины даже в хороших диэлектриках проводимость возрастает, и они пробиваются.

Диэлектрики (непроводники) бывают твердые, жидкие и газообразные. Говоря о твердых диэлектриках, прежде всего имеют в виду аморфные вещества, т. е. вещества, не имеющие кристаллической структуры. Таковы, например, многие пластмассы, стекла, органические соединения типа воска, янтаря и др. Сейчас, однако, уже нельзя говорить о диэлектриках, не упоминая о кристаллах, которые нашли очень широкое применение в современной технике.

По некоторым свойствам кристаллы диэлектриков принципиально не отличаются от веществ, не имеющих кристаллического строения. В электрических полях они тоже в какой-то степени обладают электрической проводимостью, поляризуются и имеют диэлектрические потери. Однако ряд свойств кристаллических диэлектриков отличается от свойств твердых веществ аморфного строения. Прежде всего это различие касается изотропии (и анизотропии) свойств. Аморфные вещества изотропны*, т. е.

* Правда, при помощи внешних воздействий или особых условий изготовления аморфным веществам может быть придана анизотропность (см. гл. VI).

их свойства (например, электропроводность) одинаковы по всем направлениям. Все кристаллы диэлектриков анизотропны если не по всем, то по крайней мере по некоторым физическим свойствам. Так, кристаллы сахара и кварца имеют неодинаковую проводимость и неодинаковые оптические свойства по разным направлениям, кристаллы каменной соли — различные упругие свойства и т. д. Частным, но важным случаем анизотропии является униполярность, свойственная многим кристаллам. Наиболее наглядный пример униполярности — изменение проводимости в некоторых кристаллах по одному и тому же направлению при изменении направления электрического поля (т. е. при перемене полюсов).

Явление анизотропии кристаллов есть результат периодического решетчатого строения. В конечном счете с этим связано и то, что кристаллы могут иметь такие электрические и оптические свойства, которые аморфным телам (по крайней мере в естественном состоянии) совсем не присущи. Другими словами, в некоторых естественных кристаллах сама природа обеспечивает возможность пирозлектрических, пьезоэлектрических, электрооптических и других явлений, тогда как в аморфных диэлектриках эти явления вообще не могут возникнуть или возникают лишь в результате внешних искусственных воздействий. К этому надо добавить, что указанные физические свойства, специфические для естественного состояния, выражены в кристаллах более четко и их можно использовать с большей надежностью, чем свойства, приданные аморфным веществам искусственно. Именно поэтому на практике в подавляющем числе случаев употребляют естественные или искусственно выращенные кристаллы, обладающие пиро- или пьезоэффектом, электрооптически и другими нужными свойствами.

Нельзя понять некоторые свойства кристаллических тел без знания симметрии кристаллов.

Упрощенному пониманию того факта, что в ряде случаев атомы в конденсированном состоянии образуют кристаллическую решетку, могут помочь общие энергетические соображения. В процессе «конденсирования» каждый атом стремится занять положение с наименьшей энергией, так же как шарик, перемещающийся в сферической чаше, стремится попасть в самое нижнее положение. В некоторых (если не во всех) случаях упорядоченное расположе

ние обеспечивает атомам состояние с минимумом энергии. Условия для того, чтобы атомы образовали кристаллическую решетку, существуют, однако, далеко не всегда (например, из-за высокой вязкости среды), но если они налицо — кристалл образуется.

В зависимости от того, из каких атомов состоит кристаллизующаяся система и в каких условиях протекает кристаллизация, возникает та или иная кристаллическая решетка, структура кристалла. В свою очередь составом атомов и структурой кристалла определяются его физические свойства.

При макроскопическом описании ряда физических свойств кристалла можно не учитывать особенностей его решетчатой структуры и считать кристалл непрерывной однородной средой. Этим путем можно изучать такие важные свойства кристаллов, как, например, электропроводность, электрическая поляризация, пьезоэффект, упругие свойства. За редким исключением и мы будем рассматривать кристалл как непрерывную однородную среду.

От типа кристаллической решетки зависят огранка, внешняя форма и симметрия кристалла или, как иногда говорят, кристаллического многогранника, кристаллического индивидуума. Зная симметрию кристалла, можно, даже не исследуя его, предсказать общие особенности практически всех физических свойств кристалла. Из симметрии кристалла, в частности, вытекают все особенности его анизотропии.

Понятие симметрии применяют чаще всего (но не только) к геометрическим объектам (фигурам). Фигура называется симметричной, если ее можно разделить на одинаковые части, расположенные определенным образом по отношению друг к другу. Конкретное описание симметрии зависит от числа таких частей и их расположения. Примеры симметричных фигур приведены на рис. 1.

Для описания симметрии фигур (кристаллов) используются понятия об осях, плоскостях, центре и других элементах симметрии. Фигура имеет ось симметрии, если после поворота на определенный угол ее новое положение не будет отличаться от исходного. Например, фигура, изображенная на рис. 1, *a*, обладает осью симметрии четвертого порядка, перпендикулярной плоскости чертежа. Порядок оси определяется величиной минимального

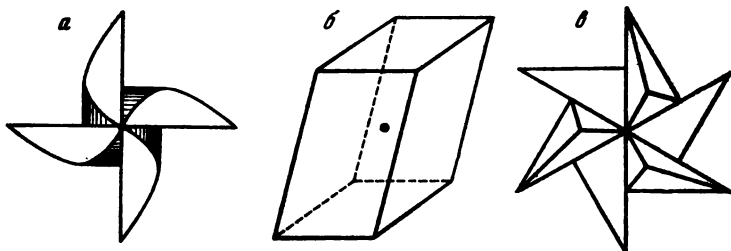


Рис. 1. Симметричные фигуры

a — фигура с осью симметрии четвертого порядка; *б* — фигура с центром симметрии; *в* — фигура с зеркально-поворотной осью шестого порядка

угла, на который нужно повернуть фигуру для совмещения. Для фигуры с осью четвертого порядка такой поворот равен $\frac{1}{4}$ окружности, шестого порядка — $\frac{1}{6}$ и т. д. Центром симметрии обладает та фигура, каждой точке которой есть равная на линии, соединяющей эту точку с центром, и расположенная на таком же расстоянии (рис. 1, *б*).

В некоторых фигурах (кристаллах) могут содержаться части, которые меняются местами путем более сложных преобразований без изменения исходного вида фигуры. Подобные перемещения имеют место, например, при зеркальных поворотах, представляющих собой комбинацию двух операций: поворот с последующим отражением частей фигуры в плоскости, перпендикулярной оси поворота. Фигура на рис. 1, *в* имеет зеркально-поворотную ось шестого порядка (порядок оси определяется углом поворота, как и при обычных поворотах). При наличии в фигуре плоскости симметрии ее равные части обмениваются местами путем отражения в зеркале; отраженная фигура не отличается от исходной. Легко видеть, что здание (рис. 2) имеет плоскость симметрии, перпендикулярную чертежу,

Симметрия любой фигуры конечных размеров (в том числе симметрия кристаллических многогранников) описывается только двумя видами элементов симметрии: поворотными и зеркально-поворотными осями. Нетрудно видеть, что операция центра симметрии эквивалентна зеркально-поворотной оси второго порядка. Элемент симметрии — ось первого порядка — является единичной операцией, поскольку при этом фигура отождествляется, т. е. остается на месте без преобразований (или повернута



Рис. 2. Здание с плоскостью симметрии, перпендикулярной снимку и пересекающей фасад сверху вниз

на 360° , что в конечном счете то же самое). Плоскость симметрии таким образом можно трактовать как зеркальный поворот вокруг оси первого порядка. Заметим, что при зеркальных поворотах правые части фигуры преобразуются в левые, и наоборот. В частности, плоскость симметрии (зеркало) преобразует, например, правую руку в левую.

Решетчатое строение кристаллов ограничивает число кристаллических многогранников разной симметрии. В кристаллах возможны поворотные и зеркально-поворотные оси только первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка. Различные комбинации этих элементов (точнее, операций) симметрии образуют группы симметрии, в которых допускаются только определенные сочетания. Для кристаллических многогранников возможны 32 группы симметрии. Кристаллы, разные по составу, но принадлежащие к одной и той же группе симметрии, образуют кристаллический класс.

Совокупность частиц, составляющих кристалл, образует пространственную решетку. Для каждого вида решетки может быть выбран основной параллелепипед (элементарная ячейка), у которого ребра равны кратчай-

шим трансляциям. Любую трехмерную решетку (а значит, и ее основной параллелепипед) характеризуют шесть параметров: три основные трансляции по осям a , b и c , обозначаемые этими же буквами, и три угла α , β , γ между осями b и c , c и a , a и b соответственно. Согласно этому для любых кристаллов могут существовать шесть различных систем координат, называемых сингониями. Одна из сингоний — гексагональная — подразделяется на собственно гексагональную и ромбоэдрическую, так как гексагональные и ромбоэдрические кристаллы имеют различные примитивные (не содержащие внутри себя узлов) решетки Браве *. Классификация кристаллов с учетом различия решеток Браве приводит к разделению их на семь кристаллографических систем.

Распределение кристаллов по сингониям и системам с указанием параметров основного параллелепипеда, названий классов, набора элементов симметрии и обозначений групп симметрии дано в табл. 1. В формулах симметрии приведены лишь основные элементы симметрии кристаллов разных классов. Так, в таблице не указывается (кроме класса 1) элемент симметрии $\bar{1}$, который присущ всем классам; в тех случаях, когда приведена старшая по порядку ось, подчиненная ей младшая по порядку ось (совпадающая по направлению) не указывается. Число осей и плоскостей в формулах симметрии записано в скобках. В таблице приведены обозначения групп по Шенфлису, еще имеющие хождение, а также обозначения, приводимые в кристаллографических «Интернациональных таблицах».

Выбор кристаллографической системы координат определяет и выбор так называемой единичной грани, т. е. грани, которая является диагональной плоскостью основного параллелепипеда решетки. Важными величинами в кристаллографии являются отношения единичных отрезков a , b , c , определяющих единичную грань. Положение (ориентацию) любой грани кристалла можно найти, рассматривая, например, отношения единичных отрезков a , b , c к величинам отрезков A , B , C , отсекаемых на осях данной гранью (рис. 3):

$$\frac{a}{A} : \frac{b}{B} : \frac{c}{C} .$$

*. Всего существует 14 трансляционных решеток Браве.

Таблица 1

Кристаллографические системы и сингонии

Сингония и константы ее основного параллелепипеда	Система	Класс	Название класса	Формула элементов симметрии	Обозначения	
					по Шеффлюсу	по «Интернациональным таблицам»
Триклинная $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Триклинная	1	Монокрический	1	C_1	1
			Пинакоидальный	2	$C_i = S_2$	1
Моноклинная $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Моноклинная	3	Диэдрический осевой	2	C_2	2
			Диэдрический безосный	m	$C_{2h} = C_s$	m
			Призматический	2, m, C	C_{2h}	2/ m
Ромбическая $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ромбическая	6	Ромбо-тетраэдрический	(3) 2	$D_2 = V$	222
			Ромбо-призматический	2, (2) m	C_{2v}	$mm2$
			Ромбо-дипирамидальный	(3)2, (3) m, C	$D_{2h} = V_h$	$m\bar{m}m$
Тетрагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональная	9	Тетрагонально-призматический	4	C_4	4
			Тетрагонально-тетраэдрический	4	S_4	4

12 Таблица 1 (продолжение)

Симгония и константы ее основного параллелепипеда	Система	Класс	Название класса	Формула элементов симметрии	Обозначения	
					по Шенфлису	по «Интернациональным таблицам»
Тетрагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетрагональ-нальная	11	Тетрагонально-трапецоэдрический	4, (4)2	D_4	422
		12	Дитетрагонально-пирамидальный	4, (4) <i>m</i>	C_{4v}	4 <i>m</i> 2
		13	Тетрагонально-дипирамидальный	4, <i>m</i> , <i>C</i>	C_{4h}	4/ <i>m</i>
		14	Тетрагонально-скеленоэдрический	4, (2)2, (2) <i>m</i>	$D_{2d} = V_d$	222
		15	Дитетрагонально-дипирамидальный	4, (4)2, (5) <i>m</i> , <i>C</i>	D_{4h}	4/ <i>m</i> 22
Гексагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ромбоэдрический	16	Тригонально-пирамидальный	3	C_3	3
		17	Ромбоэдрический	6, <i>C</i>	$C_{3i} = S_6$	3
		18	Тригонально-трапецоэдрический	3, (3)2	D_3	32
		19	Дитригонально-пирамидальный	3, (3) <i>m</i>	C_{3v}	3 <i>m</i>
		20	Дитригонально-скеленоэдрический	6, (3)2, (3) <i>m</i> , <i>C</i>	D_{3d}	3 <i>m</i>

Таблица 1 (окончание)

Сингония и константы ее основного формально-параллелепипеда	Система	Класс	Название класса	Формула элементов симметрии	Обозначения	
					по Шенфлису	по «Интернациональным таблицам»
Гексагональная $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Гексагональная	21	Гексагонально-пирамидальный	6	C_6	6
		22	Тригонально-дипирамидальный	3, m	C_{3h}	6
		23	Гексагонально-трапецедрический	6, (6)2	D_6	622
		24	Дигексагонально-пирамидальный	6, (6) m	C_{6h}	6 m
		25	Гексагонально-дипирамидальный	6, m, C	C_{6h}	6/ m
		26	Дитригонально-пирамидальный	3, (3)2, (4) m	D_{3h}	6 m 2
		27	Дигексагонально-дипирамидальный	6, (6)2, (7) m, C	D_{6h}	6/ m 2 m
Кубическая $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Кубическая	28	Тритетраэдрический	(3)2, (4)3	T	23
		29	Триоктаэдрический	(3)4, (4)3, (6)2	O	432
		30	Гекстетраэдрический	(3)4, (4)3, (6) m	T_d	43 m
		31	Дидодекаэдрический	(3)2, (4)6, (5) m, C	T_h	$m\bar{3}$
		32	Гексоктаэдрический	(3)4, (4)6, (6)2, (9) m, C	O_h	$m\bar{3}m$

В этих дробях числители равны осевым единицам, а знаменатели должны быть целыми числами (числовые параметры), поскольку всякая грань либо отсекает на координатных осях целое число осевых единиц, либо при параллельном перемещении может быть приведена к такому положению, при котором она проходит через три узла.

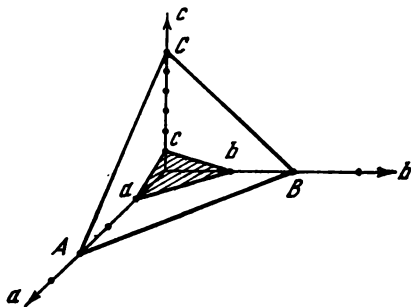


Рис. 3. Грань кристалла с индексами [111] и [231]

Отсюда следует, что указанное отношение всегда выражает отношение целых чисел

$$\frac{a}{A} : \frac{b}{B} : \frac{c}{C} = h : k : l.$$

Таким образом, три числа h , k , l определяют положение любой грани кристалла. Для граней эти числа, обычно называемые индексами Миллера, записываются в круглых скобках. Так, индексы единичных граней записываются в виде (111). Индексы Миллера могут быть как положительными, так и отрицательными; в последнем случае над ними ставится знак минус. Из определения индексов Миллера следует, что если грань кристалла параллельна какой-либо кристаллографической оси, то индекс ее по этой оси равен нулю.

Аналогичные обозначения с помощью индексов Миллера можно ввести для ребер и других направлений в кристалле. Цифры индексов в этом случае ставятся в прямые скобки*.

* Для кристаллов гексагональной системы используются четыре оси. Три оси a , b , u составляют между собой угол 120° (60°) и перпендикулярны «шестерным» («тройным») осям. Четвертая ось c совпадает с «шестерной» («тройной») осью. Такая система координат называется «установкой Браве». Кроме того, для кристаллов ромбоэдрической системы иногда используется «установка Миллера»: тройка ребер ромбоэдра (между которыми заключена тройная ось) определяет оси a , b , c .

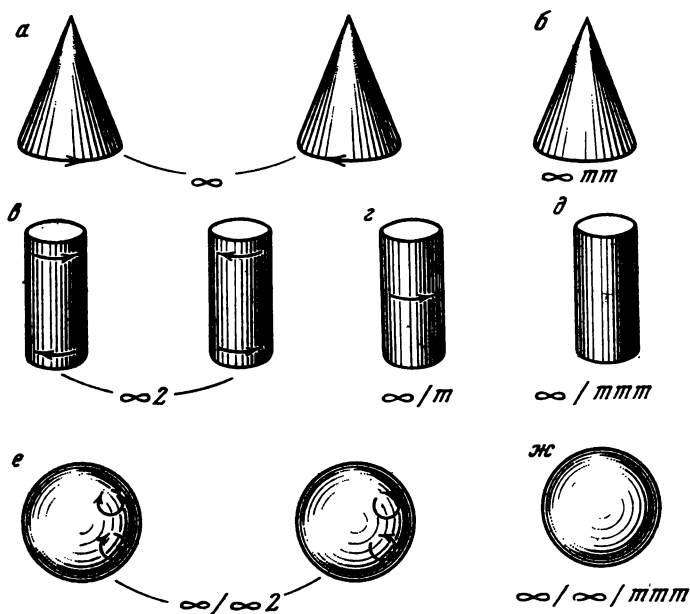


Рис. 4. Иллюстрация предельных групп симметрии

a — вращающийся конус, группа симметрии ∞ ; *б* — неподвижный конус, группа симметрии ∞tt (группа симметрии полярного вектора); *в* — скрученный цилиндр, группа симметрии $\infty 2$; *г* — вращающийся цилиндр, группа симметрии ∞ / m (группа симметрии аксиального вектора); *д* — неподвижный цилиндр, группа симметрии ∞ / mtt ; *е* — шар без плоскостей симметрии, группа симметрии $\infty / \infty 2$; *ж* — шар с плоскостями симметрии, группа $\infty / \infty / mtt$

При описании физических свойств кристаллов важное значение имеет симметрия тел вращения, описываемых так называемыми предельными группами симметрий. Смысл слова «предельный» состоит в том, что такими группами описываются фигуры, имеющие оси симметрии все увеличивающегося порядка и достигающие в пределе бесконечности. Чем выше порядок оси, тем на меньший угол нужно повернуть фигуру, для того чтобы она после поворота ничем не отличалась от исходной. Для тел вращения и фигур, имеющих оси симметрии ∞ , такой поворот может осуществляться на сколь угодно малый угол.

Предельных групп симметрии всего семь (рис. 4). Они описывают группы симметрии шара, цилиндра, конуса.

Обычный цилиндр имеет одну ось бесконечного порядка и бесконечное множество осей симметрии второго порядка, перпендикулярных оси ∞ . Кроме того, цилиндр имеет одну поперечную оси ∞ плоскость симметрии m и бесконечное число плоскостей, проходящих через ось ∞ . Группа симметрии такого цилиндра обозначается ∞/mmm . Эту же группу симметрии имеет эллипсоид вращения.

Однако если цилиндр закручен (скручен) вокруг оси ∞ , все его плоскости симметрии пропадают; группа симметрии в этом случае обозначается символами $\infty 2$. У вращающегося цилиндра нет продольных плоскостей симметрии (группа ∞/m). Неподвижный конус имеет ось симметрии ∞ и плоскости, проходящие через нее (группа ∞mm), а вращающийся — только ось симметрии ∞ (группа ∞).

Шары, как геометрические фигуры, могут принадлежать к двум группам симметрии. В первом случае для шара характерно то, что все его диаметры имеют симметрию цилиндра (обычного). Группа симметрии шара в этом случае обозначается $\infty/\infty/mmm$ с подчеркиванием того, что число таких диаметров бесконечно. Во втором случае шар имеет диаметр с симметрией закрученного цилиндра. Группа симметрии такого шара обозначается $\infty/\infty 2$. Реальным физическим образом такого шара является шар, вырезанный из среды, вращающей плоскость поляризации света (например, из раствора сахара в воде).

Полезно заметить, что симметрию первого шара имеет величина, называемая в математике скаляром, а второго — псевдоскаляром. «Псевдоскалярный» шар является обязательно либо правой, либо левой фигурой (в зависимости от того, по какому винту закручены его диаметры), имеет свой «знак правизны (левизны)», называемый иногда знаком энантиморфизма, и изменяет этот знак при отражении в зеркале. Неподвижный конус имеет симметрию полярного вектора (рис. 5, а), а вращающийся цилиндр — симметрию аксиального вектора (рис. 5, б). Полярным вектором, кстати, описываются напряженность электрического поля E , электрический дипольный момент p , электрическая поляризация P , а аксиальным вектором — магнитное поле, намагниченность, магнитный момент и др. * Для полярного вектора характерно различие его

* Часто в литературе магнитное поле изображается полярным вектором, но такое изображение не отвечает его истинной симметрии.

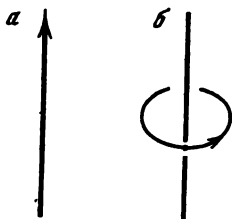
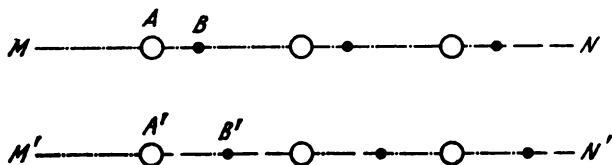


Рис. 5. Графическое изображение полярного (а) и аксиального (б) векторов, отвечающее их симметрии

Рис. 6. Условное изображение расположения атомов в кристалле, отвечающее полярному (вверху) и неполярному направлениям



концов по знаку (например, по знаку электрического заряда), а для аксиального — по знаку энантиоморфизма (например, по направлению тока в соленоиде со стороны северного и южного полюсов).

Для описания многих физических свойств кристаллов важное значение имеет симметрия некоторых направлений. Здесь мы ограничимся рассмотрением полярных направлений, т. е. таких, у которых противоположные концы физически различны. Это различие можно наиболее легко понять на примере расположения атомов, показанного на рис. 6. Направление MN на цепочке неодинаково с направлением NM . В самом деле, на первом направлении расстояние от атома A до атома B меньше, чем на втором. Полярность этой цепочки выявится еще более четко, если мы припишем, например, атомам A положительный заряд, а атомам B — отрицательный. Нижняя цепочка на рис. 6 неполярна.

Полярные направления можно найти в кристалле, зная его симметрию и элементы симметрии. Если в кристалле выбрано направление, противоположные концы которого не могут быть совмещены друг с другом, — направление полярно. В некоторых кристаллах имеются полярные направления, которые не имеют себе равных, если можно так выразиться — они единственны в своем роде. Такие направления называются особыми полярными. Полярные и особые полярные направления имеют симметрию полярного вектора или более низкую, но ей подчиненную (см. ниже).

На рис. 7, *a* изображен кристалл турмалина, принадлежащий к группе симметрии $3m$ ромбоэдрической системы (ось симметрии третьего порядка и три плоскости, проходящие через ось). Направление, совпадающее с осью 3 , в этом кристалле полярное, так как имеющимися элементами симметрии противоположные концы этой оси совместить нельзя. Поскольку другого такого направления нет, оно является особенным полярным. На рис. 7, *б* показан кристалл цинковой обманки ZnS (в модификации

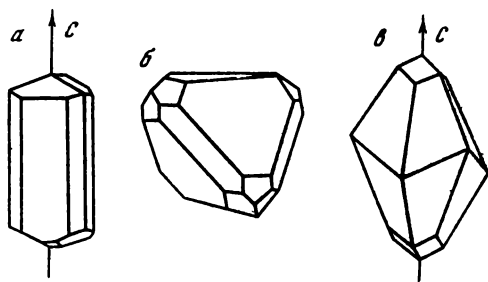


Рис. 7. Идеальные формы кристаллических многогранников
a — турмалин ($3m$); *б* — сфалерит ($\bar{4}3m$); *в* — кальцит ($\bar{3}m$)

сфалерита). Это кубический кристалл. Он принадлежит к группе симметрии $\bar{4}3m$. Нетрудно видеть, что пространственные диагонали в этом кристалле представляют собой полярные направления. Таких направлений в кристалле четыре, и поэтому они просто полярные (а не особенные полярные). Кристалл кальцита (рис. 6, *в*) относится к ромбоэдрической системе и имеет группу симметрии $\bar{3}m$. Среди элементов симметрии этого кристалла имеется центр симметрии, который совмещает противоположные концы любого из направлений. Это значит, что в кристалле кальцита нет полярных направлений, и тем более особенных полярных.

По наличию или отсутствию полярных направлений в кристаллах все 32 кристаллических класса целесообразно разделить на три части. К первой из них отнесем кристаллы, имеющие особенные полярные направления и только те элементы симметрии, которые содержатся в группе полярного вектора. Этой группе подчинены 10 групп: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Кристаллы,

принадлежащие к этим группам, мы будем называть полярными. Представителем полярных кристаллов является кристалл турмалина. Из семи предельных групп симметрии две — ∞ и ∞/m — описывают симметрию полярных фигур (например, конусов).

Во второй части кристаллических классов принадлежат кристаллы, у которых нет ни полярных, ни особенных полярных направлений. Это классы неполярных кристаллов с центром симметрии. Таких классов кристаллов

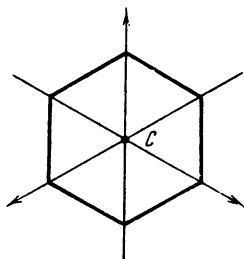


Рис. 8. Полярные направления в базисной (перпендикулярной оси 3) плоскости кварца

11: $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/m$, $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$. Фигуры, описываемые предельными группами ∞/mmm , $\infty/\infty/mmm$, ∞/m , имеют центр симметрии и тоже неполярные. Не имеют полярных направлений и фигуры с симметрией $\infty/\infty 2$ и $\infty 2$, хотя они не имеют и центра симметрии.

Оставшиеся 11 кристаллических классов — 222 , $\bar{4}$, 422 , $\bar{4}2m$, 32 , $\bar{6}$, 622 , $\bar{6}m2$, 23 , 432 , $\bar{4}3m$ — описывают симметрию так называемых полярно-нейтральных кристаллов. В таких кристаллах есть полярные направления, но нет особенных полярных. Равные полярные направления образуют совокупность полярных векторов, в сумме равную нулю. Например, в кристаллах кварца есть три равных полярных направления, совпадающих с осями 2, и они образуют систему с результирующим вектором, равным нулю (рис. 8). Направленные по четырем пространственным диагоналям полярные векторы в сфалерите (см. рис. 7, б) также образуют совокупность с нулевой результирующей.

Таковы особенности макростроения (внешней формы и анизотропии) кристаллов. Для описания ряда их свойств, однако, этим ограничиться нельзя и необходимо знать их микростроение. Микроструктура кристаллов описыва-

ются с помощью так называемых пространственных групп симметрии. Такие группы содержат дополнительные (по отношению к элементам симметрии конечных фигур) элементы симметрии: переносы, плоскости скольжения и винтовые оси. Всего существует 230 пространственных групп симметрии кристаллов. Поскольку, как уже говорилось, ниже будут описываться макроскопические свойства кристаллов, в более подробном рассмотрении пространственной симметрии кристаллов здесь нет необходимости.

Электрическая поляризация

Способность диэлектриков поляризоваться — одно из их фундаментальных свойств. Под поляризацией здесь имеется в виду процесс, связанный с созданием в диэлектрике

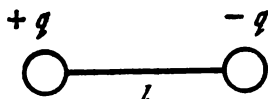


Рис. 9
Электрический диполь

под действием электрического поля электрических диполей. Простейший электрический диполь — два равных по величине и противоположных по знаку электрических заряда q , находящихся на некотором расстоянии l друг от друга (рис. 9). Основной характеристикой диполя является его электрический момент \vec{p} , определяемый соотношением

$$\vec{p} = q\vec{l}. \quad (1.1)$$

Электрический момент есть полярный вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному; численно он равен ql .

Поляризация диэлектриков, вообще говоря, может произойти в результате многих процессов, но главный из них — поляризация за счет смещения (перемещения) зарядов. Здесь мы имеем в виду обратимое смещение: заряженные частицы атомов и молекул как в поле, так и после его снятия продолжают принадлежать тем же самым атомам и молекулам. Такое смещение зарядов называется упругим.

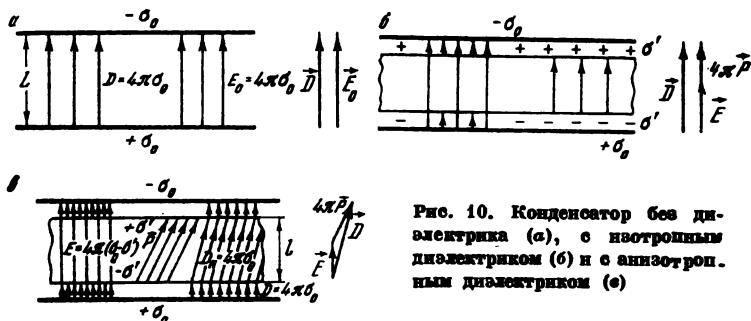


Рис. 10. Конденсатор без диэлектрика (а), с изотропным диэлектриком (б) и с анизотропным диэлектриком (в)

В простейшем случае в диэлектрике поляризуются только атомы*: их электроны смещаются относительно положительно заряженных ядер. Этот процесс носит название поляризации электронного смещения. Если диэлектрик образован положительными и отрицательными ионами (например, кристалл NaCl), то поляризация (помимо электронной поляризации), обусловленная смещением ионов из своих положений, называется поляризацией ионного смещения. Во всех указанных случаях поляризация приводит к возникновению элементарных (простейших) диполей, а диэлектрик в целом, макроскопически, оказывается поляризованным, и его суммарная поляризация** единицы объема P определяется соотношением

$$P = Nr, \quad (1.2)$$

в котором N —число элементарных диполей в единице объема, а r — электрический момент одного диполя.

На рис. 10, а процесс поляризации представлен графически. Если пластины некоторого конденсатора имеют заряд с поверхностной плотностью σ_0 , то внутри него в вакууме, как известно из электростатики, создается напряженность электрического поля E_0 , определяемая соотношением

$$E_0 = 4\pi\sigma_0. \quad (1.3)$$

* Обычно принимается, что диэлектрик электрически нейтрален (суммарные положительные и отрицательные заряды образующих его частиц равны) и свободных зарядов (зарядов, не входящих в строение диэлектрика) нет.

** Здесь и часто далее это слово характеризует физическую величину, степень заполяризованности, а не процесс поляризации.

Поле E_0 называется индуцирующим и часто обозначается буквой D . Важно подчеркнуть, что поле D (электрическая индукция) обусловлено и определяется только внешними, свободными зарядами.

То же самое поле D поляризует диэлектрик, помещенный в конденсатор: его положительные заряды смещаются в сторону отрицательных, и наоборот. Внутри диэлектрика смещенные заряды элементарных диполей взаимно скомпенсированы, и результат поляризации обнаруживается только на границе, на которой имеется поверхностный заряд плотностью σ'

Из рис. 10, б видно, что диэлектрик в целом имеет дипольный момент

$$qL = \sigma_0 SL, \quad (1.4)$$

где L — расстояние между электродами, а S — площадь пластин. В свою очередь дипольный момент всего образца через дипольный момент единицы объема P определится из соотношения

$$PV = PSL, \quad (1.5)$$

где V — объем диэлектрика. Сравнивая (1.4) и (1.5), получаем

$$P = \sigma', \quad (1.6)$$

откуда следует, что дипольный момент единицы объема диэлектрика численно равен поверхностной плотности связанных зарядов. Связанный заряд σ' , таким образом, нейтрализует часть свободного заряда σ_0 . Разница между этими зарядами определяет напряженность электрического поля E в диэлектрике

$$E = 4\pi (\sigma_0 - \sigma') = D - 4\pi P. \quad (1.7)$$

Величина плотности связанного заряда σ' зависит от того, насколько эффективно поляризуется диэлектрик, от его поляризуемости, которая обозначается обычно буквой α , и от того, как велико поле в диэлектрике E :

$$\sigma' = P = \alpha E. \quad (1.8)$$

Сравнивая (1.7) и (1.8), получаем

$$D = (1 + 4\pi\alpha)E, \quad (1.9)$$

а после обозначения содержащейся в скобках величины через ϵ имеем

$$D = \epsilon E. \quad (I.10)$$

Величина ϵ называется диэлектрической проницаемостью. Она, так же как и α , характеризует способность диэлектрика к электрической поляризации и показывает, во сколько раз напряженность поля в вакууме, создаваемая зарядами σ_0 , выше напряженности поля внутри диэлектрика, создаваемой теми же зарядами. Чем выше величины α и ϵ , тем сильнее поляризуется диэлектрик, тем ниже напряженность электрического поля внутри него.

Предельными случаями являются вакуум и металлы. В вакууме $\alpha = 0$ ($\epsilon = 1$), а в металлах за счет свободных электронов внешнее поле может быть полностью скомпенсировано (формально для металлов α и ϵ бесконечно велики).

Индукция D , напряженность поля E и поляризация P являются полярными векторами. Поэтому приведенные выше выражения могут быть записаны в форме

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad \vec{P} = \alpha\vec{E}, \quad \vec{D} = \epsilon\vec{E}. \quad (I.11)$$

Важно подчеркнуть, что в изотропном диэлектрике все эти поля лежат на одной прямой, хотя поле поляризации \vec{P} и направлено навстречу полям \vec{D} и \vec{E} (см. рис. 10) *.

Простые численные и векторные соотношения, связывающие поля D , E и $4\pi P$, сильно усложняются при переходе к кристаллам, к анизотропным диэлектрикам. Это усложнение связано с тем, что в общем случае в отличие от изотропных тел направление смещения частиц под действием внешнего индуцирующего поля не совпадает с направлением этого поля. В анизотропном диэлектрике направление смещения заряженных частиц совпадает не с внешним полем D , а с направлением поля напряженности E (рис. 11). Это означает, что поле D создает напряженность электрического поля, составляющие которого имеют значения E_1 , E_2 , E_3 по осям x , y , z ; результирующая этих трех полей и дает поле E , в направлении которого смещается заряд. Такой характер зависимости между

* Если принять, что поле поляризации P направлено от отрицательных связанных зарядов к положительным (как здесь принято), то поля \vec{D} , E и $4\pi\vec{P}$ совпадают по направлению.

векторами (векторными полями) называется тензорным. Величины α и ϵ в анизотропном диэлектрике уже не являются обычными числами (скалярами), а суть тензоры.

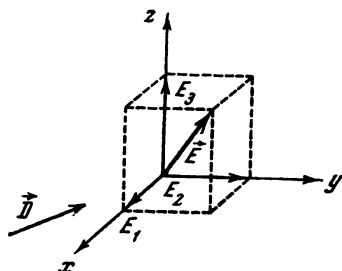


Рис. 11. Смещение заряда в анизотропном диэлектрике под действием индуцирующего поля \vec{D}

Тензор $[\alpha]$ описывает связь между векторами \vec{P} и \vec{E} и имеет вид

$$\begin{array}{l} E_1 \quad E_2 \quad E_3 \\ P_1 \quad \alpha_{11} \quad \alpha_{12} \quad \alpha_{13} \\ P_2 \quad \alpha_{21} \quad \alpha_{22} \quad \alpha_{23} \\ P_3 \quad \alpha_{31} \quad \alpha_{32} \quad \alpha_{33}. \end{array} \quad (1.12)$$

В этом соотношении α_{ij} — компоненты тензора, а P_i и E_i — компоненты векторов \vec{P} и \vec{E} (их проекции на оси X , Y и Z).

В развернутом виде соотношение (1.12) записывается как три соотношения

$$\begin{array}{l} P_1 = \alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3, \\ P_2 = \alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3, \\ P_3 = \alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3. \end{array} \quad (1.13)$$

Тензор $[\epsilon]$ описывает связь между векторами \vec{D} и \vec{E}

$$\begin{array}{l} E_1 \quad E_2 \quad E_3 \\ D_1 \quad \epsilon_{11} \quad \epsilon_{12} \quad \epsilon_{13} \\ D_2 \quad \epsilon_{21} \quad \epsilon_{22} \quad \epsilon_{23} \\ D_3 \quad \epsilon_{31} \quad \epsilon_{32} \quad \epsilon_{33} \end{array} \quad (1.14)$$

и в развернутом виде записывается аналогично тензору $[\alpha]$:

$$\begin{array}{l} D_1 = \epsilon_{11}E_1 + \epsilon_{12}E_2 + \epsilon_{13}E_3, \\ D_2 = \epsilon_{21}E_1 + \epsilon_{22}E_2 + \epsilon_{23}E_3, \\ D_3 = \epsilon_{31}E_1 + \epsilon_{32}E_2 + \epsilon_{33}E_3. \end{array} \quad (1.15)$$

Из (I.13) и (I.14) видно, как каждая из компонент векторов \vec{P} и \vec{D} выражается через все компоненты вектора \vec{E} .

Сравнительно громоздкие тензорные уравнения (I.12—15) значительно упрощаются в том случае, когда рассматривается не произвольное направление полей в кристалле, а некоторые частные. Оказывается, что в любом кристалле могут быть выбраны так называемые главные направления. Если система прямоугольных координат в кристалле выбрана так, что ее оси совпадают с главными направлениями (такая система называется главной), то уравнения (I.12—15) упрощаются и имеют вид *

$$\begin{array}{ccc} & E_1 & E_2 & E_3 \\ P_1 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ P_2 & 0 & \alpha_2 & 0 \\ P_3 & 0 & 0 & \alpha_3, \end{array} \quad (I.12a)$$

$$\begin{array}{l} P_1 = \alpha_1 E_1 \\ P_2 = \alpha_2 E_2 \\ P_3 = \alpha_3 E_3, \end{array} \quad (I.13a)$$

$$\begin{array}{ccc} & E_1 & E_2 & E_3 \\ D_1 & \epsilon_1 & 0 & 0 \\ D_2 & 0 & \epsilon_2 & 0 \\ D_3 & 0 & 0 & \epsilon_3, \end{array} \quad (I.14a)$$

$$\begin{array}{l} D_1 = \epsilon_1 E_1 \\ D_2 = \epsilon_2 E_2 \\ D_3 = \epsilon_3 E_3. \end{array} \quad (I.15a)$$

Величины $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ называются главными поляризуемостями, а $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ — главными диэлектрическими проницаемостями.

Таким образом, в тех случаях, когда электрическое поле E направлено по главным осям, компоненты векторов P и D также направлены по главным осям. В этом отношении любой кристалл по трем направлениям ведет себя подобно изотропному диэлектрику, хотя в отличие от последнего кристалл по всем трем главным направле-

* Вместо двух индексов в величинах α и ϵ в этом случае записывается для простоты один из двух одинаковых.

ниям может иметь разные поляризуемости $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и разные диэлектрические проницаемости $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$.

Симметрия кристаллов накладывает определенные условия на соотношение между коэффициентами $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ (а также $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Наиболее простым является случай кубических кристаллов (см. табл. 1). Для таких кристаллов $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$. Это означает, что по отношению к электрической поляризации во внешнем поле кубические кристаллы ничем не отличаются от изотропных диэлектриков *. Соотношение $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$ для кубических кристаллов соблюдается при всех направлениях полей.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов средних систем (т. е. кристаллов, принадлежащих к тетрагональной, гексагональной и ромбоэдрической системам; см. табл. 1) подчиняется соотношениям $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$. Таким образом, данные кристаллы имеют две различные диэлектрические проницаемости: величину ϵ_3 и одинаковые значения ϵ_1 (ϵ_2) в двух перпендикулярных (к главному направлению, вдоль которого $\epsilon = \epsilon_3$) направлениях. В этих кристаллах главная ось со значением $\epsilon = \epsilon_3$ совпадает с осью симметрии наиболее высокого порядка (с осью 3, 4, $\bar{4}$, 6 или $\bar{6}$), которая в кристаллах средних систем только одна. В кристаллах низших систем (ромбической, моноклинной и триклинной) диэлектрические проницаемости по всем главным осям различны: $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$.

Ориентация полей \vec{D} , \vec{E} и $4\pi\vec{P}$ в анизотропном диэлектрике для общего случая представлена на рис. 10, в. Полезно заметить при этом, что внутри диэлектрика перпендикулярным к поверхности пластин конденсатора является не индуцирующее поле D , а напряженность электрического поля E . Этот результат есть следствие теории электростатического поля и выходит за рамки предлагаемого здесь рассмотрения. Все приводившиеся выше соотношения между полями для случая анизотропных диэлектриков сохраняются в векторном варианте (см. I.11). Графическое соотношение между полями также дано на рис. 10.

Поляризация диэлектриков может осуществляться не только путем приложения электрического поля. Так, изменение поляризации у пьезоэлектриков обусловлено

* По отношению к другим свойствам (например, упругим) и к поляризации другими способами (а не внешним полем) кубические кристаллы принципиально отличаются от изотропных диэлектриков.

изменением их температуры, а электрическая поляризация пьезоэлектриков осуществляется путем деформирования. В последнее время внимание исследователей привлекает еще один вид поляризации — поляризация, обусловленная магнитоэлектрическим эффектом. Это явление состоит в поляризации некоторых кристаллических диэлектриков за счет приложения магнитного поля и в намагничивании за счет приложения электрического поля:

$$\begin{aligned} E &\sim AH, \\ H &\sim A^{-1}E. \end{aligned} \quad (I.16)$$

Поляризация за счет магнитоэлектрического эффекта также имеет тензорный характер, хотя величина A , рассматриваемая как тензор, называется аксиальным тензором и несколько отлична от обычных полярных тензоров. Магнитоэлектрическая поляризация (эффект) возможна в полярных и большинстве полярно-нейтральных кристаллов (все классы, кроме $\bar{4}3m$, $\bar{6}m2$, $\bar{6}$). В центросимметричных кристаллах она невозможна.

В некоторых соединениях может иметь место магнитное и электрическое упорядочение даже при одной и той же температуре. К таким соединениям относится феррит висмута BiFO_3 (сегнетоферромагнетик, имеющий сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение), некоторые борациты $\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ (где Me — Mg, Cr, Mn, Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Co, X — Cl, Br, I). N-I-борацит, например, имеет сегнетоэлектрическое и антиферромагнитное упорядочение. Взаимная ориентация $P_{\text{сп}}$ и $M_{\text{сп}}$ (спонтанной намагниченности) при этом строго согласуется с симметрией кристалла (которая для высокотемпературной модификации является кубической) и друг с другом: $P_{\text{сп}} \perp M_{\text{сп}}$. Приложение магнитного поля в этом бораците за счет магнитоэлектрического эффекта приводит к перерождению ориентации $P_{\text{сп}}$ сегнетоэлектрических доменов.

Реальные кристаллы содержат дефекты и примеси, что дает возможность образования электрической поляризации за счет некоторых процессов, которые называются релаксационными и связаны с определенным постепенным упорядочением примесей и дефектов под действием внешнего поля. Для ряда диэлектриков (стекла, керамических диэлектриков и др.) релаксационные виды поляризации являются даже более существенными, чем поляризация смещения. Они позволяют наблюдать интересные и

полезные явления, например процесс формирования электретов (см. гл. VI). Для не очень чистых кристаллов релаксационные виды поляризации также существенны, абсолютная величина таких поляризаций может значительно превышать поляризацию смещения.

Примеси и дефекты создают благоприятные условия для увеличения электропроводности кристаллов. В свою очередь благодаря электропроводности создаются условия (особенно в переменных полях) для рассеивания энергии в диэлектрике (диэлектрические поляри). Но эти явления зачастую не связаны с процессами, имеющими прямое отношение к основным свойствам кристаллических диэлектриков, и мы их рассматривать не будем.

Кристалл как электрическая батарея. Спонтанная поляризация

Представление о постоянном магните стало вполне привычным. В частности, постоянными магнитами могут быть кристаллы железа, никеля, кобальта и др. Такой магнетизм (ферромагнетизм) обусловлен упорядоченным расположением магнитных моментов электронов, которые и образуют намагниченное состояние кристалла, его спонтанную (самопроизвольную) намагниченность. Слово «спонтанный» подчеркивает здесь то обстоятельство, что кристалл может быть намагничен в отсутствие внешнего магнитного поля, без него. Элементарных электрических моментов (диполей) частицы, образующие диэлектрик (электроны, протоны, нейтроны), как известно, не имеют, и поэтому на основе аналогий нельзя ожидать, что в природе найдутся вещества, обладающие спонтанной электрической поляризацией. Однако такие вещества существуют, хотя они менее известны и изучены, чем ферромагнетики.

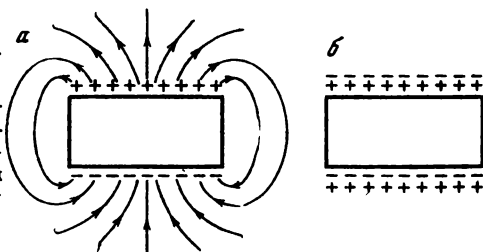
Частицы, образующие материю (в частности, диэлектрики), обладают электрическими зарядами. Эти заряды могут иметь два (противоположных) знака: плюс и минус; электрон, например, имеет электрический заряд $-e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед. заряда, а протон — точно такой же по величине, но положительный заряд. Нетрудно видеть, что за счет упорядоченного расположения заряженных частиц противоположных знаков можно получить электрическую поляризацию. Наиболее простой случай — уже рассмотренный электрический диполь. В струк-

туре некоторых диэлектриков такие электрические диполи действительно имеются, и если они ориентированы в одном направлении — кристалл будет спонтанно поляризованным. Как и в случае магнетизма, слово «спонтанно» (самопроизвольно) означает, что кристалл обладает электрической поляризацией в отсутствие электрического (в данном случае) поля.

Таким образом, и здесь природа формально сохраняет параллелизм в магнитных и электрических явлениях.

Рис. 12. Спонтанно поляризованный диэлектрик

a — поле спонтанной поляризации в отсутствие нейтрализующих зарядов; *б* — спонтанная поляризация нейтрализована внешними свободными зарядами



Наряду с постоянными магнитами могут существовать постоянные «электрики», т. е. вещества, обладающие свойствами электрической батареи или искусственно заряженного электрического конденсатора. Связанные заряды спонтанной поляризации при этом создают внешнее электрическое поле (рис. 12, *a*). Однако различие между веществами, обладающими спонтанной намагничённостью или спонтанной поляризацией, состоит не только в разной природе (происхождении) этих состояний. Раз возникнув, спонтанное намагнитённое состояние может сохраняться (вообще говоря, при определенных, но обычных условиях) сколь угодно долго, в то время как спонтанно поляризованное состояние даже в обычных условиях довольно быстро утрачивается (по крайней мере внешне). Это происходит потому, что за счет внутренней (конечной) проводимости любого диэлектрика заряды противоположных знаков достигают выступающих на поверхности, связанных зарядов спонтанно поляризованного диэлектрика и нейтрализуют их. Еще более просто связанные заряды спонтанной поляризации могут быть скомпенсированы практически всегда имеющимися свободными зарядами в атмосфере, в результате чего упомянутая выше электрическая батарея быстро разряжается (рис. 12, *б*). Спонтанно поляризованное состояние диэлектрика при

этом, конечно, не утрачивается, но оно компенсируется противоположно ориентированным полем свободных зарядов; удалив эти заряды, опять можно обнаружить спонтанную поляризацию*.

Известны два типа диэлектриков, обладающих спонтанной поляризацией: пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики.

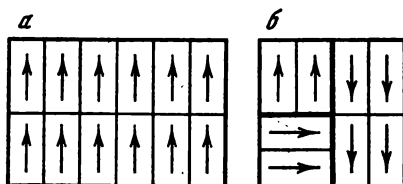


Рис. 13. Схематическая ориентация диполей в элементарных ячейках

a — линейный пьезоэлектрик;

б — сегнетоэлектрик

В пьезоэлектриках электрические диполи всех элементарных ячеек** кристалла ориентированы в одном направлении (рис. 13, *a*). В сегнетоэлектриках одинаковая ориентация диполей элементарных ячеек имеет место в пределах одного домена, в то время как в доменах диполи ориентированы по-разному (рис. 13, *б*). Следовательно, понятие «пьезоэлектрик» является более общим, и сегнетоэлектрики — частный случай пьезоэлектриков: сегнетоэлектрики есть пьезоэлектрики, разбивающиеся на домены.

Под пьезоэлектриками в собственном смысле этого слова понимаются линейные диэлектрики, обладающие спонтанной поляризацией. Слово «линейные» здесь имеет тот смысл, что в таких диэлектриках поляризация линейно (прямо пропорционально) зависит от поля

$$P = \alpha E, \quad (I.17)$$

тогда как для нелинейных диэлектриков (например, сегнетоэлектриков) эта зависимость нелинейна и поляризуемость α зависит от величины поля E

$$P = \alpha(E) E. \quad (I.18)$$

Пьезоэлектрические классы кристаллов могут быть отобраны на основании соображений симметрии. Действ-

* Магнитные явления, как известно, обусловлены движением электрических зарядов; магнитных зарядов в природе не существует, и поэтому спонтанная намагничённость не может быть «нейтрализована».

** Для простоты будем рассматривать только один, суммарный электрический диполь всех элементарных диполей элементарной ячейки.

вительно, если кристалл имеет спонтанную поляризацию, то ее направление является совершенно определенным (значит — единственным) и полярным. Следовательно, спонтанная поляризация в кристалле соответствует особенному полярному направлению. Это в свою очередь означает, что спонтанно поляризованные кристаллы должны принадлежать по симметрии к следующим 10 полярным классам: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

То, что кристалл принадлежит по симметрии к одному из приведенных 10 классов, еще не говорит о том, что он непременно обладает спонтанной поляризацией. Не только спонтанная поляризация описывается полярным вектором, может случиться, что и какие-либо другие свойства кристалла ответственны за то, что в нем возникло особенное полярное направление. Следует заметить, однако, что на практике кристалл диэлектрика, принадлежащий к одному из полярных классов, всегда имеет спонтанную поляризацию.

Наиболее типичными линейными пироэлектриками являются турмалин (диметалоалюмоборосиликат, $\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{B}_3 \cdot \text{Si}_6(\text{O}(\text{OH})_{30})]$), сахар ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), сульфат лития ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), виннокислый калий ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

Кристаллы уже рассмотренного вкратце (с. 18) турмалина принадлежат к ромбоэдрической системе (класс $3m$). Направление спонтанной поляризации здесь совпадает с осью 3. Кристаллы сульфата лития, сахара и виннокислого калия принадлежат к моноклинной системе (класс 2); ось 2 в этих кристаллах определяет направление спонтанной поляризации как особенная полярная ось.

Абсолютное значение спонтанной поляризации кристаллов может быть грубо оценено из следующих простых соображений. Как уже указывалось, поляризация кристалла (в том числе спонтанная) численно равна плотности поверхностного заряда. В предельном случае она равна суммарному заряду всех электронов (или протонов), расположенных на поверхности элементарных ячеек кристалла. Так, в простейшем случае щелочно-галлоидных кристаллов достаточно рассчитать число узлов N решетки на 1 см^2 * (рис. 14)

$$N = 1/a^2, \quad (\text{I.19})$$

* Каждый такой узел содержит заряд, равный заряду электрона ($e = -4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.). Заметим, что щелочно-галло-

где a — параметр решетки. Для щелочно-галлоидных кристаллов $a \cong 6 \cdot 10^{-8}$ см. Отсюда $N \cong 3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Поверхностная плотность, определяющая предельные значения (спонтанной) поляризации, в этом случае составит $\sigma = P_{\text{сп}} = Ne = 3 \cdot 10^{14} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cong 1,2 \cdot 10^5$ эл.-ст. ед/см 2 . Обычно спонтанная поляризация выражается в микрокулонах (миллионных долях кулона) на 1 см 2 (мК/см 2).

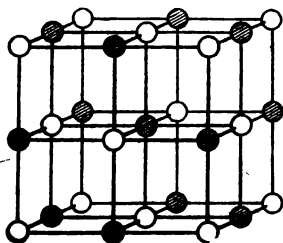


Рис. 14
Кристаллическая решетка NaCl

1 мК = $3 \cdot 10^3$ эл.-ед. (1 эл.-ст. ед. заряда = $\frac{1}{3} \cdot 10^3$ мК), и, следовательно, $\sigma \cong 40$ мК/см 2 .

Ниже (гл. II) будут приведены значения $P_{\text{сп}}$ для титаната бария (BaTiO_3) — кристалла, в некоторых структурных отношениях близкого к NaCl.

Измерения спонтанной поляризации линейных диэлектриков довольно затруднительны, так как заряды $P_{\text{сп}}$ быстро нейтрализуются в обычных условиях. Чтобы избежать этого, делались, например, попытки измерить поверхностный заряд на свежем разломе турмалина, перпендикулярном оси 3. Однако при этом получали сильно заниженные значения $P_{\text{сп}}$ (из-за утечки заряда, неровности разлома и т. д.). Значения спонтанной поляризации линейных пьезоэлектриков могут быть измерены и опосредованно через пьезоэффект (см. гл. IV). Такие измерения дают следующие значения $P_{\text{сп}}$ при комнатной температуре * (в мК/см 2): турмалин — 17; сульфат лития — 6; калий виннокислый — 86. Эти значения близки к приведенному выше оценочному значению $P_{\text{сп}}$.

идные кристаллы имеют кубическую структуру и пьезоэлектриками быть не могут, здесь они рассматриваются как наиболее простые по структуре.

* Спонтанная поляризация кристаллов зависит от их температуры (см. гл. III, пьезоэффект).

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Общие сведения

Сегнетоэлектрики — спонтанно поляризованные диэлектрики, разбивающиеся на домены. Формально сегнетоэлектрики являются электрическим аналогом ферромагнетиков, однако по существу они составляют подкласс пирозлектриков: сегнетоэлектрики представляют собой пирозлектрики, разбивающиеся на домены.

Еще совсем недавно о сегнетоэлектриках ничего не было известно и даже не было ясно, может ли существовать диэлектрический аналог ферромагнетизму *. Начало работ по изучению свойств диэлектриков, аналогичных свойствам ферромагнетиков, может быть отнесено, по-видимому, к 1921 г. и связано с именем чешского ученого Валашека, изучившего ряд аномалий сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). В 30-х годах эти работы были успешно продолжены физиками Ленинградского физико-технического института (И. В. Курчатов, П. П. Кобеко и др.). Термины «сегнетоэлектрики» и «сегнетоэлектричество» принадлежат И. В. Курчатову **. Значительное влияние на развитие работ по сегнетоэлектрикам имели исследования Б. М. Вула, который открыл в 1944 г. представителя нового типа неорганических сегнетоэлектриков — титанат бария (BaTiO_3).

Очевидно, что спонтанно поляризованное состояние в кристаллах может быть устойчивым в том случае, когда оно энергетически более выгодно, чем неполяризованное. При этом для спонтанно поляризованного состояния нужно учитывать не только энергию его кристаллической решетки, но и энергию внешнего поля, создаваемого поляризационными зарядами (см. рис. 12, а).

* Сильный магнетизм (ферромагнетизм) известен уже много столетий.

** За рубежом сегнетоэлектрики называются ферроэлектриками, что менее удачно.

Для линейных пьезоэлектриков спонтанно поляризованное состояние устойчиво всегда, при всех температурах (вплоть до разложения кристалла при нагреве). Для сегнетоэлектриков наличие спонтанной поляризации характерно только в определенном интервале температур. В этом интервале сегнетоэлектрические кристаллы, как правило, имеют различные кристаллические (структурные) модификации, и не все они обладают спонтанной поляризацией. Изменение структуры такого кристалла, сопровождаемое возникновением (исчезновением) спонтанной поляризации, называется фазовым переходом, а температура, ему соответствующая, — температурой фазового перехода, или точкой Кюри. В области фазового перехода резко меняются и имеют аномалии почти все свойства кристалла: электрические, оптические, механические и др.

Как уже отмечалось, будучи спонтанно поляризованными, сегнетоэлектрики разбиваются на домены. В самых общих чертах это явление обусловлено тем, что в результате разбиения свободная энергия уменьшается за счет снижения энергии электростатического поля зарядов спонтанной поляризации. Процесс разбиения на домены не может идти беспредельно, так как на образование границ между ними затрачивается определенная энергия. Видимо, равенство между энергией, выигрываемой за счет уменьшения энергии электростатического поля, и той энергией, которая необходима для образования стенок, ставит предел дальнейшему разбиению. Эти соображения справедливы для разомкнутого кристалла, но и в случае замкнутого кристалла разбиение на области с различным направлением спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ должно иметь место хотя бы уже потому, что в каждой из них это направление может быть различным (если, конечно, в кристалле имеются по крайней мере два равноправных направления).

Разбиение сегнетоэлектриков на домены обуславливает ряд его нелинейных свойств, и в первую очередь нелинейную зависимость электрической поляризации, создаваемой внешним полем, от величины этого поля. Это объясняется тем, что направление $P_{\text{сп}}$ в доменах сегнетоэлектриков во внешнем поле может быть изменено на противоположное (домен переориентирован) и что для разных доменов эта переориентация достигается при различных внешних полях. При сравнении линейных пьезо-

электриков и сегнетоэлектриков иногда указывается, что различие между ними состоит только в том, что домены у сегнетоэлектриков могут переориентироваться, а у линейных пьезоэлектриков их нет. Как уже указывалось, эти два состояния формально аналогичны (оба характеризуются наличием $P_{сп}$), но по существу, по-видимому, различаются. Есть основания считать, что в линейных пьезоэлектриках спонтанная поляризация возникает по таким направлениям, которые в исходном (параэлектрическом) состоянии были особенными полярными.

В 50-х годах были обнаружены вещества, обладающие свойствами, близкими к свойствам сегнетоэлектриков, но имеющие ряд существенных особенностей. Речь идет об антисегнетоэлектриках *. Они также являются нелинейными диэлектриками, хотя вид этой нелинейности резко отличен от той, которая присуща сегнетоэлектрикам. В структурном отношении особенность антисегнетоэлектриков состоит в том, что они имеют цепочки элементарных ячеек с противоположной ориентацией $P_{сп}$. После фазового перехода в антисегнетоэлектрическое состояние элементарная ячейка новой модификации представляет собой совокупность исходных элементарных спонтанно поляризованных ячеек. Такая совокупность носит название сверхструктурной ячейки. Совокупности сверхструктурных элементарных ячеек образуют домены в антисегнетоэлектриках. Такие домены не обладают макроскопической спонтанной поляризацией, так как поляризация исходных подъячеек скомпенсирована уже в пределах сверхструктурной ячейки.

В одном и том же кристалле при различных температурах может иметь место различное электрическое упорядочение: параэлектрическое, пьезоэлектрическое, сегнетоэлектрическое, антисегнетоэлектрическое. Более того, даже при одной и той же температуре такие упорядочения могут присутствовать одновременно. Известны кристаллы, в которых по одному из направлений упорядочение пьезоэлектрическое, а по другому — сегнетоэлектрическое (антисегнетоэлектрическое) и т. д. Ниже для простоты часто под словом «сегнетоэлектрик» будет пониматься кристалл, имеющий сегнетоэлектрическое, антисегнетоэлектрическое упорядочение или их комбинацию.

* В магнетизме этим веществам формально аналогичны антиферромагнетики.

В последние годы значительное развитие получили исследования так называемых несобственных сегнетоэлектриков. Эти вещества также имеют домены с макроскопической $P_{сп}$, но величина ее, как правило, очень мала. Связано это с тем, что в несобственных сегнетоэлектриках фазовый переход совершается не вследствие возникновения $P_{сп}$, а вследствие какого-либо другого физического явления, например, деформации кристалла, появления оптической активности и т. п. Как принято говорить, в несобственных сегнетоэлектриках $P_{сп}$ не является параметром перехода. Типичными представителями несобственных сегнетоэлектриков являются молибдат гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$ и фторбериллат аммония $(NH_4)_2BeF_4$.

Внимание исследователей сейчас привлекают кристаллы, испытывающие так называемые эластические фазовые переходы. В частности, рассматриваются ферроэластики-сегнетоэлектрики, просто ферроэластики и пр. Если ограничиваться сегнетоэлектриками, то речь может идти только о таких кристаллах, в которых возникновению спонтанной поляризации $P_{сп}$ соответствует спонтанная деформация $r_{сп}$. $P_{сп}$ и $r_{сп}$ в этом случае являются равноправными параметрами перехода. Вряд ли имеет смысл рассматривать такие вещества отдельно, поскольку для сегнетоэлектриков существенно возникновение $P_{сп}$ и только в очень редких случаях $r_{сп}$ не является параметром перехода наряду с $P_{сп}$. В некоторых кристаллах переходы обуславливаются только деформацией, но называть их тогда ферроэластиками бессмысленно. В кристаллах $KH_3(SeO_3)_2$ фазовый переход при $-62^\circ C$ может быть назван эластическим только с некоторой натяжкой, так как и другие параметры (но не $P_{сп}$) ответственны за переход.

Еще совсем недавно сегнетоэлектрическое состояние вещества было известно для единиц кристаллов и считалось своеобразным курьезом. В настоящее время известно более ста веществ, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, а число твердых растворов сегнетоэлектриков во много раз больше. Из всех электрических кристаллов в настоящее время наиболее широкое применение в технике находят именно сегнетоэлектрики. Ниже рассмотрены особенности структуры и свойств некоторых наиболее представительных и важных в научном и практическом отношении классов сегнетоэлектриков.

Спонтанная поляризация тесно связана с атомной структурой кристаллов и в конечном счете определяется этой структурой и характером связей между частицами. Следует учитывать при этом, что для сегнетоэлектриков важно знать не только общие структурные данные о положении атомов в решетке, но и (что более важно) характер изменений структуры, приводящих к возникновению спонтанной поляризации, причины ее возникновения. Задача эта, как правило, сложная. Достаточно сказать, что структура сегнетовой соли (первого сегнетоэлектрика) и механизм возникновения в ней спонтанной поляризации были установлены только недавно с использованием дифракции рентгеновских лучей и нейтронов.

По механизму возникновения спонтанной поляризации все сегнетоэлектрики можно разделить на две группы. Для первой группы возникновение $P_{сп}$ обуславливается упорядочением определенных элементов структуры (например, водородных связей), а для второй — смещением некоторых ионов, занимавших в структуре до перехода centrosymmetric положение.

Типичным представителем сегнетоэлектриков с упорядочиваемыми элементами структуры является дигидрофосфат калия ($\text{KН}_2\text{PO}_4$, KDP). Кристалл этого соединения принадлежит к классу $\bar{4}2m$ тетрагональной системы. При комнатной температуре и выше (вплоть до разложения) кристалл имеет несегнетоэлектрическую модификацию, т. е. является параэлектриком. Сегнетоэлектрическая модификация возникает в кристалле при -150°C и существует ниже этой температуры.

В структуре модификации KDP, существующей при комнатной температуре, каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах почти правильного тетраэдра, слегка сжатого вдоль оси $c(\bar{4})$. Эти PO_4 -группы и атомы калия расположены так, что атомы К и Р отстоят друг от друга на половину периода решетки по оси c (т. е. на $c/2$). Каждая группа PO_4 связана водородными связями, смещенными относительно нее на расстояние $c/4$ вдоль оси c . Эта связь образуется между одним «верхним» кислородом одной группы и одним «нижним» кислородом соседней группы PO_4 . Водородные связи почти точно перпендикулярны оси c . Вблизи

каждой группы PO_4 расположены только два атома водорода (из четырех). В параэлектрической модификации (в частности, при комнатной температуре), однако, атомы водорода не упорядочены, а статистически перескакивают между двумя положениями равновесия так, что осуществляется только такое положение, при котором у верхней и нижней пар кислородов имеется вблизи (или вдали) только по одному водороду (например, так, как это показано на рис. 15, а). Дипольный момент в структуре вдоль оси c в этом случае отсутствует.

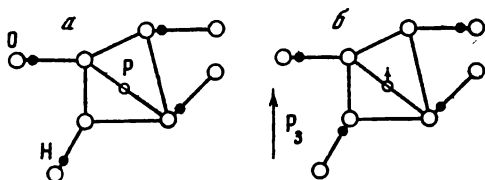


Рис. 15. Структура дигидрофосфата калия (KH_2PO_4)

а — конфигурация группы H_2PO_4 (дипольный момент в направлении c отсутствует); б — конфигурация группы H_2PO_4 , в которой имеется дипольный момент, ориентированный по оси c (стрелка у атома фосфора указывает направление смещения этого атома)

При фазовом переходе (-150°) структура KH_2PO_4 существенно не меняется, происходит лишь определенное упорядочение водородов в описанных выше водородных связях. Это упорядочение сводится к тому, что ниже этой температуры у «верхних» и «нижних» кислородов оба водорода (протона) находятся либо вблизи, либо вдали. Двум разным возможным вариантам такого упорядочения (один из которых изображен на рис. 15, б) соответствуют две противоположные ориентации спонтанной поляризации («вверх» и «вниз» по оси c). В пределах одного домена спонтанная поляризация всех элементарных ячеек направлена одинаково, а в соседних доменах — противоположно.

Упорядочение водородных связей в структуре (которое происходит, как уже указывалось, в направлениях, перпендикулярных оси c) играет роль как бы «спускового крючка»: при таком упорядочении тетраэдры PO_4 приобретают дипольные моменты, ориентированные по оси c и обусловленные смещением фосфора из центров тетраэд-

ров. При упорядочении водородов происходит также смещение атомов К. Показано, что направление спонтанной поляризации совпадает со смещением P и противоположно смещению К. Возникшая спонтанная поляризация делает ось Z в кристалле особенной полярной осью 2 (с потерей двух осей 2, перпендикулярных оси c), и монодоменизированный кристалл (т. е. кристалл, у которого все домены ориентированы в одном направлении) приобретает симметрию класса $mm2$ ромбической системы, т. е. превращается из тетрагонального в ромбический. Квадратная (перпендикулярная оси c) элементарная ячейка при переходе из квадрата преобразуется в ромб.

Кроме KDP, сегнетоэлектрическими свойствами обладают дигидрофосфаты и дигидроарсенаты калия, цезия и рубидия (KH_2AsO_4 , RbH_2PO_4 , RbH_2AsO_4 , CsH_2PO_4 , CsH_2AsO_4), а также соединения, у которых водород замещен на дейтерий D (KD_2PO_4 , RbD_2PO_4 и т. д.). Все эти сегнетоэлектрики имеют те же структуру и симметрию (с соответствующей заменой аналогичных атомов), что и KH_2PO_4 . Спонтанная поляризация в этих соединениях возникает при различной температуре ($-180 \div 50^\circ$) по направлению оси c . Механизм перехода тот же — упорядочение протонов (дейтонов) водородных связей.

Рассмотренное упорядочение протонов водородных связей в структуре KH_2PO_4 может быть названо линейным упорядочением. Оно приводит к возникновению спонтанной поляризации в большом числе сегнетоэлектрических (и антисегнетоэлектрических) соединений, имеющих различную, иногда довольно сложную структуру. Таковы, например, триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, гуанидиналюминийсульфат $(\text{GAC}, \text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, метиламмонийные алюминийевые квасцы $(\text{CH}_3\text{NH}_3 \cdot \text{AlSO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и др. Заметим, что во всех этих случаях направление $P_{\text{сп}}$ перпендикулярно плоскости, в которой происходит упорядочение водородных связей. Это характерно вообще для всех сегнетоэлектриков с упорядочивающимися элементами структуры. Упорядочение протонов водородных связей — простейший случай. В других сегнетоэлектриках переход сопровождается упорядочением радикалов (нитрит натрия, нитрат калия, дикальцийстронцийпропионат и пр.) или других элементов структуры. Эти элементы могут иметь электрические диполи либо последние образуются в результате

Таблица 2

Некоторые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, имеющие фазовые переходы с упорядочением структуры

Химическая формула	Название соединения	Температура Кюри, °С	Примечание
KH_2PO_4	Дигидрофосфат калия	-151	
KD_2PO_4	Дейтерофосфат калия	-60	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Дигидрофосфат аммония	-125	Антисегнетоэлектрик
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Сегнетова соль	+24 и -18	
$(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Триглицинсульфат (ТГС)	49	
$\text{C}(\text{NH}_2)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Гуанидиналюминий-сульфат (ГАС)		Фазовый переход не обнаружен
$(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Алюминийметиламмонийные квасцы	-97	—
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Сульфат аммония	-49	
$\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$	Кислый селенит лития	-79	
CSN_2H_4	Тиомочевина	-104, -97, -93, -71	
NaNO_2	Нитрит натрия	165	
KNO_3	Нитрат калия	125	
$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}^*$	Борацит	265	Несобственный сегнетоэлектрик
$\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3^*$	Молибдат гадолиния	163	Несобственный сегнетоэлектрик

* Фазовые переходы в бораците и молибдате гадолиния трактовать однозначно как переходы «упорядочения» не представляется возможным.

перестройки и упорядочения структуры. Список некоторых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с упорядочивающимися элементами структуры приведен в табл. 2.

Из сегнетоэлектриков, в которых возникновение спонтанной поляризации при фазовых переходах определяется смещением определенных ионов, наибольшего внимания заслуживают сегнетоэлектрики, имеющие кислородно-

октаэдрический тип структуры. В таких структурах внутри кислородных октаэдров содержится один из катионов (Ti, Nb, Ta). При определенной температуре эти катионы уходят из своего центрального положения и образуется полярная структура*.

Типичным представителем сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа являются сегнетоэлектрики,

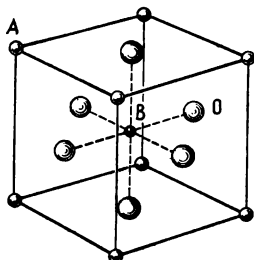


Рис. 16. Кубическая перовскитовая структура соединений ABO_3 :
 А — Ва, РЬ, К; В — Тi, Nb;
 О — кислород

имеющие структуру минерала перовскита $CaTiO_3$: титанат бария $BaTiO_3$, титанат свинца $PbTiO_3$ и ниобат калия $KNbO_3$. В высокотемпературной параэлектрической модификации все эти сегнетоэлектрики имеют идеальную кубическую ячейку: точечная группа модификации — *m3m*. Если записать в общем виде формулу перовскитовых сегнетоэлектриков как ABO_3 (рис. 16), то во всех них ион В находится в центре шести кислородов (кислородного октаэдра). Октаэдры соединены друг с другом вершинами и образуют каркас, содержащий большие пустоты, занятые атомами А. Параметр *a* ячейки в кубической модификации для всех перечисленных сегнетоэлектриков составляет около 4Å ($4 \cdot 10^{-8}$ см).

Титанат бария — наиболее типичный перовскитовый сегнетоэлектрик. Выше 120°C он является кубическим, при этой температуре испытывает фазовое превращение с возникновением спонтанной поляризации и становится тетрагональным. Таков он и при комнатной температуре. Температуру 120° называют температурой (точкой) Кюри, ниже 120° $BaTiO_3$ является сегнетоэлектриком. В этой модификации (которая существует, в частности,

* Вообще говоря, при фазовых переходах происходит более сложная перестройка структуры, так что не всегда удается связать появление полярной модификации с каким-либо определенным смещением одного иона.

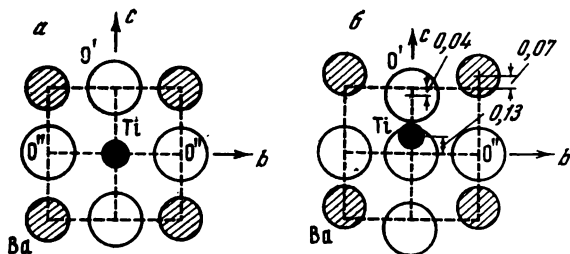


Рис. 17. Перестройка структуры BaTiO_3 при переходе из кубической модификации (а) в тетрагональную (б)

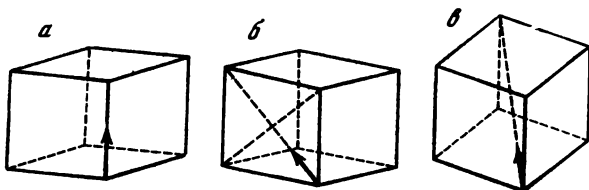


Рис. 18. Направление спонтанной поляризации в тетрагональном (а), ромбическом (б) и ромбоэдрическом (в) BaTiO_3

при комнатной температуре) титанат бария принадлежит по симметрии к группе $4mm$.

Характер перестройки структуры в точке Кюри виден из рис. 17. В примитивном описании эта перестройка сводится к смещению иона титана из центра кислородного октаэдра на очень малую величину: $0,13 \cdot 10^{-8}$ см. Тетрагональность ячейки, бывшей до перехода кубической, невелика. Отношение осей c/a , характеризующее эту тетрагональность, составляет около 1,01. Такое смещение хотя и мало, но весьма важно: в ячейке возникает электрический диполь (спонтанная поляризация) в направлении одной из осей z (рис. 18, а). В кристалле таких осей три, т. е. имеется шесть одинаковых возможных направлений смещения; в пределах одного домена во всех ячейках смещение одинаково по направлению.

При дальнейшем охлаждении BaTiO_3 , имеющего тетрагональную структуру, вблизи 0° он испытывает второе фазовое превращение и становится ромбическим. Новую структуру можно трактовать как слегка искаженную кубическую за счет смещения иона титана в направлении диагонали грани ячейки. При таком смещении

одна диагональ удлиняется, а другая укорачивается (рис. 18, б). Точечная группа симметрии ромбического BaTiO_3 — $mm2$.

Вблизи -80° BaTiO_3 испытывает третье фазовое превращение и становится (ниже этой температуры) ромбоэдрическим. Искажение ячейки в этом случае формально соответствует смещению титана в направлении пространственной диагонали ячейки, приводящему к деформации последней в этом направлении (рис. 18, в). Точечная группа симметрии этой модификации $3m$. Ромбическая и ромбоэдрическая модификации BaTiO_3 также являются сегнетоэлектрическими. Направление спонтанной поляризации во всех трех сегнетоэлектрических модификациях совпадает с направлением смещения иона Ti из центра кислородного октаэдра.

Фазовые переходы в титанате свинца и ниобате калия сходны с переходами в титанате бария. Получившие в последнее время широкое применение в нелинейной оптике кристаллы ниобата лития LiNbO_3 и танталата лития

Таблица 3

Некоторые сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа

Химическая формула	Название соединения	Температура Кюри, $^\circ\text{C}$	Примечание
BaTiO_3	Титанат бария	120, 0, -80	
PbTiO_3	Титанат свинца	500	
KNbO_3	Ниобат калия	410, 210, -40	
LiNbO_3	Ниобат лития	1210	—
WO_3	Трехокись вольфрама	900, 740	Антисегнетоэлектрик
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Пирониобат кадмия	-88	—
PbZrO_3	Цирконат свинца	230	Антисегнетоэлектрик
NaNbO_3	Ниобат натрия	$-40, 360, 470, 640$	Антисегнетоэлектрик
KIO_3	Йодат калия	212	Сочетание пьезоэлектрического и сегнетоэлектрического упорядочения
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	Слоистый титанат висмута	675	—
BiFeO_3	Феррит висмута	850	Имеет и магнитное упорядочение

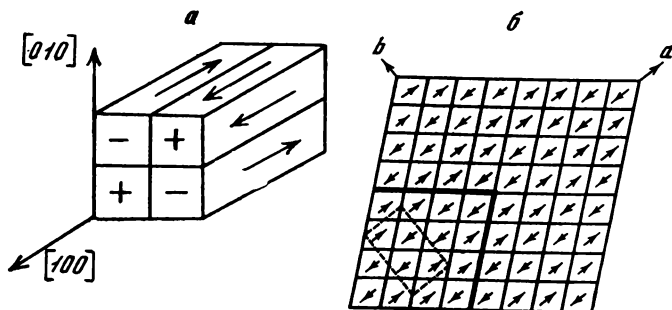


Рис. 19. Сверхструктурные ячейки в антисегнетоэлектриках

a — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ после фазового перехода $\bar{4}2m \rightarrow 222$; *b* — PbZrO_3 после фазового перехода $m3m \rightarrow mmm$. Жирными линиями показана сверхструктурная ячейка, пунктирной — правильный выбор новой ромбической ячейки

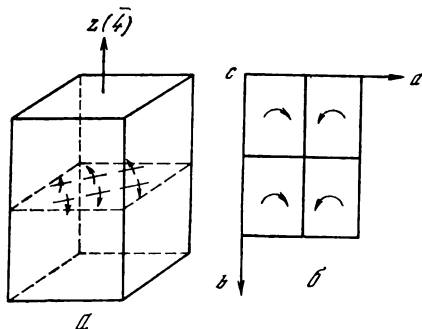
LiTaO_3 в параэлектрической модификации являются ромбоэдрическими и имеют одинаковую структуру, сходную со структурой ильменита или сильно сжатого по пространственной диагонали куба перовскита. LiNbO_3 ниже 1200°C , а LiTaO_3 ниже 640°C являются сегнетоэлектриками. Данные о некоторых сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках со структурой кислородно-октаэдрического типа приведены в табл. 3.

Типичным антисегнетоэлектриком с упорядочивающимися элементами структуры при фазовом переходе с появлением цепочек ячеек с противоположной поляризацией является дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). Этот кристалл при комнатной температуре имеет такую же структуру, как и KH_2PO_4 (положение калия занимает аммоний). При температуре -123°C в кристалле совершается упорядочение водородных связей, аналогичное приведенному на рис. 15, *a*. Антиполяризация в соседних элементарных ячейках ориентирована в этом случае по оси *a* (или *b*) кристалла (перпендикулярно оси *c*). Элементарная ячейка одного домена при этом становится сверхструктурной — состоящей из четырех ячеек параэлектрической модификации (рис. 19, *a*).

Среди кислородно-октаэдрических соединений характерные для антисегнетоэлектриков особенности наиболее четко наблюдаются на цирконате свинца PbZrO_3 . Выше 230°C PbZrO_3 является кубическим кристаллом, а при этой температуре испытывает фазовое превращение и

Рис. 20. Несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы

- а — $\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_2$, переход $\bar{4}2m \rightarrow mm2$;
 б — $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_6$, переход $mmm \rightarrow mm2$



ниже становится антисегнетоэлектриком. Появление антисегнетоэлектричества связано с возникновением сверхструктуры и сопровождается смещением, главным образом, ионов Pb и Zr в плоскости ab (антисегнетоэлектрик «смещения»). В антисегнетоэлектрической модификации PbZrO_3 представляет собой ромбический кристалл (группа mmm).

Сверхструктура PbZrO_3 может быть понята из рис. 19, б. В направлениях a и b исходной кубической подъячейки антипараллельная ориентация диполей осуществляется для соседних пар ячеек (обычно в других антисегнетоэлектриках — для соседних ячеек).

В некоторых исследованиях показано, что в PbZrO_3 имеется нескомпенсированное смещение атомов кислорода в направлении оси c . Его группа симметрии тогда ниже 230°C будет полярной, $mm2$. Такое искажение симметрии в PbZrO_3 можно понять так, что в кристалле имеет место несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход, обусловленный «антинамагниченностью». Параэлектрическая модификация кристалла тогда должна описываться группой $\bar{4}3m$.

Несобственный сегнетоэлектрический переход в молибдате гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ при 163°C , по-видимому, также обусловлен «антинамагниченностью». Выше температуры перехода кристалл имеет группу симметрии $\bar{4}2m$. Ячейка при переходе удваивается в плоскости базиса, новая группа симметрии $mm2$ (рис. 20, а).

Некоторые сегнетоэлектрические борациты ($\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, Me — двухвалентный металл, X — галоген) имеют фазовые переходы типа $\bar{4}3m \rightarrow mm2$ (с удвоением ячейки),

$43m \rightarrow m$, $43m \rightarrow 3m$. По-видимому, первый из них также обусловлен «антинамагниченностью» (аналог $PbZrO_3$).

Два фазовых перехода в $(NH_4)_2BeF_4$ (при $-90^\circ C$ и при $-97^\circ C$ с удвоением ячейки), по-видимому, обусловлены «смягчением» вращательных мод колебаний элементов структуры (см. ниже). Второй переход приводит к полярной структуре $mtt \rightarrow mt2$ и является несобственным сегнетоэлектрическим (рис. 20, б).

Доменная структура

Сегнетоэлектрические домены представляют собой совокупности элементарных ячеек, имеющих одинаковое направление электрической поляризации (спонтанной). Это приводит к тому, что домены сегнетоэлектриков обладают макроскопической электрической поляризацией $P_{сп}$. В этом смысле сегнетоэлектрические домены аналогичны ферромагнитным — областям спонтанной намагниченности. В ферромагнетиках доменные стенки имеют довольно большую толщину (несколько сот постоянных решетки), которая зависит от соотношения между обменной энергией и энергией анизотропии. Обменная энергия в ферромагнетиках примерно на порядок больше энергии анизотропии, что и приводит к довольно широким стенкам.

В сегнетоэлектриках нет аналога магнитной обменной энергии. При наличии в них электронной и ионной поляризации главную роль, по-видимому, играет электростатическое взаимодействие между поляризованными ионами. Значения энергии взаимодействия параллельных и антипараллельных рядов диполей в диэлектриках отличаются незначительно, что позволяет иметь узкую доменную стенку, которую уже нельзя рассматривать как непрерывную область. Таким образом, определяющей здесь является энергия анизотропии.

В случае высокой анизотропии кристалла вектор поляризации в сегнетоэлектрике уже не будет вращаться внутри стенки, а просто несколько уменьшится его абсолютная величина без изменения направления по одну сторону стенки; вектор пройдет через нулевое значение и будет иметь противоположную ориентацию по другую сторону стенки (рис. 21). В этом случае энергия анизотропии не дает вклада в энергию стенки, хотя и оказывает

определяющее влияние на ее структуру. В случае низкой анизотропии кристалла (в высокосимметричных кристаллах) можно допустить, что вектор поляризации будет поворачиваться внутри стенки.

Существенную часть энергии стенки в сегнетоэлектриках может составлять упругая энергия. Эта энергия связана с механическими напряжениями, вызванными изменениями поляризации внутри стенки через пьезоэлект-

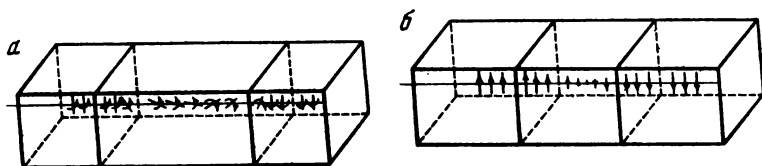


Рис. 21. Изменение спонтанной намагниченности и спонтанной поляризации на границах ферромагнетика (а) и сегнетоэлектрика (б)

рический эффект. Упругая энергия, как правило, благоприятствует сужению стенки. По порядку величины она сравнима с дипольной энергией.

Геометрия доменов. При сегнетоэлектрических фазовых переходах в кристаллах возникает спонтанная поляризация. Как правило, кристаллы сегнетоэлектриков при высоких температурах не имеют спонтанной поляризации, последняя характерна для низкотемпературных областей существования кристалла. Следовательно, высокотемпературная параэлектрическая модификация при возникновении спонтанной поляризации становится более низкосимметричной.

Симметрия сегнетоэлектрической модификации может быть найдена, если известны симметрия высокотемпературной модификации и направление спонтанной поляризации. При возникновении последней кристалл может испытывать пьезоэлектрическую или электрострикционную деформации, по которым и может быть определена новая симметрия. Простейший пример — при возникновении спонтанной поляризации в кубическом BaTiO_3 , при 120° кубическая ячейка преобразуется в тетрагональную за счет растяжения по направлению одной из осей четвертого порядка, обусловленного электрострикцией.

Изменения симметрии могут быть найдены по принципу симметрии Кюри. В общих чертах суть этого принципа

сводится к тому, что элементами симметрии сложенных двух фигур будут только те, которые являются общими для каждой из фигур в отдельности. Простейший пример: наложенные друг на друга треугольник и шестиугольник (рис. 22) имеют ось симметрии 3, присущую обеим фигурам, и три (являющиеся общими для обеих фигур) плоскости симметрии, проходящие через эту ось (группа $3m$). При сегнетоэлектрических фазовых переходах «складываются» элементы симметрии кристалла и спонтанной

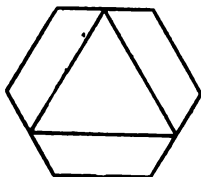


Рис. 22. Общие элементы симметрии шестиугольника и треугольника при указанной на рисунке их взаимной ориентации и взаимном положении образуют группу симметрии $3m$

поляризации. Последняя, как уже отмечалось в гл. I, является полярным вектором и имеет симметрию ∞mt . Легко видеть, например, что для класса $m\bar{3}m$ (опять случай BaTiO_3) полярный вектор, направленный по оси 4 кубической ячейки, приводит к группе $4mt$, направленный по оси 2 — к группе $mt2$, по оси 3 — к группе $3m$. Этим изменениям симметрии и соответствуют тетрагональное, ромбическое и ромбоэдрическое искажения ячеек (см. рис. 18). Результаты изменений симметрии при сегнетоэлектрических фазовых переходах для кубических классов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение симметрии при возникновении спонтанной электрической поляризации по неполярным направлениям в кубических кристаллах

Симметрия в параэлектрической модификации	Изменение симметрии при различном направлении спонтанной поляризации						
	[100]	[111]	[110]	[hk0]	[hkk]	[hhl]	[hkl]
$m\bar{3}m$	$4mm(6)$	$3m(8)$	$mt2(12)$	$m(24)$	$m(24)$	$m(24)$	$1(48)$
432	4(6)	3(8)	2(12)	1(24)	1(24)	1(24)	—
$\bar{4}3m$	$mt2(6)$	—	$m(12)$	1(24)	—	—	—
$m\bar{3}$	$mt2(6)$	3(8)	$m(12)$	$m(12)$	1(24)	1(24)	1(24)
23	2(6)	—	1(12)	1(12)	—	—	—

При помощи подобных таблиц определяется симметрия сегнетоэлектрического кристалла в моноклинном состоянии. В этом состоянии кристалл может принадлежать к одной из пьезоэлектрических групп и всегда является полярным кристаллом. Такой же симметрией обладают и отдельные домены кристалла, если он не моноклинный.

Любопытно отметить, что если кристалл испытывает несколько следующих один за другим сегнетоэлектрических фазовых переходов (отличающихся величиной и направлением спонтанной поляризации), то получить представление об изменении его симметрии при переходах можно, принимая, что каждый переход осуществляется из параэлектрической высокотемпературной модификации. Это позволяет говорить о том, что каждому новому сегнетоэлектрическому фазовому переходу как бы соответствует «заход» в параэлектрическую модификацию.

В табл. 4 после символов групп стоят в скобках цифры, указывающие число направлений, кристаллографически равных* тому направлению, по которому происходит ориентированная спонтанная поляризация. Легко видеть, что совокупность всех доменов, ориентированных равномерно по всем кристаллографически равным направлениям, приводит к тому, что макроскопически, в целом, кристалл сегнетоэлектрика, разбитый на домены, имеет ту же группу симметрии, которую он имел до перехода в параэлектрической модификации. Таким образом, кристалл после разбиения на домены макроскопически «возвращается» к прежней симметрии и его макроскопические свойства (упругие, пьезоэлектрические и др.) должны рассматриваться с позиций этой «старой» симметрии. На рис. 23 представлены совокупности доменов BaTiO_3 во всех трех сегнетоэлектрических модификациях и показано, что все эти совокупности имеют одну и ту же точечную симметрию — симметрию параэлектрической модификации титаната бария.

Рассматривая сегнетоэлектрические домены как двойники, можно убедиться, что элементами двойникования доменов являются утраченные при переходе элементы симметрии кристалла по сравнению с элементами симмет-

* В классе $m\bar{3}m$, например, кристаллографически равны все оси 4 кристалла (три оси, шесть направлений), все оси 3 (четыре оси, восемь направлений) и т. д.

рии домена. В частности, это обстоятельство объясняется возвращением кристалла к исходной симметрии после разделения на домены.

Конкретное рассмотрение каждой совокупности равных направлений позволяет определить, какие углы возможны между доменами (между направлением их $P_{сп}$), как ориентированы границы между ними. Учитывая, что в реальном кристалле компоненты доменов-двойников сочетаются попарно, можно также найти все возможные их

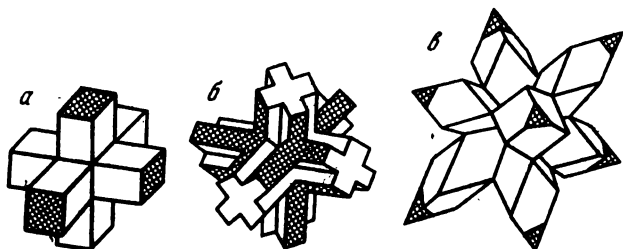


Рис. 23. Схематическое изображение совокупностей доменов $BaTiO_3$ в тетрагональной (а), ромбической (б) и ромбоэдрической (в) модификациях

частные сочетания и т. д. Другими словами, это позволяет для каждого из кристаллов решить все вопросы, относящиеся к геометрии доменной структуры.

Так, например, в кристаллах класса $m\bar{3}m$ (случай $BaTiO_3$) при переходе $m\bar{3}m \rightarrow 4mm$ оказываются возможными сочетания, имеющие 180° -ные стенки (антипараллельная ориентация в соседних доменах) и 90° -ные стенки (взаимно перпендикулярная ориентация с границами, совпадающими с плоскостями типа (110)). Для перехода $m\bar{3}m \rightarrow 3m$ направления $P_{сп}$ в соседних доменах могут составлять $70^\circ 32'$, $109^\circ 28'$ и 180° , а для перехода $m\bar{3}m \rightarrow mm\bar{2}$ — 60° , 90° , 120° , 180° .

Особенности доменного строения антисегнетоэлектриков регулируются двумя обстоятельствами: наличием антипараллельной ориентации диполей в соседних цепочках ячеек и равноправностью направления антиполяризации по кристаллографически одинаковым направлениям. Сверхструктурная элементарная ячейка одного домена является либо полярно-нейтральной, либо центросимметричной; спонтанной поляризацией (макроскопической)

домены антисегнетоэлектриков не обладают. Полная совокупность сверхструктурных ячеек доменов имеет симметрию исходной параэлектрической модификации.

Выше уже указывалось, что для понимания процесса разбиения сегнетоэлектриков на домены необходимо учитывать энергетические и геометрические (число кристаллографически одинаковых направлений) соображения. Сюда следует также добавить очевидное требование того, что границы между доменами должны быть электрически нейтральными, поскольку именно такое их состояние соответствует минимуму энергии кристалла. Это обуславливает необходимость такой ориентации диполей в соседних доменах, при которой проекция вектора поляризации на границу со стороны одного домена равна по величине и противоположна по знаку проекции вектора поляризации другого (соседнего) домена (ориентация доменов по типу: «голова» диполей одних примыкает к «хвосту» диполей соседних доменов). Помимо этого, необходимо учитывать требования минимума упругой энергии: ориентация одинаково деформированных ячеек в различных доменах различна. Выше уже отмечалось значение упругой энергии для понимания характера границ между доменами, здесь же речь идет о том, какие ориентации доменов реализуются в конкретном случае.

Указанные соображения об особенностях доменов сегнетоэлектриков справедливы и для антисегнетоэлектриков. Здесь, однако, несущественно требование электрической нейтральности границ, так как антисегнетоэлектрические домены электрически нейтральны. Разбиение же на домены в этом случае легко понять, если учесть не только энергетические соображения, но и равновероятность ориентации антиполяризации по кристаллографически одинаковым направлениям.

Домены в сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках. Домены в сегнетоэлектриках можно изучать различными способами: методом заряженных порошков (осаждение порошков различного цвета, а также дыма, росы, инея на противоположных концах домена или пироэлектрика), методом травления (противоположно заряженные концы доменов травятся с различной скоростью), электронно-микроскопическими методами (сканирующий микроскоп, эмиссионный, просвечивающий), оптическим методом (в поляризационном микроскопе) и многими другими. На

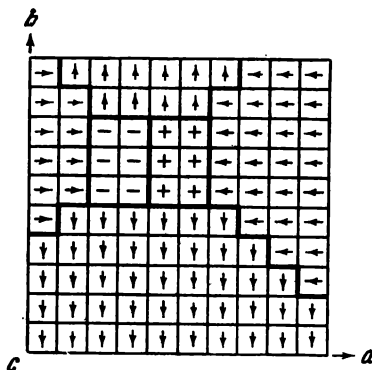
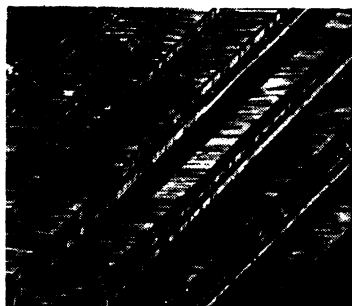
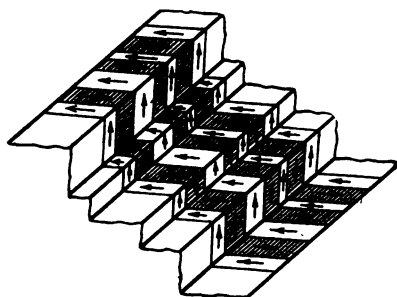


Рис. 24. Дипольный мотив доменов тетрагональной модификации BaTiO_3 (плоскость (001) кубической модификации)

Рис. 25. Домены на плоскости (001) тетрагональной модификации BaTiO_3 .

а — схематическое изображение доменов на 90°-ных и 180°-ных стенках;
б — реальная картина в поляризационном микроскопе



турмалине электрическая поляриность изучалась впервые методом заряженных порошков, и первое наблюдение доменов в сегнетоэлектрике (сегнетова соль) было выполнено также этим методом. Наиболее широкое развитие в последнее время получили оптический и электронно-микроскопический методы. Простейшим из них является оптический, хотя, к сожалению, он неприменим к кристаллам, у которых оптические индикатрисы в соседних доменах параллельны, так как в этом случае все домены в поляризационном микроскопе «погасают» одновременно.

Грань куба параэлектрической модификации тетрагонального титаната бария в общем случае выглядит схематически так, как показано на рис. 24. На этом рисунке изображен так называемый дипольный мотив этой модификации, указывающий ориентацию спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ во всех элементарных ячейках всех доме-

нов*. На рисунке видны типы границ с углом между направлениями 180° и 90° . В первом случае направление спонтанной поляризации параллельно доменной границе (плоскости раздела), а во втором случае граница составляет 45° с направлением спонтанной поляризации в отдельном домене**.

В реальной пластинке BaTiO_3 чаще, однако, представлены 90° -ные доменные границы, да к тому же, как правило, с преобладанием одной компоненты над другой. Такова, например, реальная доменная структура, приведенная на рис. 25, полученном при оптических наблюдениях в поляризованном свете. Пластинки с направлением $P_{\text{сп}}$, лежащим в их плоскости, называют *a*-доменными (как, например, на рис. 24). Пластинки с направлением $P_{\text{сп}}$, перпендикулярным их плоскости, называют *c*-доменными. В соседних *c*-доменах $P_{\text{сп}}$ антипараллельны, а в *a*-доменах составляют 90° . Часто часть доменов, занимающих меньшую площадь в *a*-доменном кристалле, имеет клинообразную форму.

Приближенная оценка, учитывающая энергию анизотропии и энергию дипольного взаимодействия в кристаллах BaTiO_3 , приводит для антипараллельных доменов к ширине стенки порядка одной элементарной ячейки и к энергии границы около 10 эрг/см^2 . Опыт показывает, что 180° -ная граница в BaTiO_3 действительно чрезвычайно узка, а ее энергия близка к расчетной.

90° -ная граница в BaTiO_3 имеет более сложное строение и слабodeформированные ячейки. Граница оказывается широкой (до нескольких сот \AA), а ее энергия составляет десятки эрг/см^2 . Ширина доменов в BaTiO_3 варьирует в довольно широких пределах: от микрона до сотых микрона.

На рис. 26, *a* приведена моноклинная элементарная ячейка триглицинсульфата (ТГС) в параэлектрической модификации. Симметрия ячейки $2/m$. Два противоположных направления поляризации по оси 2 приводят к двум различным элементарным ячейкам, имеющим симметрию 2 (рис. 26, *b*). Одна из них условно может быть наз-

* Диполи, направленные из-за чертежа, обозначены знаком (+), а за чертеж — знаком (-).

** Видная из рисунка «зубчатость» этой границы является микроскопической, при обычных наблюдениях граница представляется прямолинейной.

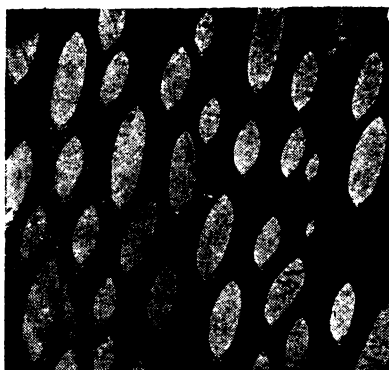
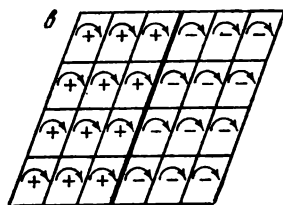
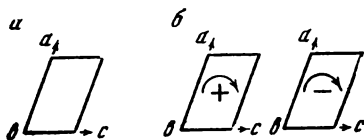


Рис. 26. Дипольные мотивы в триглицисульфате (ТГС)

Рис. 27. Типичная доменная структура ТГС, выявляемая методом травления

вана правой, тогда другая будет левой. Отличить их можно, например, так: если смотреть со стороны положительного конца электрического диполя, то острый угол между длинной и короткой гранями в одной ячейке обходится (при движении от длинной грани к короткой) по часовой стрелке, а в другой — против часовой стрелки. Изменение направления поляризации в каждой из таких ячеек сопровождается изменением их знака энантиоморфизма. На рис. 26, в изображен дипольный мотив в структуре двух соседних доменов. Знак энантиоморфизма доменов условно изображен полукруговой стрелкой, направление вращения которой в одном направлении означает один знак энантиоморфизма, в другом — противоположный. Направление полукруговых стрелок должно определяться при рассматривании всех ячеек со стороны одного и того же (скажем, положительного) конца диполей.

Как видно из рис. 26, элементарные ячейки в соседних доменах ТГС ориентированы параллельно, что исключает возможность их наблюдения оптическим методом. Однако доменное строение ТГС хорошо изучено другими методами: травления, электролюминесцентным, заряженных порошков.

Хотя доменная структура ТГС в значительной мере зависит от условий выращивания кристалла (и особенно



Рис. 28. Домены в ТГС после переполаризации кристалла (выявлены методом травления)

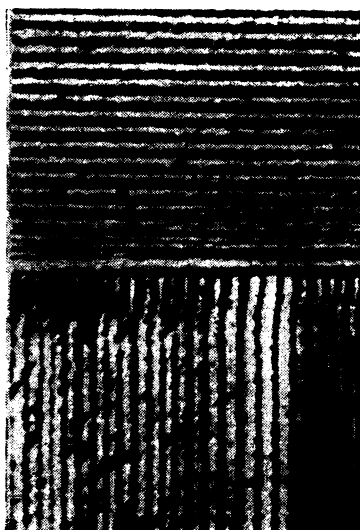


Рис. 29. Доменное строение на Z-срезе KN_2PO_4 , выявленное методом росы

от температуры роста), в большинстве кристаллов, не подвергавшихся воздействиям электрических и механических полей, домены имеют форму стержней, ориентированных в направлении оси y с чечевицеобразным сечением. Домены одного знака ориентации представляют собой как бы поле (матрицу), внутри которого имеются домены противоположной ориентации (рис. 27). Длинная ось чечевицеобразного сечения ориентирована вдоль оси a кристалла и лежит примерно в плоскости оптических осей. Иная форма границ между доменами на Y -срезе ТГС, выявленная методом травления, приведена на рис. 28. Границы между доменами ориентированы по оси a кристалла (границ другой ориентации в ТГС не наблюдается).

Перестройка структуры, искажение элементарных ячеек и ориентации диполей в KN_2PO_4 (KDP) уже были рассмотрены (стр. 38). На рис. 29 приведено доменное строение кристалла KDP на пластинке Z-среза, выявленное методом росы (точнее, методом инея). Граница между доменами в этом кристалле параллельна плоскости (100) и (010), направление поляризации совпадает с (001) или (00 $\bar{1}$). Ширина доменов составляет единицы микрон ($2-3 \cdot 10^{-4}$ см), энергия границы — около 40 эрг/см 2 .

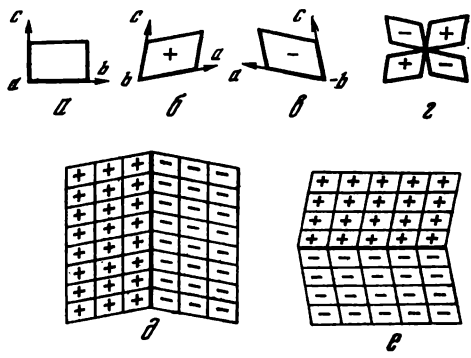


Рис. 30. Дипольные мотивы сегнетовой соли

a — элементарная ячейка параэлектрических модификаций;
b и *c* — одинаковые элементарные ячейки в сегнетоэлектрической модификации, имеющие противоположные ориентации спонтанной поляризации $P_{сп}$;
z — совокупность ячеек, имеющая группу симметрии параэлектрических модификаций 222;
d, e — дипольные мотивы и возможные границы между доменами по (010) и (001) (в индексах параэлектрической модификации);
ж — доменная структура на X-срезе сегнетовой соли (участок, на котором видны одновременно *a*- и *ac*-домены)



Значительный интерес представляют дипольные мотивы в структуре сегнетовой соли. У сегнетовой соли исходная ромбическая ячейка с симметрией 222 (рис. 30, *a*) после фазового перехода в результате возникновения спонтанной поляризации по оси *a* становится моноклинной и приобретает симметрию 2. Изменение ячейки требует переобозначения осей, которое состоит в том, что ромбическая ось *a* становится моноклинной осью *b*, и наоборот; ось *c* сохраняет свое прежнее обозначение (рис.

30, б). Противоположно ориентированные ячейки имеют один и тот же знак энантиоморфизма (рис. 30, б, в). Исходная симметрия кристалла (группа 222) может быть получена в результате сочетания моноклинных поляризованных ячеек (рис. 30, г). Их попарные сочетания при плотном прилегании соседних ячеек противоположной полярности могут привести к двум ориентациям границ между доменами по плоскостям (001) и (010). На рис. 30, д, е приведены два таких сочетания из четырех возможных.

Домены в реальном кристалле сегнетовой соли представляют собой пластинки, параллельные плоскости (010) и (001), т. е. плоскостям ab и ac . Домены, имеющие границы, параллельные плоскости ab , принято называть ab -доменами, а параллельные плоскости ac — ac -доменами. В поляризованном свете из-за различной ориентации ячеек в соседних доменах последние «погасают» при различных ориентациях кристалла. Это позволяет видеть попеременно то одну, то другую компоненту доменной структуры.

В соответствии с рис. 30, д, е на a -срезах кристаллов сегнетовой соли оба эти типа доменов могут наблюдаться одновременно (рис. 30, ж). Следует, однако, отметить, что в силу анизотропии плоскости (100) кристалла энергия образования границ ab - и ac -доменов различна: ab -домены более стабильны, что свидетельствует о более низкой энергии границ (стенок) таких доменов по сравнению с энергией границ ac -доменов. В частности, ac -домены имеют несколько более высокую верхнюю температуру Кюри, чем ab -домены.

Энергия деформации кристалла, связанная с одновременным существованием ab - и ac -доменов, понижается благодаря образованию клинообразных доменов. Вместе с тем при сочетании этих двух типов доменов нельзя достичь их плотного прилегания друг к другу, что приводит к образованию блоков (каждый из них соответствует, по-видимому, одному типу доменов), между которыми образуются микротрещины.

Расчеты показывают, что в сегнетовой соли граница между доменами составляет около двух периодов элементарной ячейки ($\sim 24 \text{ \AA}$), а ее энергия — несколько сотых эрг/см².

Доменное строение кристаллов PbZrO_3 в ромбической модификации сходно с доменным строением ромбического

BaTiO_3 . Это понятно, так как в обоих этих кристаллах ромбическая модификация обусловлена возникновением поляризации в кубических параэлектрических ячейках по направлениям с индексами типа (110). Разница между ними состоит в том, что в ромбическом PbZrO_3 элементарная ячейка является сверхструктурной, а в BaTiO_3 — это старая ячейка кубической модификации.

В структуре антисегнетоэлектрика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ любопытным является то, что сверхструктурные элементарные ячейки отдельных доменов (см. рис. 19, а), ориентированные под углом 90° , имеют разные знаки энантиоморфизма. Возникновение антисегнетоэлектрической модификации в этом кристалле происходит при -125° . При этом переходе структура искажается так сильно и регулярная «упаковка» ее так осложнена, что, как правило, кристалл рассыпается в порошок (явление, сходное с так называемой оловянной чумой). Только при очень медленном и равномерном охлаждении можно избежать полного разрушения кристалла.

В некоторых несобственных сегнетоэлектриках, как указывалось выше, спонтанная поляризация может быть обусловлена антиполяризацией. Возникающая при этом сверхструктура с удвоением ячейки дает возможность равноправного образования доменов, состоящих из спаренных ячеек. Такое спаривание, однако, может быть двойным при одном и том же направлении спонтанной поляризации. Области одного и того же домена, содержащие части с различным спариванием ячеек, разделяются так называемыми антифазными границами. Помимо этих границ, кристалл, конечно, имеет обычные доменные границы, разделяющие области с противоположным направлением $P_{\text{сп}}$.

Фазовые переходы и спонтанная поляризация

Элементы термодинамики. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с возникновением (исчезновением) спонтанной поляризации можно трактовать с позиций зависимости энергии кристалла от температуры. Для описания этой энергии используются термодинамические функции: свободной энергии, внутренней энергии, термодинамического потенциала, энтальпии и пр. Отличаются эти функции друг от друга тем, что они зависят от различных парамет-

ров (механические напряжения и механические деформации, электрическое поле и электрическая индукция, электрическая поляризация, температура и энтропия и т. д.).

Для описания процессов, связанных со спонтанной поляризацией, наиболее удобно рассматривать энергию кристалла G как функцию температуры T , напряжений t и поляризации P . Дифференциальное выражение этой функции имеет вид

$$dG = -SdT + r_i dt_i + E_m dP_m, \quad (\text{II.1})$$

где S — энтропия; r_i — компоненты тензора деформаций; E_m — компоненты вектора напряженности электрического поля; P — электрическая поляризация и T — температура. Рассматривая ненапряженный кристалл ($t = 0$), функцию G можно разложить по степеням поляризации с коэффициентами при поляризации, зависящими от температуры.

Для кристаллов, имеющих только одну ось спонтанной поляризации (сегнетова соль, ТГС, KN_2PO_4 и многие другие), возможны только две ориентации $P_{\text{сп}}$, $-P_{\text{сп}}$. Поскольку оба эти направления равноправны, то в разложении свободной энергии [$G = G(P, t)$] при напряжениях t , равных нулю, будут присутствовать только члены с четными степенями поляризации

$$G = G_0 + \frac{1}{2} \alpha^* P_{\text{сп}}^2 + \frac{1}{4} \beta P_{\text{сп}}^4 + \frac{1}{6} \gamma P_{\text{сп}}^6 + \dots \quad (\text{II.2})$$

Напряженность электрического поля в этом случае определяется выражением

$$E = \frac{\partial G}{\partial P_{\text{сп}}} = \alpha^* P_{\text{сп}} + \beta P_{\text{сп}}^3 + \gamma P_{\text{сп}}^5 + \dots \quad (\text{II.3})$$

В зависимости от числа, знаков и величины коэффициентов разложения (II.2) форма кривой существенно меняется. Если знаки всех членов разложения положительны ($\alpha^*, \beta, \gamma > 0$), то кривая имеет один минимум в начале координат при $P_{\text{сп}} = 0$ (рис. 31). В этом случае во всей области изменения P устойчиво параэлектрическое состояние.

Спонтанно поляризованное, сегнетоэлектрическое состояние, как показывает анализ уравнения $\partial G / \partial P_{\text{сп}} = 0$, может осуществляться при различных знаках α^*, β, γ

в двух случаях. В первом из них результат $P_{\text{сп}} \neq 0$ имеет место при условии $\alpha^* < 0$, $\beta > 0$. При малом коэффициенте γ спонтанная поляризация определяется из соотношения

$$P_{\text{сп}}^2 = -\frac{\alpha^*}{\beta}. \quad (\text{II.4})$$

Свободная энергия в этом случае (рис. 32, а) имеет максимум в начале координат и два симметричных минимума. Состояние со спонтанной поляризацией является устойчивым. Сравнение рис. 31 и 32, а показывает,

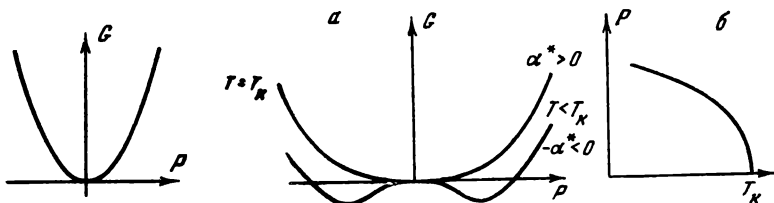


Рис. 31. Энергия кристалла в зависимости от поляризации в параэлектрическом состоянии

Рис. 32. Сегнетоэлектрический кристалл с фазовым переходом II рода
 а — энергия кристалла в зависимости от поляризации;
 б — спонтанная поляризация в зависимости от температуры

что непрерывное изменение α^* от положительного значения к отрицательному приводит к изменению стабильного параэлектрического состояния ($\alpha^* > 0$) к стабильному сегнетоэлектрическому состоянию ($\alpha^* < 0$); при самой температуре перехода T_K $\alpha_{T_K}^* = 0$.

В рассмотренном случае спонтанная поляризация $P_{\text{сп}}$ также является непрерывной функцией температуры (рис. 32, б) и обращается в нуль при температуре превращения T_K . Если принять, что коэффициент α^* линейно зависит от температуры

$$\alpha^* = \frac{T - T_K}{C^*} \quad (\text{II.5})$$

(где C^* — константа), то для спонтанной поляризации (при $\beta = \text{const}$) из (II.4) получается параболическая зависимость от температуры

$$P_{\text{сп}}^2 = K(T_K - T), \quad (\text{II.6})$$

где K — некоторая постоянная. Энергия кристалла меняется при переходе непрерывно; превращение идет без скрытой теплоты, но сопровождается скачком теплоемкости, что характерно для фазовых переходов II рода.

Фазовый переход II рода с возникновением (исчезновением) спонтанной поляризации имеет место в кристаллах сегнетовой соли, триглицинсульфата и некоторых других.

Условие $\alpha^* > 0$, $\beta < 0$, $\gamma > 0$ также соответствует случаю спонтанного поляризованного кристалла — кривая G является в этом случае более сложной (рис. 33, а).

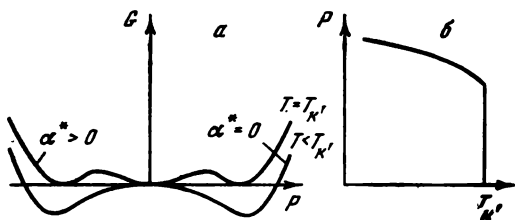


Рис. 33. Сегнетоэлектрический кристалл с фазовым переходом I рода

а — энергия кристалла в зависимости от поляризации; б — спонтанная поляризация в зависимости от температуры

Из рисунка видно, что кривая G имеет три минимума — один в начале координат при $P_{\text{сп}} = 0$ и два других, соответствующие значениям $P_{\text{сп}} \neq 0$. Если соотношение глубин минимумов зависит от температуры и потенциальные барьеры невелики, то будет иметь место переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. В отличие от предыдущего случая спонтанная поляризация (рис. 33, б) и энергия кристалла в точке перехода меняются скачком. Скрытая теплота превращения имеет конечное значение, что характерно для фазовых переходов I рода*. Абсолютная величина скрытой теплоты превращения ΔQ определяется из соотношения

$$\Delta Q = \frac{T_K}{2C^*} P_{\text{сп}}^2 \quad (\text{II.7})$$

* Наиболее типичным примером фазового перехода I рода является таяние льда, сопровождаемое «скрытой теплотой плавления».

Типичными представителями сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход I рода, являются BaTiO_3 , KNbO_3 и др. Например, скрытая теплота превращения для BaTiO_3 при переходе из кубической модификации в тетрагональную составляет около 30 кал/моль вещества.

Заметим, что в сегнетоэлектриках, испытывающих фазовый переход I рода, из-за наличия скрытой теплоты преобразования имеет место температурный гистерезис ряда физических величин. Состоит он в том, что при нагреве и охлаждении кристалла эти величины при одной и той же температуре вблизи температуры перехода имеют различные значения.

В сегнетоэлектриках, испытывающих фазовые переходы II рода, имеет место скачкообразное изменение теплоемкости. В кристаллах кислого сульфата аммония $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ вблизи 0°C и триглицинсульфата фазовые переходы относятся к переходам II рода. В некоторых кристаллах переходы не могут быть классифицированы с полной определенностью. Так, например, в KH_2PO_4 долгое время переход рассматривался как специфический, не похожий ни на I, ни на II род. Только сравнительно недавно точные тепловые и электрические измерения показали, что в этом кристалле (как и в других, принадлежащих к группе KDP) фазовые переходы наиболее правильно характеризовать как переходы I рода (обнаружено наличие скрытой теплоты преобразования, скачка $P_{\text{сп}}$ и пр.).

С феноменологической точки зрения антисегнетоэлектрическая модификация в диэлектрике образуется тогда, когда при возникновении спонтанной поляризации состояние с антипараллельной поляризацией соседних элементарных ячеек кристалла обладает более низкой энергией, чем с параллельной.

При термодинамическом описании антисегнетоэлектриков следует использовать понятие поляризации подрешеток. Обозначая P_a спонтанную поляризацию одной подрешетки, а P_b — другой ($P_a = -P_b$), по аналогии с (II.2) будем иметь

$$G - G_0 = \alpha_1^* (P_a^2 + P_b^2) + \alpha_2^* P_a P_b + \beta (P_a^4 + P_b^4) + \gamma (P_a^6 + P_b^6) + \quad (\text{II.8})$$

где α_1^* , α_2^* , β и γ — функции температуры. (В разложении принято $E = 0$, $r = 0$.)

В отсутствие внешнего электрического поля для анти-сегнетоэлектрика выполняется соотношение $P_a = -P_b$, и поэтому выражение (II.8) можно записать в виде

$$G - G_0 = (2\alpha_1^* - \alpha_2^*)P^2 + 2\beta P_a^2 + 2\gamma P_a^6. \quad (\text{II.9})$$

Проводя анализ последнего выражения, можно получить некоторые заключения о характере перехода в зависимости от знаков коэффициентов. Результаты этого анализа показывают, что если $2\alpha_1^* - \alpha_2^* > 0$, то G имеет минимум в точке $P_a = 0$; при $2\alpha_1^* - \alpha_2^* < 0$ в этой точке G имеет максимум, но в то же время достигает минимума при некотором $P_a \neq 0$. Таким образом, если с изменением температуры $2\alpha_1^* - \alpha_2^*$ меняется от отрицательного к положительному, значит имеет место антисегнетоэлектрический фазовый переход.

Род такого перехода будет определяться знаками двух коэффициентов. Пусть $\beta > 0$ и $\gamma > 0$. Тогда ясно, что единственным решением уравнения

$$\frac{\partial G}{\partial P_a} = 2(2\alpha_1^* - \alpha_2^*)P_a + 8\beta P_a^3 + 12\gamma P_a^5 = 0 \quad (\text{II.10})$$

при положительном $2\alpha_1^* - \alpha_2^*$ является $P_a = 0$.

Если положить, однако, что величина $2\alpha_1^* - \alpha_2^*$ может изменить знак и стать отрицательной (при условии, что по-прежнему $\beta > 0$, $\gamma > 0$), и принять

$$2\alpha_1^* - \alpha_2^* = \lambda (T - T_K), \quad (\text{II.11})$$

то ниже T_K (T_K — температура перехода) возможно решение (II.10) при $P_a \neq 0$

$$P_a^2 = \frac{\lambda (T_K - T)}{4\beta}, \quad (\text{II.12})$$

соответствующее фазовому переходу II рода (см. рис. 32).

Если положить теперь $\beta < 0$, то при достаточно малых положительных $2\alpha_1^* - \alpha_2^*$ изменение свободной энергии с возрастанием P_a будет следующим: сначала возрастание от минимума при нуле, затем убывание до минимума при некотором $P_a \neq 0$ и затем опять возрастание (см. рис. 32, а). При некоторой температуре (соответствующей малому, но положительному значению $2\alpha_1^* - \alpha_2^*$) минимум при $P_a \neq 0$ становится меньше минимума при $P_a = 0$, и система совершает скачок из состояния с $P_a = 0$ в состояние с $P_a \neq 0$. Происходит фазовый переход I рода.

Из равенства термодинамических потенциалов до и после перехода легко рассчитать скачок спонтанной поляризации как равной

$$P_a^2 = \frac{\alpha_2^* - 2\alpha_1^*}{\beta} \quad (\text{II.13})$$

В кристаллах фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния может осуществляться не только в параэлектрическую фазу. Возможны также переходы между антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической модификациями; они возможны только при определенном соотношении между абсолютной величиной и знаками коэффициентов разложения (II.8).

Внешние воздействия также оказывают влияние на фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Влияние наиболее простых из них — гидростатического сжатия p и внешнего электрического поля E можно описать, используя приведенные выше термодинамические соотношения. Анализ показывает, что для фазовых переходов I рода сдвиг температур перехода от гидростатического давления определяется величинами и знаками изменения объема и скрытой теплоты перехода. Для BaTiO_3 , например, увеличение гидростатического сжатия приводит к понижению температуры Кюри, т. е. переходу из кубической модификации в тетрагональную ($\gamma = \partial T_K / \partial p \cong -6$ град/кбар); приложение же внешнего поля повышает T_K (вблизи 120°C), т. е. способствует сохранению поляризованной модификации при более высокой температуре ($q = \partial T_K / \partial E = -0,45$ град. см²/дин).

Для сегнетоэлектриков, испытывающих переход II рода, рассмотренные воздействия тоже влияют на фазовый переход, хотя и не так, как для сегнетоэлектриков с фазовыми переходами I рода. Для ТГС $\gamma = 2,6$ град/кбар. Для сегнетовой соли в верхней точке Кюри $\gamma = 11$ град/кбар, в нижней $3,6$ град/кбар. Таким образом, в этом кристалле гидростатическое сжатие повышает температуру и верхней ($+24^\circ$), и нижней (-18°) точек Кюри. Повышение температуры верхней точки Кюри идет более быстро, чем нижней, и в целом оказывается, что гидростатическое сжатие расширяет интервал существования спонтанной поляризации в сегнетовой соли.

Электрическое поле делает более гладкой зависимость спонтанной поляризации от температуры в сегнетоэлект-

риках с фазовым переходом II рода (рис. 34, а). Поэтому здесь трудно говорить о смещении точки Кюри под действием поля*. О таком смещении можно в какой-то мере говорить только при действии слабых полей. И величина коэффициентов q , характеризующих это смещение, оказывается малой: для ТГС она составляет 0,012, для сегнетовой соли в верхней точке Кюри 0,16 и в нижней — 0,032 град.см³/дин. Следовательно, в нижней точке Кюри внешнее поле смещает ее в область более низких температур (см. также с. 103).

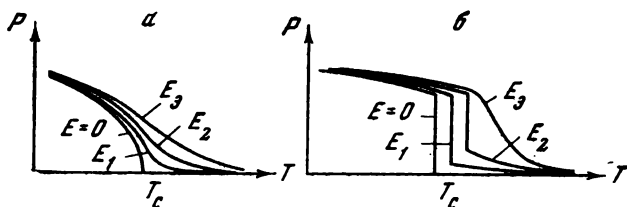


Рис. 34. Влияние внешнего электрического поля на фазовый переход в сегнетоэлектриках, испытывающих переходы

а — II рода, б — I рода

Приложение электрического поля к антисегнетоэлектрику при температуре ниже температуры Кюри способствует переходу к сегнетоэлектрической структуре (для которой P_a имеет то же направление, что и P_b). Это означает, что приложение поля понижает температуру фазового перехода антисегнетоэлектрик — сегнетоэлектрик в том случае, когда сегнетоэлектрическая фаза находится при более высокой температуре. Если же для антисегнетоэлектрика высокотемпературная модификация является параэлектрической, то рассуждения о характере смещения точки Кюри не являются столь очевидными. Однако, рассматривая антисегнетоэлектрическую фазу как более упорядоченную, чем сегнетоэлектрическая, и исходя из того, что приложение поля приближает антисегнетоэлектрическую модификацию к сегнетоэлектрической, можно

* В сегнетоэлектриках, испытывающих фазовый переход I рода, несмотря на влияние внешнего поля (по крайней мере в не очень сильных полях), продолжает иметь место температура, при которой спонтанная поляризация (хотя бы частично) возникает скачком (см. рис. 33,б).

заключить, что температура перехода антисегнетоэлектрик — параэлектрик под действием приложенного поля понижается. Это и наблюдается экспериментально.

Приложением внешнего поля можно антисегнетоэлектрик (в принципе — любой) перевести в сегнетоэлектрическое состояние, т. е. ориентировать дипольные моменты обеих подрешеток в одном и том же направлении. Это можно сделать даже тогда, когда высокотемпературная модификация является не сегнетоэлектрической*, а параэлектрической. Поле, при котором совершается этот переход, называется критическим E_k . Его величина через коэффициенты в разложении функции свободной энергии выражается соотношением

$$E_k = \frac{4}{3\sqrt{6\beta}} (\alpha_2^* - \alpha_1^*)^{1/2}. \quad (\text{II.14})$$

Наличие критического поля в антисегнетоэлектриках приводит в сильных переменных полях к их поляризации, которая в зависимости $P = P(E)$ имеет вид двойных петель гистерезиса (см. рис. 49 на стр. 89).

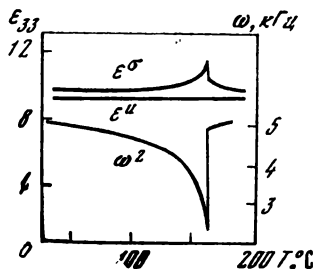
Величина критического поля для данного антисегнетоэлектрика зависит от температуры кристалла, точнее от того, насколько ниже температуры перехода находится кристалл. Критическое поле определяет своеобразный переход антисегнетоэлектрической модификации в сегнетоэлектрическую. Это фазовый переход I рода, сопровождающийся выделением скрытой теплоты. Качественные соображения о влиянии гидростатического давления на температуру превращения антисегнетоэлектриков сводятся к следующему. Пусть гидростатическое сжатие повышает спонтанную поляризацию подъячеек антисегнетоэлектрика. Это означает повышение устойчивости антисегнетоэлектрического состояния, а следовательно, и температуры перехода антисегнетоэлектрик — сегнетоэлектрик и антисегнетоэлектрик — параэлектрик. Если же гидростатическое сжатие понижает спонтанную поляризацию подъячеек, то температура обоих переходов тоже снижается.

* Если высокотемпературная фаза является сегнетоэлектрической, то переход антисегнетоэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние можно трактовать как результат смещения под действием поля точки Кюри в область более низких температур.

Феноменологическая теория фазовых переходов в несобственных сегнетоэлектриках разработана для случаев, когда параметр перехода является двухкомпонентным (η и ξ), что соответствует случаю определенного упорядочения структуры в плоскости с возникновением сверхструктуры и спонтанной поляризации $P_{сп}$. В отличие от выражения (II.2) для несобственных сегнетоэлектриков в качестве η и ξ $P_{сп}$ выбрана быть не может. Выражение

Рис. 35. Диэлектрические и упругие свойства молибдата гадолиния в области фазового перехода при $T = 163^\circ \text{C}$

ϵ^σ — диэлектрическая проницаемость механически свободного кристалла, ϵ^U — механически зажатого кристалла, $\omega^2 \sim C_{11}$ (C_{11} — константа жесткости)



термодинамического потенциала, описывающего свойства таких кристаллов, естественно, является более сложным, чем (II.2):

$$\Phi = \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta_1}{4} (2\eta\xi)^2 + \frac{\beta_2}{4} (\eta^2 - \xi^2) + \frac{\gamma}{6} (\eta^2 + \xi^2)^3 + \frac{\delta}{8} (2\eta\xi)^4. \quad (\text{II.15})$$

Для описания фазовых переходов с появлением $P_{сп}$ это выражение необходимо дополнить смешанными инвариантами, зависящими одновременно от компонент параметра перехода и от поляризации P : $\alpha\eta\xi P$ и $(\eta^2 - \xi^2) P$. Подробный анализ особенностей перехода и свойств несобственных сегнетоэлектриков довольно громоздок, и к настоящему времени он более или менее разработан применительно к молибдату гадолиния и некоторым борацитам. В частности, в согласии с опытом теория предсказывает для $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_2$ (рис. 35) малую аномалию диэлектрической проницаемости ϵ_{33} в области перехода. В параэлектрической фазе ϵ_{33} не подчиняется закону Кюри — Вейсса и с температурой почти не меняется. Для механически зажатого кристалла для ϵ_{33} аномалии отсутствуют. Возникновение $P_{сп}$, как показывает сопоставление теории и опыта, можно описать в этом кристалле не

прямой связью P с η и ξ , а связью P с энергией U и U с η и ξ .

Выше при описании фазовых переходов не учитывался вклад в свободную энергию (см. II.1) энергии электронов (электронной подсистемы). Этим фактически принимается, что механизм фазовых переходов в сегнетоэлектриках не связан с электронными возбуждениями в кристалле. Такое положение, вообще говоря, справедливо для большинства случаев и означает, что в обычных условиях вкладом электронной теплоемкости в общую теплоемкость кристалла можно пренебречь. Однако для сегнетоэлектриков-полупроводников в окрестности температуры фазового перехода вклад электронной подсистемы в свободную энергию (за счет заметного вклада этой подсистемы в аномальную часть теплоемкости) может оказаться ощутимым. В простейшем случае сегнетоэлектрика-полупроводника n -типа с шириной запрещенной зоны E_g , концентрацией свободных носителей n , одним типом уровней прилипания (с энергией U_1 и концентрацией электронов на этих уровнях N) и одним типом уровней прилипания дырок (с энергией U_2 и концентрацией дырок на уровнях P) свободная энергия электронной подсистемы G_2 (как дополнение к энергии кристалла в выражении (II.1) записывается в виде

$$G_2 = nE + N (E_g - U_1 - PU_2) \cong N (E_g - U_1 - U_2) \quad (\text{II.16})$$

($N \gg$ концентрации свободных электронов).

Анализ энергии кристалла с учетом энергии электронной подсистемы показывает, что в области фазового перехода в сегнетоэлектриках-полупроводниках можно наблюдать ряд интересных явлений, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены на кристаллах BaTiO_3 (ширина запрещенной зоны ~ 3 эВ), SbSI (ширина запрещенной зоны ~ 2 эВ) и др. Сюда относятся, например, влияние фотоактивного освещения на температуру фазового перехода (температуру Кюри), спонтанную поляризацию, доменную структуру. Это явление используется в устройствах оптической памяти (эффект «оптического искажения»), работающих на сегнетоэлектриках-полупроводниках. Изучение электронной подсистемы в сегнетоэлектриках интересно и в чисто научном плане, так как оно позволяет выяснить роль электрон-фононных взаимо-

действий в возникновении спонтанно поляризованного сегнетоэлектрического состояния.

Микроскопические модели. Наряду с приведенными феноменологическими представлениями о фазовых переходах и спонтанной поляризации сегнетоэлектриков к настоящему времени довольно детально разработан ряд модельных, микроскопических.

Для оценки того, достаточно ли велика электронная поляризация, чтобы перейти из неполяризованного состояния в поляризованное, необходимо учесть, что спонтанная поляризация может возникнуть тогда, когда энергия взаимодействия диполей (индуцированных действующим полем $F = E + (4\pi/3)P$) превысит энергию, необходимую для того, чтобы вызвать искажение электронных оболочек, т. е. создать необходимый дипольный момент. В случае простой кубической решетки, содержащей в 1 см^3 N ионов одного вида, поляризованное состояние становится стабильным тогда, когда электронная поляризуемость η превышает критическое значение:

$$\eta \geq \frac{3}{4\pi N}, \quad (\text{II.17})$$

что соответствует так называемой $4\pi/3$ -катастрофе.

Как правило, для кристаллов условие (II.17) не выполняется и спонтанная поляризация отсутствует. Однако для некоторых кубических кристаллов поле Лоренца (соответствующее величине $(4\pi/3)P$ в указанном выше простом случае) имеет по некоторым направлениям коэффициенты, значительно превосходящие $4\pi/3$. Если при этих условиях соотношение (II.17) будет выполнено, то и при меньших η в кристалле может возникнуть спонтанная поляризация.

Если допустить, что в некотором кристалле условия « $4\pi/3$ -катастрофы» выполняются, то для получения температуры фазового перехода необходимо ввести температурную зависимость поляризуемости хотя бы одного из ионов. Для объяснения диэлектрических свойств сегнетоэлектриков типа смещения (например, BaTiO_3) достаточно, чтобы одна из поляризуемостей η обладала слабой линейной температурной зависимостью. Модели с ангармоническими осцилляторами успешно применяются для таких сегнетоэлектриков.

Для объяснения свойств сегнетоэлектриков с упорядочивающимися элементами структуры, таких, как сегнетова соль, KN_2PO_4 и ТГС, требуется другой характер температурной зависимости поляризуемости η . Известно, что макроскопическая восприимчивость α таких сегнетоэлектриков выше точки Кюри (для сегнетовой соли выше верхней точки Кюри) обратно пропорциональна температуре. Это обстоятельство позволяет предполагать, что для описания спонтанной поляризации в таких сегнетоэлектриках может быть использована теория, базирующаяся на предположении о существовании постоянных диполей, которые могут ориентироваться внутренним полем. В полярных жидкостях такие диполи представляют собой полярные молекулы. В кристаллической решетке нельзя выделить отдельные полярные молекулы, способные переориентироваться. Однако эквивалентом полярных молекул может явиться ион (с зарядом q), способный занимать два (или более) положения равновесия. Примером такого иона является протон связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ в триглицинсульфате, который может занимать два устойчивых положения равновесия на расстоянии \bar{S} от центра связи.

Расчет поля Лоренца для тетрагональной модификации BaTiO_3 показывает, что наиболее сильным является взаимодействие Ti и $0'$ (см. рис. 17). Коэффициенты, описывающие это взаимодействие, примерно в 8,2 раза превышают обычное значение $4\pi/3$, что является причиной значительного возрастания поля в области центрального иона в структуре перовскита. Смещение иона титана из центра кислородного октаэдра (имеющегося в тетрагональной модификации) сильно увеличивает долю электронной поляризации в основном за счет увеличения поляризации, создаваемой $0'$. Поля ионов $0'$ в свою очередь воздействуют на ионы Ti , в результате чего образуются цепочки диполей, ориентированных в одном и том же направлении, создающие спонтанную поляризацию в кристалле.

Возникновение спонтанной поляризации в ряде кристаллов можно трактовать как результат проявления псевдоэффекта Яна—Теллера. Псевдоэффект Яна—Теллера состоит в том, что при наличии в высокосимметричном кристалле двух достаточно близких энергетических зон (валентной и свободной) изменение энергии электронной подсистемы при понижении симметрии кристалла таково, что становится выгодным появление спонтанной поляри-

зации. Расчет показывает, что для перовскитов в модели, учитывающей взаимодействие только внешних π -состояний, критерий возникновения спонтанной поляризации записывается в виде

$$\Delta < \frac{4a^2}{\rho\omega^2}, \quad (\text{II.18})$$

где Δ — ширина запрещенной зоны, ρ — масса элементарной ячейки, ω — частота предельного оптического колебания, a — константа взаимодействия электронов с фононами. Трём фазовым переходам в кристалле BaTiO_3 соответствуют свои частоты предельных оптических колебаний (вырожденных в симметричном состоянии).

Возникновение спонтанной поляризации в перовскитах, как и в некоторых других кристаллах, при выполнении условия (II. 18) обязано взаимодействию (перемешиванию) заполненных и пустых зон кристалла (в максимально симметричной конфигурации). Из неравенства (II. 18) следует, что наиболее эффективным это взаимодействие оказывается при достаточной близости зон, так что наиболее существенным является взаимодействие валентной зоны и зоны проводимости. Оценка для BaTiO_3 дает $a \sim 10^{-5}$ ед. CGSE, $\Delta \sim 1$ эВ, $\omega \sim 10^{12} - 10^{13}$ сек $^{-1}$, что указывает на возможность выполнения для этого кристалла критерия возникновения сегнетоэлектричества.

Динамика кристаллической решетки и фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Тепловые колебания атомов в кристалле можно рассматривать как совокупность нормальных колебаний кристаллической решетки. Те из колебаний, которые представляют собой смещение подрешеток кристалла как целого, называются предельными. Если предельные колебания связаны с изменением макроскопического дипольного момента, то они называются дипольными.

Рассмотрение уравнения движения для нормальной координаты в электрическом поле приводит к следующему выражению для диэлектрической проницаемости ε для случая нескольких предельных колебаний:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}.$$

Здесь ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость (для $\omega \gg \omega_k$), ω_k — частота предельных колеба-

ний, f_k — сила осциллятора. Если каждой моде приписать константу затухания γ_k , то последнее выражение приобретает вид

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + 2i\omega\gamma_k}. \quad (\text{II.19})$$

Из этого выражения видно, что резкое возрастание ε на низких частотах в некоторой области температур (что характерно для сегнетоэлектрического фазового перехода) может быть связано с резким изменением частоты ω_k одного из предельных колебаний ($\gamma_k \ll \omega_k$). Колебание, частота которого при $T \rightarrow T_k$ резко убывает, обычно называют сегнетоэлектрическим колебанием, или мягкой модой. Частота этого колебания с учетом закона Кюри — Вейсса будет иметь температурную зависимость вида

$$\omega_k \sim (T - T_k)^{1/2}.$$

Известное из динамики решетки соотношение Линдена — Сакса — Теллера

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_0} \quad (\text{II.20})$$

(где ε_S — статическая диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty$) указывает, что случаю $\varepsilon_S \rightarrow \infty$ (сегнетоэлектрический фазовый переход) соответствует «смягчение» поперечной (тангенциальной) оптической* моды ($\omega_T \rightarrow 0$). При наличии ангармоничности моды колебаний перестают быть нормальными. Учет эффектов запаздывания приводит к тому, что предельная частота ω_T соответствует не бесконечной длине волны ($q = 0$), а длине волны, малой по сравнению с размерами кристалла, но большой по сравнению с размерами элементарной ячейки.

Изучение природы сегнетоэлектрических явлений на основе представлений динамики решетки, концепции мягкой моды экспериментально ведется методами комбинационного рассеяния света, неупругого рассеяния нейтронов, инфракрасной спектроскопии, путем изучения эффекта Мёссбауэра, спектров ЭПР и ЯМР. Объектами для изучения при этом чаще всего являются сегнетоэлектрики «смещения» кислородно-октаэдрической структуры

* В акустической ветки соседние частицы колеблются в одной фазе, а в оптической — в противоположной.

(BaTiO_3 , SrTiO_3 , KTaO_3 , LiNbO_3 и др.). Наиболее четкая демонстрация концепции мягкой моды при этом достигнута на кристаллах SrTiO_3 (структурный фазовый переход, $t \sim 105^\circ \text{C}$, мягкой модой являются вращательные колебания кислородного октаэдра, обнаруженные методом ЭПР) и KTaO_3 .

KTaO_3 испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход при очень низкой температуре ($\sim 4 \text{ K}$). В этом кристалле (по исследованиям неупругого рассеяния нейтронов) сегнетоэлектрическая поперечная оптическая мода при $q = 0$ имеет энергию фононов $10,7 \pm 0,3 \text{ эВ}$

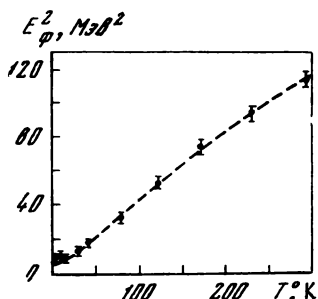


Рис. 36. Температурная зависимость поперечной оптической моды при $q = 0$ для KTaO_3 .

($86,3 \pm 2,5 \text{ см}^{-1}$). Температурная зависимость квадрата ее энергии (рис. 36) соответствует температурной зависимости $1/\epsilon$ с температурой перехода 15 K (экстраполированная температура перехода ϵ $T'_c \approx 2 \div 4 \text{ K}$). При этом отклонения температурной зависимости от закона Кюри — Вейсса (при очень низкой и при очень высокой температурах) в точности соответствуют температурной зависимости энергии мягкой моды.

Выше уже уделялось внимание тем представлениям, которые в основу особенностей фазовых переходов в сегнетоэлектриках типа KDP кладут упорядочение протонов. Однако сейчас можно считать установленным, что по крайней мере в некоторых сегнетоэлектриках, испытывающих переход с упорядочением элементов структуры, динамика решетки играет важную роль: дальнедействующие кулоновские силы, возникающие в результате динамического движения зарядов в кристаллах, и в этом случае могут привести к ослаблению короткодействующих внутриатомных сил и к нестабильности решетки (фазовому переходу). Основанием для такого поведения упорядо-

чивающихся сегнетоэлектриков является то обстоятельство, что по крайней мере в некоторых из них процессы упорядочения сопровождаются смещением подрешеток как целого (например, смещение ионов К и Р по оси Z в KDP).

Сегнетоэлектрической модой в кристаллах KDP, по видимому, является мода, соответствующая такому упорядочению протонов, при котором два «верхних» протона движутся в направлении вершин рассматриваемого тетраэдра, а два «нижних» — от его вершин (см. рис. 15).

В других моделях для описания фазового перехода в KN_2PO_4 принимается, что возбуждение, связанное с туннелированием протонов, сильно взаимодействует с оптическим колебанием группы К — PO_4 вдоль оси Z, причем частота связанной моды стремится к нулю.

Есть основания считать, что KDP принадлежит к «смешанному» типу сегнетоэлектриков, так как фазовый переход в нем связан как с процессами порядок — беспорядок протонной системы, так и с нестабильностью предельного оптического колебания, возникающей одновременно. По видимому, вообще «смешанный» тип сегнетоэлектриков преобладает, и только для некоторых частных случаев можно говорить о переходах в них, обусловленных только смещением или только упорядочением.

Исследования спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах KDP привели к обнаружению широкой низкочастотной сегнетоэлектрической моды, которая может быть аппроксимирована гармонически задемпфированной колебательной функцией. Характеристическая частота моды ω_0 стремится к нулю при приближении к T_K со стороны параэлектрической фазы. При высокой температуре эта частота составляет $\sim 99 \text{ см}^{-1}$ и полоса имеет ширину $\sim 170 \text{ см}^{-1}$. Приближение к нулю вблизи T_K соответствует как представлениям, базирующимся на мягкой моде, так и представлениям, основанным на коллективном туннелировании протонов (которым отвечают частоты 85 и 99 см^{-1} соответственно).

При изучении спектра бриллюэновского рассеяния KDP найдено, что частота акустической моды в KDP обращается в нуль при 122 К при конечной длине волны. При $T \rightarrow T_K$ со стороны параэлектрической фазы мягкая мода должна пересекать акустическую, причем, так как кристалл является пьезоэлектриком, мягкая мода линей-

но связана с поперечной акустической. При экстраполяции частота оптической моды обращается в нуль при 117 К. Таким образом, из сопоставления приводимых данных следует, что в KDP акустическая мода становится нестабильной раньше, чем оптическая. При этом разница значений T_K для обеих мод соответствует разнице значений T_K для зажато и свободного кристалла.

Фазовые переходы в антисегнетоэлектриках также могут объясняться неустойчивостью кристалла к некоторым нормальным модам колебаний. В частности, теоретическое рассмотрение переходов в некоторых перовскитах (PbZrO_3 , NaNbO_3 и др.) показывает, что среднее смещение атомов из их равновесных положений в кубической решетке может быть выражено через статические смещения, соответствующие колебаниям с некоторым волновым числом $q = q_{0i}$.

Спонтанная поляризация. $P_{\text{сп}}$ в пироэлектриках (линейных диэлектриках) наблюдается во всей области существования кристалла и, как правило, мало зависит от температуры. $P_{\text{сп}}$ в сегнетоэлектриках существует в определенной области температур. Она возникает при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода (температуре Кюри) и изменяется с изменением температуры по определенному закону. Сегнетоэлектрик при этом оказывается разбитым на отдельные домены. Для изменения $P_{\text{сп}}$ как характеристики макроскопической кристалл, вообще говоря, нужно монодоменизировать.

Прямые статические измерения плотности связанного заряда на поверхности кристалла по ряду причин не дают надежных значений $P_{\text{сп}}$ в сегнетоэлектриках. Поэтому в них (как зачастую и в линейных пироэлектриках) величину $P_{\text{сп}}$ определяют не непосредственно, а измеряя пьезоэффект, пироэффект, величину поляризации при быстрой переполяризации (переориентации доменов) кристалла и т. д. Наиболее широко используется метод петель диэлектрического гистерезиса. Эти петли по внешнему виду напоминают известные петли упругого и магнитного гистерезиса.

Схематическое изображение гистерезисной зависимости поляризации P от поля E дано на рис. 37. Линейная интерполяция поляризации из области насыщения (BC) к значению поля, равному нулю, дает величину спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ (отрезок OE на оси P). Полная

поляризация сегнетоэлектрика (OL) в поле насыщения OM рассматривается как состоящая из спонтанной ($P_{сп}$) и индуцированной (EL) поляризаций. Указанная интерполяция исключает индуцированную поляризацию из полной*. Измеряя параметры петли гистерезиса при различных температурах, можно найти зависимость

$$P_{сп} = P_{сп}(T).$$

Заметим далее, что на рис. 37 величина поляризации, характеризующая отрезком OD , называется остаточной поляризацией, а поле OF — коэрцитивным полем.

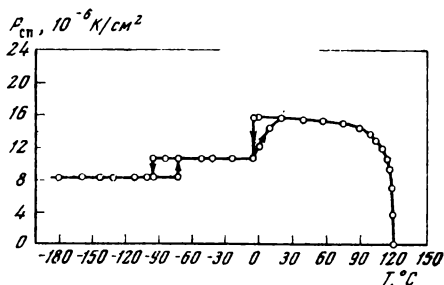
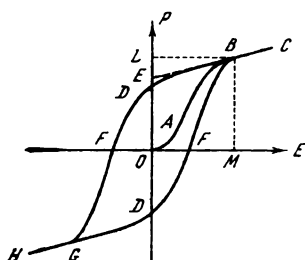


Рис. 37. Схематическое изображение петли диэлектрического гистерезиса

Рис. 38. Зависимость спонтанной поляризации титаната бария от температуры

Приведем температурную зависимость спонтанной поляризации для некоторых сегнетоэлектриков, измеренную по петлям диэлектрического гистерезиса. На рис. 38 приведена зависимость $P_{сп} = P_{сп}(T)$ для титаната бария. Спонтанная поляризация в этом кристалле возникает при 120°C практически скачком**, затем несколько растет в тетрагональной фазе при охлаждении кристалла. В области 0° кристалл испытывает второй фазовый переход, при котором спонтанная поляризация скачком несколько уменьшается; аналогичное положение имеет место и в об-

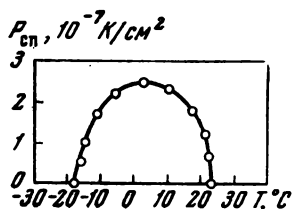
* Т. е. ту поляризацию, которая индуцируется в кристалле при приложении поля не за счет доменных процессов.

** В керамических образцах и напряженных кристаллах область фазового перехода при 120°C оказывается несколько размытой и спонтанная поляризация меняется с температурой более или менее плавно.

ласти третьего перехода ($\sim -80^\circ$). Абсолютное значение величины $P_{\text{сп}}$ для совершенных кристаллов составляет около 26 мК/см^2 , для керамических образцов и несовершенных кристаллов — $10\text{--}18 \text{ мК/см}^2$.

Сегнетоэлектрическая модификация в сегнетовой соли ограничена температурами $-18\text{--}+24^\circ$. При охлаждении нагретого кристалла ниже верхней температуры Кюри ($+24^\circ$) в сегнетовой соли возникает спонтанная поляризация, которая плавно нарастает, достигает величины $0,24 \text{ мК/см}^2$ при температуре около 5° , а затем постепенно уменьшается, обращаясь в нуль при -18° (рис. 39).

Рис. 39. Зависимость спонтанной поляризации сегнетовой соли от температуры



По характеру зависимости спонтанной поляризации от температуры в титанате бария вблизи 120° имеет место фазовый переход I рода, а в верхней точке Кюри сегнетовой соли (как, по-видимому, и в нижней) — фазовый переход II рода. Последний тип перехода характерен и для тригли-

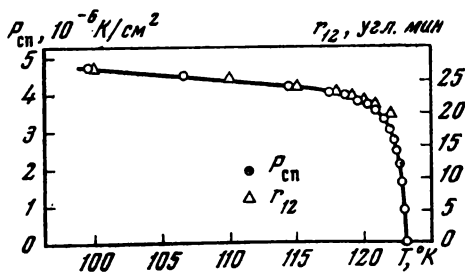
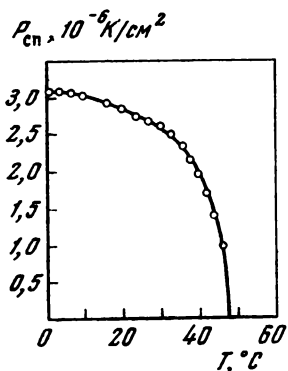


Рис. 40. Зависимость спонтанной поляризации триглицинсульфата (ТГС) от температуры

Рис. 41. Зависимость спонтанной поляризации и спонтанной деформации дигидрофосфата калия (КДР) от температуры

динсульфата ($T_K = +49^\circ$): область плавного роста $P_{\text{сп}}$ в этом кристалле составляет около 12° . Абсолютное значение $P_{\text{сп}}$ при комнатной температуре в этом кристалле равно около $3,2 \text{ мК/см}^2$ (рис. 40).

Фазовый переход при -150° в KN_2PO_4 является переходом I рода. Это видно по зависимости спонтанной поляризации этого кристалла от температуры (рис. 41). Из рисунка видно, что $P_{\text{сп}}$ в узком интервале температур (около 2°) практически достигает своего основного значения, которое при температуре 153° близко к 4 мК/см^2 .

Вообще говоря, каждому кристаллу присущи те или иные особенности зависимости $P_{\text{сп}} = P_{\text{сп}}(T)$. Заметим лишь, что абсолютная величина $P_{\text{сп}}$ для различных сегнетоэлектриков лежит в интервале 10^{-7} — 10^{-5} К/см^2 . В этих же пределах находится и абсолютное значение $P_{\text{сп}}$ для линейных пироэлектриков.

Электрическая поляризация

Наряду с упоминавшимися видами поляризации — электронной и ионной — сегнетоэлектрики имеют еще один вид — доменный, т. е. поляризацию, связанную с переориентацией доменов. Формально доменный процесс поляризации похож на поляризацию жидкости, содержащую электрические диполи. Под действием электрического поля такие диполи ориентируются по полю, поворачиваются и вносят определенный вклад в поляризацию. Однако в отличие от диполей жидкостей направления спонтанной поляризации в кристаллах могут быть не любыми, а строго фиксированными. Как правило, доменная поляризация резко преобладает над другими механизмами, и поэтому мы будем рассматривать только особенности поляризации сегнетоэлектриков, связанные с доменами.

Статические и импульсные поля. В отсутствие внешних полей сегнетоэлектрик, разбитый на домены, не обладает макроскопической поляризацией: на достаточно большом (макроскопическом) участке его поверхности доли положительно и отрицательно заряженных участков кристалла одинаковы. Приложение поля приводит к росту доли одной из компонент домена и уменьшению другой. В полностью заполяризованном образце все домены ориентированы в одном направлении: доля одной компоненты равна 0, другой — 100%.

Изменение соотношения между доменами противоположной ориентации * есть сложный процесс, зависящий главным образом от величины поля и времени его приложения. В статических полях полностью заполяризованный сегнетоэлектрик при приложении поля противоположной ориентации может быть переполяризован в новом направлении не любым полем. Для сегнетовой соли, например, прямыми наблюдениями за доменами найдено, что поля до 50 В/см ($E_{кр}$) могут только деполяризовать образец, да и то за довольно длительное время (часы). Поля более высокие, чем $E_{кр}$, могут переполяризовать образец, причем время переполяризации тем короче, чем выше напряженность поля. Вплоть до высокой напряженности (в интервале 60—1000 В/см) время переполяризации t_n обратно пропорционально величине поля: $t_n \sim \frac{1}{E}$.

Наблюдения за поведением доменов под полем показывают, что переполяризация сегнетоэлектрика осуществляется за счет двух механизмов: зарождения зародышей противоположной ориентации и роста зародышей. Как правило, в слабых полях переполяризация осуществляется главным образом за счет возникновения зародышей новых доменов во всем объеме кристалла, а в сильных — за счет роста сравнительно небольшого числа зародышей. Естественно в связи с этим, что в слабых полях зависимость между t_n и E должна носить экспоненциальный характер, т. е. отражать статический характер зарождения, а в полях высокой напряженности должно иметь место соотношение $t_n \sim \frac{1}{E}$, соответствующее движению в вязкой среде.

Указанные закономерности действительно установлены как прямыми наблюдениями за доменной структурой, так и электрическими измерениями поляризации в импульсных полях. При этом найдено, что вид кривой, определяемой выражением $1/t_n = f(E)$, зависит от взаимодействия возникших зародышей; это взаимодействие пропорционально спонтанной поляризации кристалла и зависит от характера искажения решетки при переполяризации. В большинстве кристаллов и зарождение, и рост зародышей имеют место при любых полях, причем в слабых полях

* Здесь для простоты рассматривается сегнетоэлектрик, имеющий только антипараллельные домены.

переполаризация осуществляется главным образом за счет зарождения доменов, а в сильных — за счет роста зародышей. В некоторых сегнетоэлектриках эти процессы оказываются практически целиком разделенными. Так, например, в ТГС вплоть до полей определенной напряженности кристалл переполаризуется только за счет новых зародышей, а выше этих полей — за счет роста весьма незначительного числа зародышей. В некоторых сегнетоэлектриках (как правило, за счет сильного взаимодействия зародышей) процесс переполаризации описывается функцией

$$t_n = kE^{-n} \quad (\text{II.21})$$

(при $n \cong 1,5-6$).

При визуальном наблюдении за изменениями доменов при переполаризации можно видеть как появление новых доменов, так и их боковой рост. Детальное исследование, однако, показывает, что в сегнетоэлектриках (в отличие от ферромагнетиков) зародыши растут только вперед, а боковое движение является лишь кажущимся: возникший на границе зародыш, прорастая вперед, создает видимость бокового движения стенки.

Переменные поля малой напряженности. Важные сведения о поляризуемости сегнетоэлектриков можно получить, исследуя их в переменных полях малой напряженности. При напряженности не выше единиц $\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$ изучается начальная поляризуемость (или диэлектрическая проницаемость), мало связанная с переориентацией доменов. Зависимости диэлектрической проницаемости в слабых полях от температуры являются наиболее важными в обнаружении и исследовании фазовых переходов в сегнетоэлектриках.

Принимая для фазовых переходов II рода в соответствии с (II.5) линейную зависимость обратной поляризуемости от температуры

$$\alpha = \frac{1}{\alpha^*} = \frac{C^*}{(T - T_K)} \quad (\text{II.22})$$

и учитывая, что в области фазового перехода при больших α соотношение $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ (см. гл. I) приближенно сводится к выражению $\epsilon = 4\pi\alpha$, получим

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_K}, \quad (\text{II.23})$$

где $C = 4\pi C^*$ есть постоянная Кюри, T_K — температура Кюри — Вейсса. Последнее выражение носит название закона Кюри — Вейсса.

Из закона Кюри — Вейсса следует, что для кристаллов, испытывающих фазовый переход II рода, ϵ в точке Кюри обращается в бесконечность. Обратная же поляризуемость ($1/\alpha = \alpha^*$) при этой температуре обращается в нуль. Ограничившись в (II.3) двумя членами разложения, дифференцируя его еще раз и учитывая (II.4), получим, что

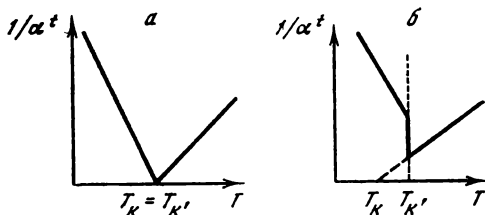


Рис. 42. Зависимость обратной поляризуемости от температуры для сегнетоэлектриков, испытывающих фазовые переходы

a — II рода, *b* — I рода

вблизи T_K зависимость α^* от температуры выше и ниже точки Кюри связана соотношением (рис. 42, *a*)

$$2 \left. \frac{\partial \alpha^*}{\partial T} \right|_{T > T_K} = \left. \frac{\partial \alpha^*}{\partial T} \right|_{T < T_K} \quad (\text{II.24})$$

Анализ выражения для свободной энергии, описывающего фазовый переход I рода ($\alpha^* > 0$, $\beta < 0$, $\gamma > 0$, с. 61), приводит к заключению, что в этом случае диэлектрическая проницаемость в точке Кюри конечна, но испытывает скачок (рис. 42, *b*).

Закон Кюри — Вейсса выполняется выше температуры перехода T_K (точки Кюри) практически для всех сегнетоэлектриков. Температура Кюри — Вейсса T_K совпадает с истинной температурой перехода (температурой возникновения спонтанной поляризации) для сегнетоэлектриков, испытывающих фазовый переход II рода. Для веществ с переходом I рода температура Кюри — Вейсса T_K ниже температуры перехода $T_{K'}$. Для BaTiO_3 , например, разность $(T_{K'} - T_K)$ составляет 11° .

По абсолютному значению постоянной Кюри C сегнетоэлектрики можно разделить на две группы. В первой из

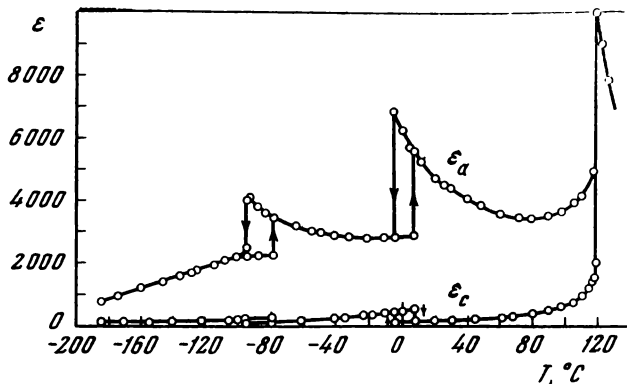


Рис. 43. Диэлектрическая проницаемость монокристалла BaTiO_3 , измеренная по двум взаимно перпендикулярным направлениям, одно из которых в тетрагональной модификации совпадает с направлением спонтанной поляризации (ось c), а другое — перпендикулярно оси c (ось a)

них C имеет порядок 10^3 град, сюда относятся сегнетоэлектрики с упорядочивающимися элементами структуры (сегнетова соль, KH_2PO_4 , NaNO_2 и др.). Сегнетоэлектрики второй группы — это кристаллы кислородно-октаэдрического типа BaTiO_3 , KNbO_3 , PbNb_2O_6 и др. Абсолютная величина C для этой группы имеет порядок 10^5 град.

Обсуждение фазовых переходов в сегнетоэлектриках (зависимости $P_{\text{сп}}$, ϵ и др. от температуры) велось для свободного кристалла (механические напряжения $t = 0$). Эта «свобода» кристалла подчеркивается и в индексах при α (α') на рис. 42. Вообще же в сегнетоэлектриках следует различать диэлектрическую проницаемость свободного (ϵ^f) и зажатого (ϵ^r) кристаллов, а также ее адиабатическое (ϵ^s) и изотермическое (ϵ^T) значения. Имеет место соотношение $\epsilon^f > \epsilon^r$, так как механически свободный кристалл в процессе переполяризации часть энергии электрического поля преобразует в механические колебания. В свою очередь $\epsilon^s > \epsilon^T$. Условия отсутствия обмена тепла между частями кристалла при измерениях (постоянство энтропии, $S = \text{const}$) и изотермические условия приводят к значениям ϵ , отличающимся на член, учитывающий электрокалорический эффект (см. гл. III).

Экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости от температуры в основном подтверждают изложенные выше выводы термодинамического рассмотрения

фазовых переходов. Исключение составляет лишь вывод о бесконечности ϵ : в реальном кристалле, испытывающем фазовый переход II рода, ϵ хоть и велика, но конечна. На рис. 43 приведена зависимость ϵ от T для BaTiO_3 , измеренная вдоль направления спонтанной поляризации ϵ_c и перпендикулярно направлению ϵ_a . Из рисунка хорошо виден рост ϵ в параэлектрической области и резкое падение ϵ после фазового перехода ($T = 120^\circ \text{C}$). Любопытно при этом, что $\epsilon_a > \epsilon_c$. Понять это можно, если учесть, что после возникновения в кристалле спонтанной поляризации по оси c поляризуемость кристалла в этом направлении снижается: сильное поле спонтанной поляризации практически «насыщает» возможную поляризацию. Значительные аномалии ϵ , обусловленные (как и вблизи $T = 120^\circ$) повышенной подвижностью структуры при фазовых переходах, имеют место вблизи 0 и -80° .

Для триглицинсульфата также характерен резкий пик диэлектрической проницаемости в области фазового перехода. Однако в этих кристаллах, как и вообще в кристаллах с упорядочивающимися элементами структуры при переходе, аномалии ϵ (ее рост) имеют только для ϵ , измеренной в направлении спонтанной поляризации (а не в перпендикулярном направлении, как у BaTiO_3). Это и понятно, так как в таких кристаллах фазовый переход связан не со смещением частиц в направлении оси спонтанной поляризации, а с упорядочением элементов структуры в перпендикулярном к оси спонтанной поляризации направлении. Поляризация в направлении оси $P_{\text{сп}}$ (оси b для ТГС и оси a для сегнетовой соли, рис. 44) оказывается ненасыщенной, что в свою очередь не приводит к столь резкому (как в BaTiO_3) снижению ϵ после возникновения в $P_{\text{сп}}$ сегнетоэлектрической области. В ТГС выше $T_K = 49^\circ$ в сегнетовой соли верхней точки Кюри ($+24^\circ$) и ниже нижней (-18°) хорошо выполняется закон Кюри — Вейсса ($C \cong 10^8$ град).

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для кристаллов KN_2PO_4 приведена на рис. 45.

Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков, измеряемая в слабых полях, зависит от частоты. С повышением частоты ϵ может понизиться в области, где частота поля близка к частоте резонансных колебаний испытуемого образца. При проходе последней частоты кристалл переходит из состояния механически свободного в состоя-

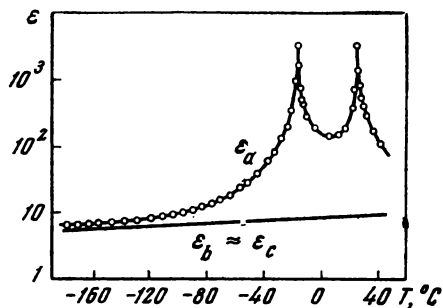


Рис. 44. Зависимость диэлектрической проницаемости кристалла сегнетовой соли от температуры

ϵ_a — в направлении спонтанной поляризации, напряженность поля $4 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$; ϵ_b и ϵ_c — в направлениях, перпендикулярных спонтанной поляризации (по осям b и c соответственно), напряженность поля $50 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$]

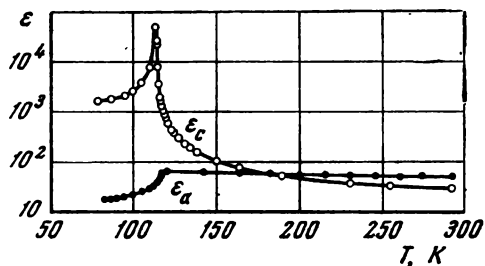


Рис. 45. Диэлектрическая проницаемость как функция температуры для KN_2PO_4

ние механически зажатого, что и должно приводить к понижению ϵ . Как правило, понижение за счет механического зажатия имеет место на сравнительно низких частотах (единицы и десятки МГц в зависимости от геометрии образца).

Вторая область снижения (релаксации) ϵ в сегнетоэлектриках связана с инерционностью доменов, «выключением» доменного механизма поляризации. Для BaTiO_3 , например, эта частота соответствует дециметровому и сантиметровому диапазону длины волн. Для ТГС выключение доменного механизма поляризации имеет место на частотах 10^5 — 10^7 Гц, а в сегнетовой соли — на частотах 10^8 — 10^9 Гц. Понижение ϵ на частотах 10^{12} Гц в сегнетоэлектриках связано с собственными частотами колебаний кристаллической решетки.

Поляризация в сильных полях. Диэлектрический гистерезис. Нелинейная зависимость поляризации от поля, свойственная сегнетоэлектрикам, приводит в переменных электрических полях к диэлектрическому гистерезису (см. рис. 37), т. е. к несовпадению по фазе электрической поляризации P и электрического поля E . Петля гистерезиса является одной из наиболее важных характеристик и дает представление о динамической поляризуемости сегнетоэлектриков. Именно поэтому метод диэлектрического гистерезиса широко распространен для исследования поляризации сегнетоэлектриков в сильных полях.

Рассмотрение петель гистерезиса позволяет получить наглядное представление о роли доменных процессов в поляризации сегнетоэлектрика. Схематично это представление сводится к следующему. В весьма слабых полях (участок OA кривой рис. 37) поляризация примерно пропорциональна полю и мало связана с доменными процессами. На участке AB электрическое поле обеспечивает эффективный рост поляризации. В точке B поляризация, связанная с доменами, достигает насыщения, и кристалл становится монодоменным. Участок BC вновь дает линейную связь между P и E и характеризует индуцированную поляризацию, не связанную с доменными процессами.

Понижение величины поля после достижения его максимального значения в точке C , начиная с точки B , не повторяет (в обратном порядке) процесса первичной поляризации: при снижении поля до нуля поляризация не обращается в нуль, а равна примерно тому значению, которое соответствовало полю насыщения (точка B). Это означает, что монодоменное состояние сохраняется в отсутствие поля почти полностью; только небольшая часть переориентированных доменов возвратилась в первоначальное состояние. Приложение поля в противоположном направлении при малых его значениях незначительно снижает поляризацию, что свидетельствует о все еще сильной степени монодоменности и малой роли доменных процессов. Однако при поле, близком к коэрцитивному (поле OF), поляризация резко падает, проходит через нуль и, изменив знак, достигает больших значений. Это означает, что при полях, близких к коэрцитивному, идет интенсивная реполяризация доменов: изменение их знака поляризации на противоположный. Дальнейшее повышение поля после достижения точки B вновь приводит лишь к линейной

связи между P и E , доменные процессы и здесь отсутствуют. Понижение поля от значения, соответствующей точке G , повторяет процесс, рассмотренный на участке $ВI$ в точке B гистерезисный цикл заканчивается. При следующем периоде поля процесс поляризации идет по рассмотренному циклу.

Так как процесс переполяризации зависит от напряженности поля и времени его приложения, коэрцитивное поле E_c также будет зависеть и от напряженности, и от частоты поля. Общая закономерность зависимости E_c от частоты должна состоять (при одном и том же амплитудном значении переменного тока) в повышении коэрцитивного поля с ростом частоты. К повышению E_c приводит также и повышение напряженности поля, так как в полях высокой напряженности за каждый полуцикл совершается более полная переполяризация кристалла, что затрудняет зарождение новых доменов при следующем полуцикле.

Коэрцитивное поле сегнетоэлектрика зависит от температуры. Общая особенность этой зависимости состоит в том, что при понижении температуры от точки Кюри коэрцитивное поле растет за счет уменьшения подвижности доменов.

Коэрцитивное поле сложным образом зависит от качества обработки кристалла, типа электродов и толщины переполяризуемого образца. Эта зависимость обусловлена наличием различного рода поверхностных слоев на кристалле, влияющих на зарождение и рост новых доменов.

Коэрцитивное поле E_c для кристалла $BaTiO_3$ составляет $500-2000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. На кристаллах, имеющих c -домены, оно ниже, а a -домены — выше. Для ТГС $E_c \cong 400 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, для сегнетовой соли — около $200 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Естественно, что гистерезисная переполяризация сегнетоэлектриков сопровождается соответствующим гистерезисом доменной структуры (рис. 46).

Фазовые переходы и поляризация антисегнетоэлектриков. Кривая зависимости удельной теплоемкости от температуры для $NH_4H_2PO_4$ (рис. 47) показывает, что фазовый переход из параэлектрической модификации в антисегнетоэлектрическую в этом кристалле сопровождается поглощением скрытой теплоты и, следовательно, является переходом I рода. Большая величина энтропии перехода и ее практическая независимость от температуры перехода для антисегнетоэлектриков типа KN_3PO_4 свидетельствует

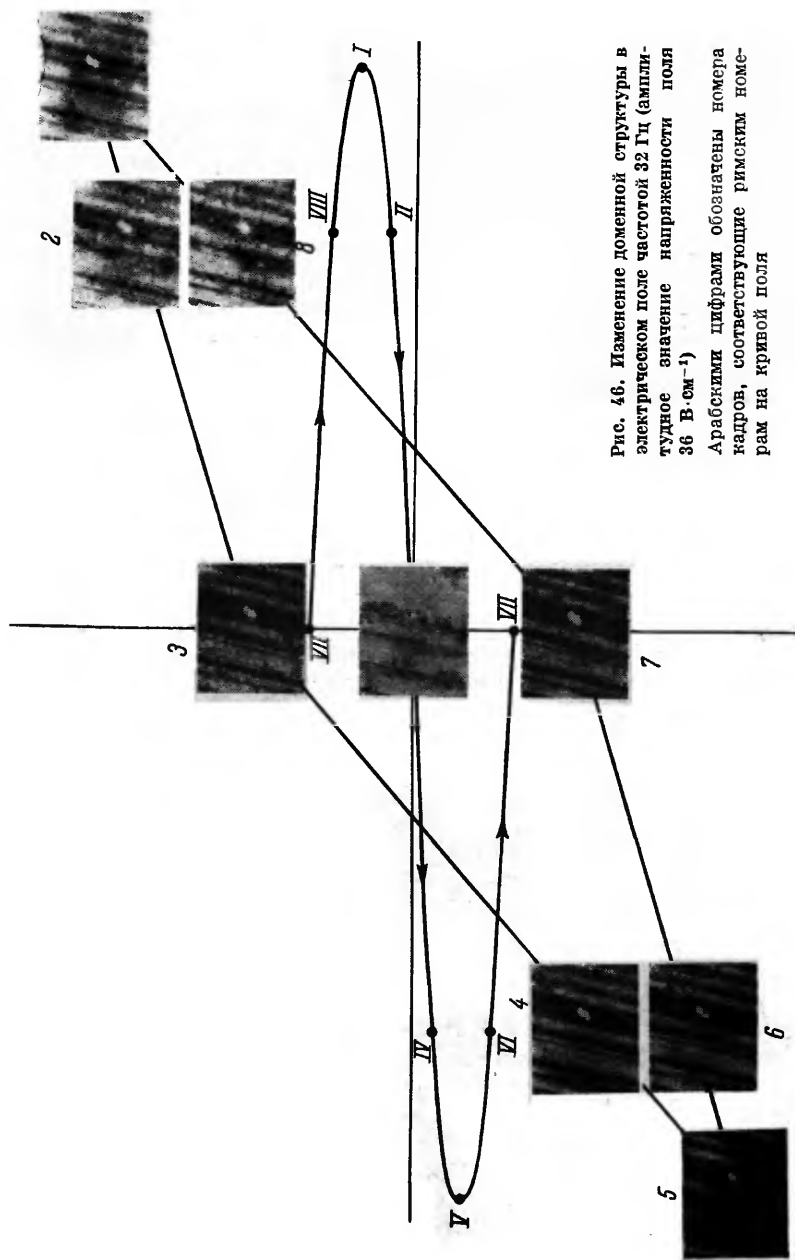


Рис. 46. Изменение доменной структуры в электрическом поле частотой 32 Гц (амплитудное значение напряженности поля 36 В·см⁻¹). Арабскими цифрами обозначены номера кадров, соответствующие римским номерам на кривой поля

о том, что переход связан с упорядочением элементов структуры. Фазовый переход I рода в PbZrO_3 сопровождается аномалией удельной теплоемкости, аналогичной аномалии, изображенной на рис. 47 для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Исследования в слабых полях показывают, что в дигидрофосфате аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) диэлектрические проницаемости в направлении антиполяризации (оси a и b , индексы осей 100 и 010) и в перпендикулярном направлении (ось c , направление 001) выше температуры перехода подчиняются закону Кюри — Вейсса.

Из кислородно-октаэдрических антисегнетоэлектриков диэлектрические свойства наиболее детально изучены на кристаллах PbZrO_3 . Исследования показали, что в параэлектрической модификации диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри — Вейсса. Температура Кюри — Вейсса равна 190° , что намного ниже истинной температуры перехода 230°C . В отличие от других антисегнетоэлектриков, характеризующихся упорядочением элементов структуры, в PbZrO_3 диэлектрическая проницаемость достигает высоких значений (рис. 48). Постоянная Кюри имеет тот же порядок величины, что и для BaTiO_3 ($C = 1,59 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$). Переход является переходом I рода и характеризуется наличием температурного гистерезиса (разность температур при нагреве и охлаждении составляет 4°).

В согласии с термодинамической теорией приложение постоянного поля понижает температуру перехода; для $20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ это понижение составляет $1,5^\circ$. В сильных переменных электрических полях поляризация PbZrO_3 описывается двойными петлями гистерезиса (рис. 49). Критическое поле на двойной петле $E_{\text{кр}}$ характеризует поле, при котором антисегнетоэлектрик переходит в сегнетоэлектрическое состояние. Сильное поле, более высокое, чем $E_{\text{кр}}$, в состоянии «раздвойниковать» сверхструктуру антисегнетоэлектрика и ориентировать поляризацию отдельных подъячеек в одном направлении. При снижении же поля ниже $E_{\text{кр}}$ подъячейки опять оказываются сдвойникованными; в этом состоянии спонтанная поляризация не вносит вклада в общую поляризацию, которая оказывается зависящей от E линейно вплоть до $E_{\text{кр}}$. Заметим, что вообще наличие двойных петель гистерезиса является одним из признаков принадлежности вещества к классу антисегнетоэлектриков. $E_{\text{кр}}$ зависит от температу-

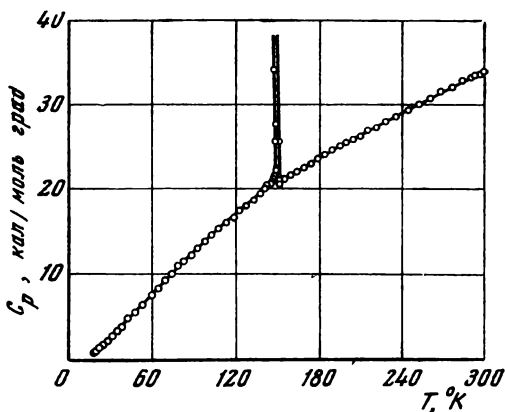


Рис. 47. Зависимость удельной теплоемкости от температуры для антиферромагнетика $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

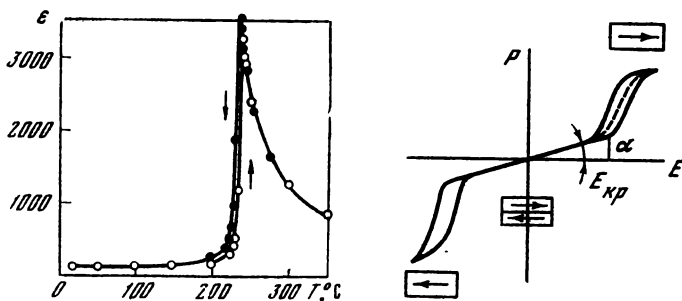


Рис. 48. Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического PbZrO_3 от температуры

Рис. 49. Двойная петля диэлектрического гистерезиса

ры: оно тем меньше, чем ближе кристалл к температуре перехода.

На рис. 46 показан наиболее простой случай перестройки доменной структуры кристалла (одноосный сегнетоэлектрик). В более сложных случаях переполяризация имеет ряд особенностей. В BaTiO_3 , например, легче переполяризуются c -домены, чем a -домены (т. е., вообще говоря, сначала переполяризуются c -домены, а потом a -домены). В процессе переполяризации могут образовываться заряженные границы, которые преобразуются в незаря-

женные, дающие меньший вклад в свободную энергию кристалла. Интересны в этом отношении опыты по перестройке доменов в электрическом поле в кристаллах $\text{NaN}_3(\text{SeO}_3)_2$. Ниже T_K в этом кристалле имеются четыре равноправных направления спонтанной поляризации (переход $2m \rightarrow 1$), что приводит к доменной структуре, схематически изображенной на рис. 50, а. Если к такому кристаллу приложить внешнее электрическое поле (как показано на рис. 50, а), то части кристалла будут иметь структуру, представленную на рис. 50, б, в. В структуре,

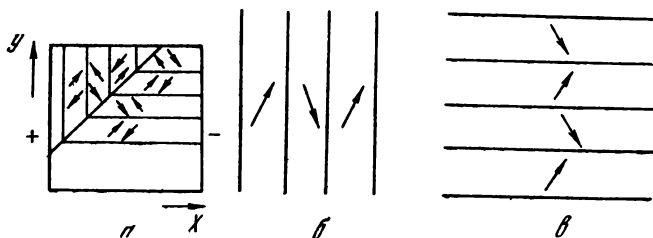


Рис. 50. Перестройка доменной структуры в $\text{NaN}_3(\text{SeO}_3)_2$ во внешнем электрическом поле

а — исходная структура; б и в — части структуры после наложения поля

изображенной на рис. 50, в, можно видеть образование заряженных границ. Любопытно, что с течением времени эта структура (под действием электрического поля) преобразуется в энергетически более выгодную, изображенную на рис. 50, б.

Сегнетоэлектричество в жидких кристаллах. В тех случаях, когда полярные молекулы жидкости образуют области одинаковой ориентации их дипольных моментов, в них могут наблюдаться явления, подобные сегнетоэлектрическим. Конечно, такие жидкости могут называться сегнетоэлектрическими только с определенной степенью условности, хотя бы уже потому, что сегнетоэлектрические явления (в обычном смысле) наблюдаются в телах твердых и анизотропных.

Отсутствие анизотропии в простейшем случае для полярных молекул вытянутой формы приводит к образованию трубок с диполями молекул, расположенными по геликоиду. Совокупность молекул одного витка геликоида составляет круговой веерный листок. Если любое из

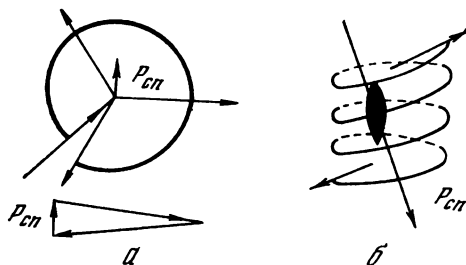


Рис. 51. Возможное упорядочение диполей в полярной жидкости
 а — верный листок, $P_{cp} \neq 0$; б — геликоид с числом листков $(2n + 1) + 1/2$,
 $P_{cp} \neq 0$; группа симметрии 2

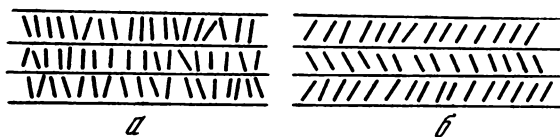


Рис. 52. Фазовый переход в смектическом жидком кристалле, имеющем молекулы только одного знака энантиомеризма

а — А-смектика, $P_{cp} = 0$; б — С-смектика, $P_{cp} \neq 0$ и лежит в смектической плоскости

направлений, лежащих в плоскости листка, является полярным, то число молекул в листке равно $2n + 1$ (где n — целое число). В этом случае листок имеет дипольный момент P_{cp} , совпадающий по направлению с осью геликоида (рис. 51, а). Очевидно, что при четном числе листков $P_{cp} = 0$, при нечетном $P_{cp} \neq 0$ и в этом случае (как и в одном листке) совпадает с осью геликоида. При числе листков $(2n + 1) + 1/2$ $P_{cp} \neq 0$ и перпендикулярна оси геликоида (рис. 51, б).

Недавно сегнетоэлектрические свойства жидкостей, а именно некоторых жидких кристаллов, были обнаружены экспериментально*. Это прежде всего относится к смектическим фазам С и Н**, если их молекулы принадлежат

* Например, в жидких кристаллах системы п-децилоксибензилдидиа п-амино-2-метилбутилцицинамат (ДОВАМВС).

** Смектики — слоистые жидкие кристаллы. В А-смектиках длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям, а в С-смектиках они наклонены относительно нормали к слою. Н-смектики аналогичны С-смектикам, но их слои ведут себя как двумерное твердое тело.

только к одной энантиоморфной модификации и имеют постоянный дипольный момент, ориентированный перпендикулярно по отношению к длинной оси молекулы. Симметричный анализ показывает, что в смектической фазе А с симметрией $\infty 2$ может осуществляться несобственный сегнетоэлектрический переход в фазу с симметрией 2 (рис. 52). В настоящее время сегнетоэлектрические явления (и другие связанные с ними, например пьезоэффект, электрооптический эффект) в жидких кристаллах интенсивно изучаются. На таких кристаллах наблюдаются петли диэлектрического гистерезиса, измерена $P_{сн}$ (оказавшаяся на несколько порядков ниже $P_{сн}$ в твердых сегнетоэлектриках и составляющая доли дебая на молекулу).

КРИСТАЛЛ ПРЕОБРАЗУЕТ ТЕПЛО
В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Пироэлектрические явления

Сравнительно давно, около 150 лет назад, было найдено, что некоторые кристаллы при нагревании способны «электризоваться». Суть этой «электризации» сводится к появлению на кристаллах электрических зарядов двух знаков: положительного на одном конце и отрицательного на противоположном. Так было начато исследование пироэлектрических явлений (греч. «пиро» — тепло). Главным объектом исследований в те времена были кристаллы турмалина (см. рис. 6, а). Позднее были выполнены количественные исследования пироэффекта, найдены его общие закономерности и установлено, что пироэлектрическими свойствами должны обладать кристаллы диэлектриков всех 10 полярных классов: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. По существу последнее утверждение равноценно утверждению о том, что пироэлектрическими свойствами обладают все кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией. Пироэффект, таким образом, есть изменение спонтанной поляризации с температурой.

Анализ термодинамических соотношений, описывающих пироэффект, показывает, что должен существовать эффект, обратный пироэффекту: изменение температуры кристалла при приложении к нему электрического поля, т. е. при изменении его спонтанной поляризации. Этот эффект был назван электрокалорическим.

Долгое время пироэлектрические и электрические явления рассматривались просто как интересные физические явления, но применения они не находили. Это было обусловлено главным образом тем, что указанные эффекты раньше изучались на линейных пироэлектриках. Интерес к пироэффекту и электрокалорическим явлениям возрос после того, как эти явления были изучены на сегнетоэлектриках. В последних же в силу резкой зависимости спонтанной поляризации от температуры оба эти эффекта

довольно ощутимы, особенно в области фазового перехода. Пироэлектрические кристаллы используются сейчас в качестве чувствительных приемников инфракрасного излучения. Разрабатываются устройства, предназначенные для прямого преобразования тепловой энергии (например, энергии солнца) в электрическую.

Уравнение пироэффекта описывает приращение спонтанной поляризации $\Delta P_{\text{сп}}$ кристалла с изменением его температуры ΔT . В первом приближении величины ΔP и ΔT связаны линейно:

$$\Delta P_{\text{сп}} = p \Delta T, \quad (\text{III.1})$$

где p — пироэлектрический коэффициент. Рассматривая бесконечно малые приращения T и $P_{\text{сп}}$, получим дифференциальное соотношение

$$\frac{\partial P_{\text{сп}}}{\partial T} = p, \quad (\text{III.2})$$

трактуемое пирокоэффициент p как частную производную спонтанной поляризации от температуры. Таким образом, на кривой зависимости $P_{\text{сп}}$ от T величина p для данной температуры определяется как тангенс угла наклона касательной к спонтанной поляризации в данной точке.

Нетрудно видеть, что изменение $P_{\text{сп}}$ с температурой может происходить по двум причинам. Прежде всего, с изменением температуры свободный кристалл меняет свои размеры: сужается или расширяется. Очевидно, что в результате такого расширения (сужения) даже при условии, что в кристалле не произошло никакой перестройки его структуры из-за изменения температуры, спонтанная поляризация кристалла изменяется, так как изменится число зарядов и диполей в единице объема (которое и определяет величину спонтанной поляризации). Отсюда понятно, что в пироэффекте должна быть, так сказать, деформационная часть. Эта часть эффекта обычно трактуется как пьезоэлектрическая*, т. е. как часть, обусловленная деформацией без учета того, что эта деформация вызвана нагревом (охлаждением) кристалла. Деформационная, пьезоэлектрическая часть пироэффекта иногда называется вторичным, или ложным, пироэффектом, и пирокоэффициент, ее характеризующий, обозначается p'' .

* Пьезоэффект есть электрическая поляризация кристалла, обусловленная его деформированием (см. гл. IV).

На первых стадиях изучения пироэффекта предполагалось, что полный пироэффект (характеризуемый коэффициентом p) целиком сводится ко вторичному эффекту. Было, однако, показано, что наряду с вторичным эффектом изменение температуры приводит к изменению $P_{\text{сп}}$ даже в том случае, если кристалл не деформируется, зажат. Эта часть эффекта, не связанная с деформацией кристалла, называется первичным, или истинным, пироэффектом и описывается коэффициентом p' . Природа истинного пироэффекта не столь ясна, и его объяснение сводится к перестройке кристалла с изменением температуры. В тех случаях, когда перестройка структуры кристалла сегнетоэлектрика в области фазового перехода не связана с пьезоэффектом, следует ожидать, что по преимуществу пьезоэффект будет истинным*. В линейных пироэлектриках истинный пироэффект, как правило, мал и составляет около 2—5% полного эффекта**.

Уравнение пироэффекта, учитывающее его разделение на первичный и вторичный, имеет вид

$$\Delta P_{\text{сп}} = (p' + p'')\Delta T. \quad (\text{III.3})$$

Заметим, что из рассмотрения $P_{\text{сп}}$ как вектора следует, что величины p , p' и p'' также являются векторами. Здесь, однако, будет даваться только числовая трактовка эффекта. Само собой понятно, что изменение $\Delta \vec{P}_{\text{сп}}$ за счет пироэффекта лежит на той же прямой, что и $\vec{P}_{\text{сп}}$.

В области комнатных температур, как правило, в линейных диэлектриках пирокоэффициент p мало зависит от температуры, что свидетельствует о малой зависимости $P_{\text{сп}}$ от температуры в этих кристаллах***. Абсолютное значение p близко к одной электростатической единице. Для турмалина, например, коэффициент полного пироэффекта составляет $p = -1,3$ эл.-ст. ед. Наглядное представление о пирополяризации турмалина можно составить из следующего примера. Пластинка турмалина, вырезанная пер-

* Например, в ТГС в области фазового перехода пироэффект является преимущественно истинным.

** Такое соотношение в области комнатных температур имеет место для турмалина, сульфата лития и некоторых других линейных диэлектриков.

*** Данные об абсолютном значении спонтанной поляризации для некоторых линейных диэлектриков приводились в конце гл. I.

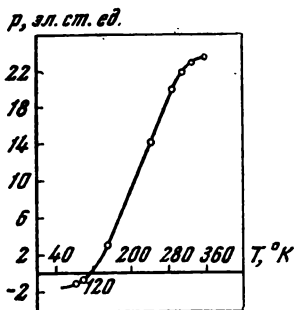
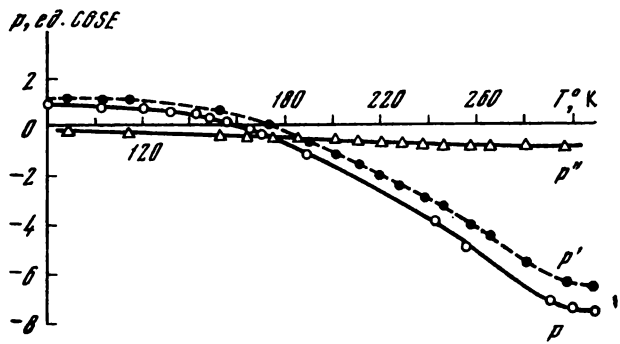


Рис. 53. Зависимость пироэлектрического коэффициента p сульфата лития ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) от температуры

Рис. 54. Зависимость коэффициентов полного (p), вторичного (p'') и первичного (p') пировэффектов от температуры для нитрата бария



пендикулярно пироэлектрической оси и имеющая толщину 0,1 см, при равномерном нагреве на 10° приобретает электрический заряд, примерно равный $5 \cdot 10^{-9}$ кулона на 1 см^2 , а разность потенциала между ее обкладками составит около 1200 В.

В области температур ниже комнатных, в частности вблизи $(-30) - (-50)^\circ$, у многих кристаллов линейных пироэлектриков заметно снижение пирокоэффициента. В области абсолютного нуля p имеет очень малое значение. В некоторых кристаллах (сульфат лития, нитрит бария и др.) при определенных температурах пирокоэффициент обращается в нуль и меняет знак, что означает прохождение $P_{\text{сп}}$ через максимум (минимум) (рис. 53). Представление о соотношении между истинным, ложным и полным пировэффектами можно получить из рис. 54. Из рисунка видно, что для нитрата бария основная часть пировэффекта есть эффект истинный, первичный. Выше указывалось,

что, как правило, в линейных пироэлектриках преобладает вторичный эффект. Нитрит бария (как и некоторые другие кристаллы) выходит из этого «правила», по-видимому, потому, что в нем довольно сильное изменение спонтанной поляризации от температуры сопровождается соответствующей перестройкой структуры.

Сегнетоэлектрики обладают пироэлектрическими свойствами только в моноклинном состоянии, т. е. в состоянии, когда спонтанная поляризация всех доменов ориентирована в одном направлении. Как уже отмечалось, разбитый на домены кристалл сегнетоэлектрика имеет симметрию пироэлектрического неполярного кристалла и пирособствами обладать не может. Пирособствами, однако, может обладать так называемый униполярный кристалл, т. е. кристалл, имеющий преимущественную ориентацию доменов по какому-либо из направлений. Но пироэффект униполярных кристаллов большого интереса не представляет, так как он характеризует частное состояние сегнетоэлектрика, в то время как моноклинный кристалл обнаруживает свойства, характерные для данного вещества.

В титанате бария при 120°C спонтанная поляризация возникает скачком. Ее величина в точке Кюри скачком достигает 18 мК/см^2 . Очевидно, что при скачкообразном изменении спонтанной поляризации не имеет особого смысла говорить о величине пирокоэффициента p в этой точке*, так как формально он равен бесконечности. От точки Кюри вплоть до комнатной температуры $P_{\text{сп}}$ в BaTiO_3 плавно нарастает, достигая по наиболее достоверным измерениям на хороших кристаллах величины 26 мК/см^2 . Среднее значение пирокоэффициента p в этом интервале температур определяется из соотношения

$$p = \frac{\Delta P_{\text{сп}}}{\Delta T} = \frac{(26 - 18) \cdot 3 \cdot 10^9}{(120 - 20) \cdot 10^6} = 240 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Вблизи T_K p несколько превышает эту величину, а вблизи 20° несколько ниже 240 эл.-ст. ед. Сопоставление деформации решетки кристалла с приростом $P_{\text{сп}}$ в интервале $120-20^\circ$ показывает, что пироэффект в этом интервале практически целиком является вторичным, ложным, т. е. представляет собой изменение $P_{\text{сп}}$, возникающей при 120° .

* В параэлектрической модификации все сегнетоэлектрики имеют $p = 0$, поскольку принимается, что все параэлектрические модификации неполярны.

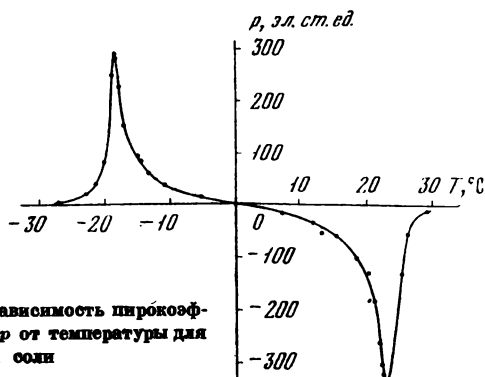


Рис. 55. Зависимость пирокоэффициента p от температуры для сегнетовой соли

В ТГС пьезоэффект значителен вблизи температур перехода ($+49^\circ$). Как видно из рис. 39, в интервале $49-37^\circ$ приращение поляризации близко к $6 \cdot 10^8$ эл.-ст. ед. заряда (2 мК), что позволяет оценить

$$p = \frac{6 \cdot 10^8}{12} = 500 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Заметим, что выше T_K ТГС пьезосвойствами не обладает, и поэтому приращение поляризации в этом кристалле нельзя рассматривать как результат пьезоэффекта (если учесть при этом, что скачок $P_{сп}$ в T_K отсутствует). Это означает, что пироэффект в ТГС в области фазового перехода по преимуществу является истинным, первичным. В интервале $37-20^\circ$ пирокоэффициент в ТГС можно считать равным примерно 150 эл.-ст. ед.

В сегнетовой соли обе параэлектрические модификации (выше верхней точки Кюри и ниже нижней) являются пьезоэлектрическими. Это позволяет предполагать, что пироэффект в этом кристалле преимущественно вторичный, ложный. Зависимость спонтанной поляризации от температуры (см. рис. 39) не очень резкая, и поэтому значения пирокоэффициентов для сегнетовой соли невысоки. В области точек Кюри p достигает 300 эл.-ст. ед., а вблизи $3-5^\circ \text{C}$ обращается в нуль (рис. 55).

Выше уже неоднократно подчеркивалась специфичность фазового перехода в KN_2PO_4 . Быстрое изменение $P_{сп}$ (равное примерно 10^4 эл.-ст. ед. заряда на 1 см^2) в этом кристалле происходит в узком интервале температур ($\sim 2^\circ$) (см. рис. 41). Это приводит к очень большому значению

пирокоэффициента

$$p = \frac{10^4}{2} = 5000 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Выше приводился пример расчета пироэффекта в турмалине. Примечательным там была высокая разность потенциалов при сравнительно небольшом заряде. Для сегнетоэлектриков характерны высокие значения p (в сотни и тысячи раз большие, чем для линейных пироэлектриков), которые обеспечивают сравнительно высокие заряды (микрокулоны и даже десятки микрокулонов на 1 см^2) при изменении температуры на 10° . Вместе с тем из-за высокой диэлектрической проницаемости разности потенциалов при этом не всегда высоки. Так, например, пластинка KDP в тех же условиях, что и пластинка турмалина, имела бы разность потенциалов около 300 В. В случае ТГС — наоборот: из-за сравнительно невысокой ϵ в области перехода разность потенциалов может составить сотни киловольт. Пластинки ТГС часто пробиваются собственным полем спонтанной поляризации (пироэффект) при быстром охлаждении параэлектрической модификации.

Выше уже упоминалось о разработке устройств, предназначенных для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую на пироэлектриках. В принципе такой преобразователь — пироэлектрический кристалл — должен работать по циклу: нагрев с выделением некоторой мощности на нагрузочном сопротивлении внешней цепи (которая обусловлена изменением поляризации кристалла) и охлаждение с тем же результатом, но при токе противоположного направления.

Наиболее эффективным, однако, является другой цикл. В этом случае спонтанно поляризованный сегнетоэлектрик, находящийся при температуре чуть ниже точки Кюри, нагревается с переходом через точку Кюри; процесс нагревания идет со «сбрасыванием» заряда спонтанной поляризации во внешнюю цепь *. При последующем охлаждении с переходом через точку Кюри на нагрузке создается ток противоположного направления. Такой цикл, как и всякий тепловой цикл, имеет коэффициент полезного действия (коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую в данном случае) не выше коэффициента

* Имеется в виду, что кристалл монодоменизирован.

идеального цикла Карно. Этот предельный КПД в свою очередь зависит от температуры, при которой происходит преобразование. Расчет показывает, что для BaTiO_3 , например, КПД пироэлектрического преобразования близок к 2, а для ТГС — к 1%.

Реальное устройство, использующее пирокристаллы, легче всего мыслить как нагреваемое от внешнего источника (например, солнца) и охлаждаемое за счет излучения во внешнее пространство за время пребывания в тени (вращающийся преобразователь). Эффективность такого преобразователя, вообще говоря, зависит от многих причин: температуропроводности элемента, его теплоемкости, пирокоэффициента, области рабочих температур, скорости вращения преобразователя и пр. Оценочные расчеты показывают, однако, что несмотря на низкий КПД, применение пироэлектриков в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую в некоторых случаях не лишено смысла. По удельной мощности (мощности, снимаемой с единицы веса материала) пироэлектрики близки к полупроводниковым преобразователям.

Тонкие пластинки пироэлектриков служат весьма чувствительными приемниками регистрации инфракрасного излучения. С развитием лазерной техники пироэлектрики начали использоваться для измерения временных и энергетических характеристик лазеров. Пироэлектрические приемники используются также для регистрации мощности СВЧ сантиметрового и миллиметрового диапазона.

Электрокалорические явления

Электрокалорический эффект состоит в изменении температуры ΔT пироэлектрического кристалла при приложении к нему электрического поля ΔE . В соответствии с этим уравнение электрокалорического эффекта имеет вид

$$\Delta T = q \Delta E \quad (\text{III.4})$$

или в дифференциальной форме

$$q = \partial T / \partial E, \quad (\text{III.5})$$

где q — коэффициент электрокалорического эффекта. Электрокалорическими (как и пироэлектрическими) свойствами обладают только кристаллы полярных классов: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$.

Легко найти связь между электрокалорическим коэффициентом q и пирозлектрическим p . Рассмотрим для этого пирозлектрический кристалл со спонтанной поляризацией $P_{\text{сп}}$ и будем считать, что изменение последней выразится только в изменении теплосодержания кристалла (которое описывается энтропией S). Внутренняя энергия кристалла и в этом случае останется без изменений, что позволяет записать ряд соотношений:

$$\left. \begin{aligned} dU = 0 = EdP + TdS \\ T = -E \frac{dP}{dS} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III.6})$$

$$\frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{dP}{dS} = -\frac{\partial P}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial S}. \quad (\text{III.7})$$

Но $\partial T/\partial E = q$, $\partial P/\partial T = p$, тогда из термодинамического соотношения $dS = dQ/T$, где dQ — приращение тепла, равное $dT\rho CJ$ (ρ — плотность, C — теплоемкость кристалла, J — механический эквивалент тепла), получим

$$q = -p \frac{T}{\rho CJ} \quad (\text{III.8})$$

Как и следовало ожидать, электрокалорический и пирозлектрический коэффициенты пропорциональны друг другу и имеют противоположные знаки. Это означает, что кристаллы, обладающие большим пирозлектрическим эффектом, проявляют большой электрокалорический эффект. Кристалл — система единая: если его нагревать (охлаждать), то происходящее при этом изменение $P_{\text{сп}}$ приведет благодаря электрокалорическому эффекту к охлаждению (нагреву), в результате которого он будет стремиться сохранить свою температуру. Таким образом, для фазовых переходов в сегнетоэлектриках скрытая теплота превращения есть не что иное, как тепло, требуемое для компенсации электрокалорического эффекта. Картина превращения при этом выглядит примерно следующим образом: вы греете кристалл, который, теряя спонтанную поляризацию, охлаждается за счет электрокалорического эффекта, в результате чего тепло расходуется без нагрева кристалла.

Электрокалорический эффект за счет внешних полей может привести как к нагреву, так и к охлаждению кристалла. Результат зависит при этом как от знака q , так и от направления поля E . При $\mp q$ и поле, совпадающем по направлению с $P_{\text{сп}}$, температура кристалла повысится

(см. III.4), при $+q$ и поле, противоположном по направлению $P_{\text{сп}}$ кристалла, охладится и т. д.

В соответствии с малостью пирозффекта в линейных пирозлектриках мал и электрокалорический эффект. Например, пластинка турмалина толщиной 1 мм при поле 300 В меняет свою температуру всего на $5 \cdot 10^{-5}$ град.

Очевидно, что электрокалорические явления существенны для сегнетоэлектриков в области фазового перехода. Рассмотрим прежде всего спонтанный электрокалорический эффект в некоторых сегнетоэлектриках, т. е. эффект, связанный со спонтанным (самопроизвольным) возникновением (исчезновением) поляризации $P_{\text{сп}}$. Для KN_2PO_4 в области фазового перехода q оценивается как равное $-0,06$ эл.-ст. ед. Учитывая, что в этой области напряженность поля спонтанной поляризации составляет около 1,7 эл.-ст. ед. (~ 500 В/см), получим, что за счет электрокалорического эффекта кристалл при охлаждении из параэлектрической модификации нагревается примерно на $0,06 \times 1,7 \cong 0,1^\circ$. (На эту же величину кристалл охлаждается при нагревании и переходе из сегнетоэлектрической модификации в параэлектрическую.) Этот эффект достаточно существен. Действительно, используя вполне доступные поля $\sim 10\,000$ В·см $^{-1}$ в кристалле KDP, за счет электрокалорического эффекта в области фазового перехода можно изменить температуру на 2° . Такое изменение принято называть сдвигом точки Кюри под полем. Этот сдвиг приведет к смещению температуры фазового перехода в область более высоких температур. Экспериментально такой сдвиг точки Кюри в сильном поле наблюдается на кристаллах KDP.

В точке Кюри BaTiO_3 (120°) спонтанная поляризация возникает скачком, что не дает возможности установить величину коэффициента (а значит, и q) в этой точке. Однако величина q , измеренная через смещение T_k , в области фазового перехода оказалась равной $-0,45$ эл.-ст. ед. Это позволяет, во-первых, определить спонтанный электрокалорический эффект в этом кристалле в точке Кюри, во-вторых, по (III.8) оценить величину p в этой же точке. Поле спонтанной поляризации в BaTiO_3 составляет около 2 эл.-ст. ед. (~ 600 В/см), а это значит, что на основании (III.3) спонтанный электрокалорический эффект может привести к изменению температуры кристалла примерно на 1° . При нагреве кристалла из сегнетоэлектрической области

он охладится за счет указанного эффекта, а при охлаждении из параэлектрической в сегнетоэлектрическую — нагреется на 1° . Заметим, что это изменение температуры позволяет непосредственно из знания теплоемкости кристалла оценить скрытую теплоту превращения. Теплоемкость BaTiO_3 при 120° составляет около 25 кал/мол. град., что дает значение $\Delta Q \cong 25$ кал/моль, близкое к значению, приведенному на с. 62. Оценка p по $q = -0,45$ для BaTiO_3 приводит к значению $p \cong 46\ 000$ в точке Кюри.

Выше указывалось на температурный гистерезис в сегнетоэлектриках, испытывающих фазовый переход I рода. Этот гистерезис (выражающийся, в частности, в том, что при нагреве и охлаждении $P_{\text{сп}}$ возникает при разных температурах) можно понять и качественно объяснить, учитывая электрокалорические явления, которые велики в таких кристаллах. Действительно, при нагреве кристалла переход из сегнетоэлектрической области он должен совершать при температуре несколько более высокой, чем истинная температура перехода, так как за счет электрокалорического эффекта кристалл немного охлаждается и имеет возможность быть (оставаться) сегнетоэлектриком при температурах более высоких, чем температура перехода. При охлаждении кристалла из параэлектрической модификации, наоборот, кристалл стремится остаться параэлектриком: всякий раз, когда в нем возникает спонтанная поляризация за счет электрокалорического эффекта, он нагревается и имеет возможность не быть сегнетоэлектриком, а оставаться параэлектриком. Опыт показывает, что действительно, например, в BaTiO_3 при нагреве спонтанная поляризация исчезает при более высокой температуре, чем возникает при охлаждении.

Триглицинсульфат имеет низкое значение $q = -0,012$ эл.-ст. ед. Это означает, что в ТГС спонтанный электрокалорический эффект мал, а внешнее поле слабо влияет на температуру фазового перехода. В сегнетовой соли коэффициент q сравнительно невелик вблизи температур превращения и значителен в середине сегнетоэлектрического интервала ($q = 0,22$ эл.-ст. ед.). Поле в $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ может в этом кристалле сместить максимум спонтанной поляризации на большую величину: около 7° .

Как видим, электрокалорический эффект является «вредным» эффектом в устройствах, преобразующих тепловую энергию в электрическую на пироэлектриках.

КРИСТАЛЛ ПРЕОБРАЗУЕТ МЕХАНИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ (пьезоэлектрический эффект)

Общие сведения

В 1880 г. французские ученые, братья Пьер и Жак Кюри, обнаружили, что при сдавливании определенным образом вырезанных пластинок некоторых кристаллов на их поверхности появляется электрический заряд. Явление это получило название пьезоэффекта (пьезоэлектрический эффект) от греческого слова «пьеzo», означающего «давить». Открытие не было случайным: в основе его лежали соображения о симметрии кристаллов и о соответствии полярным и особенным полярным направлениям электрической полярности.

Изучение пьезоэффекта очень быстро показало, что это явление сводится к электрической поляризации некоторых кристаллов, вызываемой механическими напряжениями или деформациями. Такой эффект позднее был назван прямым пьезоэлектрическим эффектом в отличие от вскоре после этого открытого обратного пьезоэлектрического эффекта, состоящего в механическом деформировании некоторых кристаллов под действием внешнего электрического поля.

20—30 лет пьезоэффект рассматривали только как любопытное физическое явление. Однако позднее были найдены важные практические применения этого явления. Главные из них: использование кристаллов для стабилизации частоты радиостанций, для создания «каналов» в высокочастотной телефонии, для излучения и приема звука и ультразвука, для измерения различных физических величин и пр. Развитие радиотехники и электроники привело к созданию целой отрасли исследований и применений пьезоэлектрических кристаллов.

Уравнения пьезоэффекта. Исследования показывают, что пьезоэффект является линейным эффектом, т. е. что в случае, например, прямого пьезоэффекта механические напряжения t вызывают прямо пропорциональную им

величину электрической поляризации P :

$$P = dt, \quad (IV.1)$$

где d — коэффициент пропорциональности, называемый пьезоэлектрическим модулем.

Помимо механических напряжений, поляризация может быть вызвана механической деформацией кристалла r , что дает еще одно уравнение пьезоэффекта

$$P = er, \quad (IV.2)$$

где e — еще один пьезоэлектрический коэффициент. Связь между коэффициентами d и e нетрудно найти, если воспользоваться известным из теории упругости законом Гука

$$r = t/C, \quad (IV.3)$$

где C — модуль Юнга. Действительно, используя (IV.1), (IV.2) и (IV.3), имеем

$$d = e/C. \quad (IV.4)$$

В прямом пьезоэффекте вызываемая механическими напряжениями (деформациями) поляризация может быть выражена через напряженность электрического поля E . Уравнения прямого пьезоэффекта в этом случае записываются в виде

$$\begin{aligned} E &= -gt^*, \\ E &= -hr. \end{aligned} \quad (IV.5)$$

Использование закона Гука (IV.3) позволяет установить связь между коэффициентами g и h :

$$h = Cg. \quad (IV.6)$$

Можно найти связь между коэффициентами d , g , e и h по «электрической стороне», если учесть, например, что в отсутствие внешних полей при прямом пьезоэффекте в закороченном** кристалле $E = 0$ и на основании (I.7)

* Выбор знака коэффициента g , h , d и e здесь и ниже в определенной мере условен и определяется «знаком» деформации и соответствующим ей направлением поля.

** Кристалл (пластинка) «закорочен», «замкнут», если его поверхности, на которых выступают пьезополяризационные заряды $\sigma' = P$, соединены проводником или если кристалл просто находится в проводящей среде. «Наэлектризованный» свободный заряд σ_0 и компенсирующий связанный σ' равны по величине и противоположны по знаку: $-\sigma_0 = \sigma'$. Кристалл «разомкнут»,

и (I.10) справедливо соотношение

$$-\sigma_0 = \sigma' = P = \frac{D}{4\pi} = \frac{\varepsilon E}{4\pi} \quad (IV.7)$$

Использование (IV.7) вместе с (IV.1) и (IV.5) даёт

$$d = -\frac{\varepsilon}{4\pi} g, \quad (IV.8)$$

а вместе с (IV.2) и (IV.5)

$$e = -\frac{\varepsilon}{4\pi} h. \quad (IV.9)$$

Таким образом, все коэффициенты d , e , g и h оказываются связанными друг с другом через диэлектрические проницаемости ε и модули Юнга C . Иногда в уравнениях, описывающих пьезоэффект, вместо диэлектрических проницаемостей ε используются обратные им величины $\beta = 1/\varepsilon$ и вместо модулей Юнга — обратные им величины, называемые упругими податливостями: $S = 1/C$. Это позволяет записать некоторые из приведенных соотношений в виде

$$d = Se, g = -4\pi\beta d, g = Sh, h = -4\pi\beta e. \quad (IV.10)$$

Термодинамическое рассмотрение показывает, что уравнения обратного пьезоэффекта можно записать через те же самые пьезокоэффициенты d , g , e и h . Эта связь (с учетом того, что с «механической стороны» могут рассматриваться величины t и r , а с «электрической» — P и E) имеет вид *

$$\begin{aligned} t &= -hP, \\ r &= dE, t = -eE, r = gP. \end{aligned} \quad (IV.11)$$

если при пьезоэлектрической поляризации $P = \sigma'$ он находится в изолирующей среде и его поверхности, имеющие противоположные знаки зарядов, электрически не соединены. В этом случае электрическая индукция $D = 0$ (нет свободных зарядов на кристалле). Поле связанных зарядов σ' при этом создает внутри пластинки напряженность $E = -\frac{4\pi P}{\varepsilon}$ (где ε — диэлектрическая проницаемость кристалла).

* В обратном пьезоэффекте под P понимается поверхностная плотность свободного заряда, выражаемая через электрическую индукцию соотношением $\sigma_0 = P = D/4\pi$. В этих условиях кристалл разомкнут. При задании внешнего электрического поля E кристалл замкнут (через батарею).

Таким образом, полное описание прямого и обратного пьезоэффектов дается системой восьми уравнений:

$$\begin{aligned} P &= dt, & r &= dE, \\ P &= er, & t &= -eE, \\ E &= -hr, & t &= -hP, \\ E &= -gt, & r &= gP. \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

Связь между всеми пьезоэлектрическими коэффициентами дается соотношениями (IV.4), (IV.6), (IV.8), (IV.9) и (IV.10)*.

Все приведенные выше уравнения пьезоэффекта имеют, так сказать, скалярную форму и не учитывают того факта, что электрическое поле E и электрическая поляризация P являются полярными векторами, а механическое напряжение t и механическая деформация r — полярными тензорами второго ранга. Тензорную сущность механических деформаций (напряжений) можно понять, если учесть, что под действием внешних сил твердое тело (не обязательно анизотропное) не только удлиняется (укорачивается), но и испытывает поперечное сжатие (расширение). Аналитически компоненты тензора деформаций r связывают два полярных вектора: вектор действующей силы и вектор смещения частицы под действием этой силы. Формально тензор r_{ij} аналогичен тензору ϵ_{ij} (см. I.14) и имеет вид

$$\begin{aligned} r_{11} \ r_{12} \ r_{13} \\ r_{21} \ r_{22} \ r_{23} \\ r_{31} \ r_{32} \ r_{33}. \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

В свою очередь тензор t_{ij} имеет вид

$$\begin{aligned} t_{11} \ t_{12} \ t_{13} \\ t_{21} \ t_{22} \ t_{23} \\ t_{31} \ t_{32} \ t_{33}. \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

Каждая из векторных величин \vec{P} и \vec{E} имеет три компоненты: $P_1, P_2, P_3; E_1, E_2, E_3$. Связь векторных величин с тензорами второго ранга, даваемая (в тензорном виде) уравнениями (IV.11), осуществляется через тензоры третьего ранга, каковыми являются пьезоэлектрические коэффици-

* В системе CGSE коэффициенты e и h имеют размерность электрической поляризации ($\text{см}^{-2}/\text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$), а коэффициенты g и d — обратную размерность ($\text{см}^{1/2} \cdot \text{г}^{-1/2} \cdot \text{сек}$).

циенты d , e , g и h . Такие тензоры имеют 27 независимых коэффициентов.

В практических расчетах обычно применяется матричная форма записи уравнений пьезоэффекта, использующая по одному индексу в величинах r (t) и по два индекса в величинах d (e , g , h). Так, матричная форма первого из уравнений (IV.12) имеет вид

$$\begin{array}{cccccc}
 & t_1 & t_2 & t_3 & t_4 & t_5 & t_6 \\
 P_1 & d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\
 P_2 & d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\
 P_3 & d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36}
 \end{array} \quad (\text{IV.15})$$

При этом приняты обозначения:

$$\begin{array}{l}
 t_{11}=t_1; \quad t_{22}=t_2; \quad t_{33}=t_3 \\
 t_{32}, t_{23}=t_4; \quad t_{31}, t_{13}=t_5; \quad t_{12}, t_{21}=t_6.
 \end{array} \quad (\text{IV.16})$$

Матрица (IV.15) в общем случае содержит 18 независимых коэффициентов. Симметрия кристаллов, однако, приводит к тому, что для всех классов (кроме 1-го) часть коэффициентов оказывается равной нулю или друг другу.

Влияние симметрии на форму тензора пьезоэлектрических коэффициентов может быть установлено аналитически путем определения ограничений, накладываемых симметрией на тензор коэффициентов: выражения коэффициентов d_{nji} после преобразования системы координат записываются в соответствии с тем или иным элементом симметрии кристалла *. После такого преобразования может оказаться: 1) коэффициент равен самому себе ($d' = d$); 2) коэффициент, равный самому себе по абсолютной величине, имеет знак, противоположный тому, который он имел до преобразования ($d' = -d$); 3) коэффициент равен некоторой алгебраической комбинации других исходных коэффициентов. Ограничения на форму тензора в этих трех случаях будут означать следующее: а) коэффициент не противоречит симметрии кристалла и остается в тензоре на своем месте; б) равенство согласуется с симметрией кристалла

* Компоненты полярных тензоров третьего ранга (в частности, тензора пьезоэффекта) преобразуются по формуле $d'_{nji} = c_{nk}c_jl c_{im}d_{klm}$, где c_{ij} — компоненты матрицы косинусов преобразования системы координат (в частности, преобразования, соответствующего тому или иному элементу симметрии); d'_{nji} — новое значение коэффициента; d_{klm} — старое значение коэффициента d .

лишь при $d \equiv 0$; в) коэффициент рассматривается именно в виде некоторой комбинации коэффициентов. При таких ограничениях коэффициент не будет противоречить симметрии кристалла.

Результаты подобного рассмотрения всех пьезоэлектрических классов сведены в табл. 5 *. Из таблицы видно, что для 20 кристаллографических классов матрица коэффициентов d_{nj} (IV.15) имеет хотя бы один коэффициент, отличный от нуля. Пьезоэлектриками, таким образом, являются все полярные и полярно-нейтральные (кроме класса 432) кристаллы. Центросимметричные кристаллы пьезоэффектом не обладают. Матрицы коэффициентов g_{mj} и d_{nj} совпадают между собой. Для некоторых же классов в соответствии с принятыми здесь обозначениями для компонент тензора деформации r_{ij} ** форма матриц e_{mi} и h_{mi} несколько отличается от формы матриц d_{nj} .

Электромеханическое преобразование. Энергия кристалла в общем случае является функцией его теплового, механического и электрического состояния. В качестве независимых переменных для характеристики теплового состояния используются температура T и энтропия S ; механическое состояние характеризуют напряжения t и деформация r , электрическое — электрическое поле E и электрическая индукция D . Упругие и диэлектрические свойства кристалла в каждом конкретном случае измеряются при совершенно определенных условиях, характеризующих его тепловое, механическое и электрическое состояние. «На тепловой стороне» это может быть состояние с постоянной температурой (изотермические условия, $T = \text{const}$) или с постоянной энтропией (адиабатические условия, $S = \text{const}$). «На механической стороне» — свободное (механические напряжения отсутствуют, $t = 0$) или зажатое состояние (деформация r постоянна или равна нулю). «На электрической стороне» кристалл может быть разомкнут или замкнут (постоянны или равны 0 в первом случае индукция D и во втором — поле E). Рассматривая модули Юнга, можно говорить о величинах C^{DS} , C^{DT} , C^{ES} и C^{ET} . Первая из них характеризует модуль Юнга, измеренный в адиабатических условиях в разомкнутом состоянии (индексы D и S), вторая — в изометрических

* Включая пьезотекстуры предельных групп симметрии $\bar{\infty}$, ∞/m , $\infty/2$.

** $r_{11} = r_1$; $r_{22} = r_2$; $r_{33} = r_3$; $2r_{23} = r_4$; $2r_{31} = r_5$; $2r_{12} = r_6$.

Таблица 5

Формы матриц пьезоэлектрических модулей (полярные тензоры третьего ранга)

Классы симметрии кристаллов и текстур	Форма матрицы						Число независимых коэффициентов	Симметрия тензора
$\bar{4}3m, 23$	0	0	0	d_{14}	0	0	1	$\bar{4}3m$
	0	0	0	0	d_{14}	0		
	0	0	0	0	0	d_{14}		
$622,$ $422,$ $\infty 2$	0	0	0	d_{14}	0	0	1	$\infty 2$
	0	0	0	0	$-d_{14}$	0		
	0	0	0	0	0	0		
$6mm,$ $4mm,$ ∞mm	0	0	0	0	d_{15}	0	3	∞mm
	0	0	0	d_{15}	0	0		
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0		
$\bar{6}m2$	0	0	0	0	0	$-d_{22}$	1	$\bar{6}m2$
	$-d_{22}$	d_{22}	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0		
3	d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	d_{15}	$-2d_{22}$	6	3
	$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	d_{14}	$-2d_{11}$		
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0		
$\bar{4}2m$	0	0	0	d_{14}	0	0	2	$\bar{4}2m$
	0	0	0	0	d_{14}	0		
	0	0	0	0	0	d_{36}		
$\bar{4}$	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0	4	$\bar{4}$
	0	0	0	$-d_{15}$	d_{14}	0		
	d_{31}	$-d_{31}$	0	0	0	d_{36}		
222	0	0	0	d_{14}	0	0	3	222
	0	0	0	0	d_{25}	0		
	0	0	0	0	0	d_{36}		
6, 4, ∞	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0	4	∞
	0	0	0	d_{15}	$-d_{14}$	0		
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0		
$\bar{6}$	d_{11}	$-d_{11}$	0	0	0	$-2d_{22}$	2	$\bar{6}$
	$-d_{22}$	d_{22}	0	0	0	$-2d_{11}$		
	0	0	0	0	0	0		

Таблица 5 (окончание)

Классы симметрии кристаллов и текстур	Форма матрицы						Число независимых коэффициентов	Симметрия тензора
32	d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0	2	32
	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$		
	0	0	0	0	0	0		
3m	0	0	0	0	d_{15}	$-2d_{22}$	4	3m
	$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	0	0		
	d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0		
mm2	0	0	0	0	d_{15}	0	5	mm2
	0	0	0	d_{24}	0	0		
	d_{31}	d_{32}	d_{33}	0	0	0		
m	d_{11}	d_{12}	d_{13}	0	0	d_{16}	10	m
	d_{21}	d_{22}	d_{23}	0	0	d_{26}		
	0	0	0	d_{34}	d_{35}	0		
2	0	0	0	d_{14}	d_{15}	0	8	2
	0	0	0	d_{24}	d_{25}	0		
	d_{31}	d_{32}	d_{33}	0	0	d_{36}		
1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}	18	1
	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}		
	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}		

условиях на разомкнутом кристалле и т. д. При измерении диэлектрических характеристик тоже необходимо различать, например, ϵ^{rS} , ϵ^{tS} , ϵ^{rT} и ϵ^{tT} . Так, ϵ^{rS} измеряется в адиабатических условиях на зажатом кристалле, а ϵ^{tT} — в изотермических на свободном и т. д.

На практике адиабатические условия соблюдаются при измерении констант в условиях высокочастотных колебаний, так как при этом отдельные части кристалла не успевают обмениваться теплом. При статических измерениях, наоборот, как правило, соблюдаются изотермические условия измерения.

Упругие константы (модули Юнга C и упругие податливости S), измеренные в разных тепловых условиях*,

* При прочих равных условиях на механической и электрической сторонах.

отличаются не очень сильно, примерно на 1%. Как правило, адиабатические податливости меньше изометрических (кристалл, измеряемый в адиабатических условиях, оказывается более жестким). Диэлектрические проницаемости в разных тепловых условиях различаются в том случае, если кристалл пьезоэлектрик. Разница между ϵ^S и ϵ^T пропорциональна произведению пьезокоэффициентов $p_i p_j$, и знак этой разности зависит от знака p_i и p_j .

Для пьезоэлектрических кристаллов величины C^D и C^E и (соответственно) S^D и S^E различны*. Качественно это различие можно понять, если учесть, что измерение упругих констант сопровождается пьезоэлектрической поляризацией кристалла. В условиях электрически разомкнутого кристалла ($D = \text{const}$) это означает, что при измерении упругих констант измеряется не только жесткость самого кристалла, но и, если можно так выразиться, «жесткость» электрического поля, создаваемого пьезоэлектрической поляризацией во внешнем пространстве. Другими словами, в этом случае часть энергии тратится на создание электрического поля, т. е. $C^D > C^E$ (или $S^D < S^E$), что и имеет место на самом деле. Очевидно, различие в жесткости (или податливости) является мерой преобразования механической энергии в электрическую: чем большая энергия идет на создание электрического поля, тем выше коэффициент электромеханической связи

$$K^2 = \frac{S^E - S^D}{S^E} = \frac{C^D - C^E}{C^D}. \quad (\text{IV.17})$$

Наконец, пьезоэлектрические кристаллы при прочих равных условиях имеют разные по величине ϵ^r и ϵ^t . Если кристалл свободен, то приложение электрического поля, помимо поляризации за счет пьезоэффекта, приводит к механической деформации кристалла. В зажатом кристалле такого преобразования нет. Это означает, что должно иметь место соотношение $\epsilon^t > \epsilon^r$. Разница между этими величинами также является мерой электромеханического преобразования

$$K^2 = \frac{\epsilon^t - \epsilon^r}{\epsilon^t}. \quad (\text{IV.18})$$

* При прочих равных условиях, на тепловой и механической сторонах.

Коэффициент электромеханической связи тоже тензорная величина, неодинаковая для разных образцов кристалла, совершающих различные колебания. Электромеханическая связь тем выше, чем выше значение пьезокоэффициентов. Для компоненты i поля E (или индукции D) и компоненты j тензоров t и r имеют место соотношения

$$\left. \begin{aligned} K^2 &= \frac{d_{ij}^2}{\epsilon_{ii}^E S_{jj}^E} = \frac{h_{ij}^2}{\beta_{ii}^S C_{jj}^D} \\ K^2 &= \frac{e_{ij}^2}{\epsilon_{ii}^r C_{jj}^E} = \frac{g_{ij}^2}{\beta_{ii}^i S_{jj}^D} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.19})$$

Пьезоэлектрические коэффициенты d , e , g и h , измеренные при постоянной энтропии S (адиабатические условия) и постоянной температуре (изотермические условия), отличаются друг от друга только в пироэлектрических кристаллах. Для линейных пироэлектриков это различие невелико, не более 0,1% *. Особенности этого различия для сегнетоэлектриков в области фазового перехода (где велико P) будут рассмотрены ниже.

Таким образом, способность пьезокристаллов поляризоваться за счет механических воздействий и деформироваться за счет приложения электрических полей позволяет рассматривать их как электромеханические преобразователи. Эффективность такого преобразователя зависит от того, насколько различаются диэлектрические проницаемости механически зажатого и механически свободного кристаллов и упругие коэффициенты электрически закороченного и электрически разомкнутого кристаллов.

По самому определению, т. е. из того, как записаны уравнения пьезоэффекта (IV.4), коэффициенты d , g , e и h характеризуют определенные режимы электромеханического преобразования. Так, например, из уравнений для коэффициента d

$$P = dt, \quad r = dE \quad (\text{IV.20})$$

следует, что при прямом пьезоэффекте коэффициент d характеризует электрическую индукцию (плотность заряда или поляризацию $D = 4\pi P = 4\pi d$), возникшую под дей-

* Здесь принимается, что во всех уравнениях введенные выше пьезокоэффициенты d , g , e и h определены в адиабатических условиях.

ствием механических напряжений. В обратном пьезоэф-
фекте коэффициент d характеризует величину деформации,
обусловленной приложенным электрическим полем. Коэф-
фициент g при прямом пьезоэффekte характеризует раз-
ность потенциалов, обусловленную механическими на-
пряжениями, а в обратном — величину деформации, вызы-
ваемой электрическими зарядами на кристалле, и т. д.

Различным способам измерения пьезокоэффициентов
отвечают конкретные режимы преобразования. Так, при-
ложению электрического поля (приводящему к механиче-
ской деформации) соответствует измерение коэффициента
 d при обратном пьезоэффekte, а деформированию кристал-
ла с возникновением электрического заряда — измерение
коэффициента e при прямом пьезоэффekte и т. д. Следова-
тельно, если требуется получить, например, высокое
электрическое напряжение под действием механических
напряжений, необходимо использовать кристаллы с наи-
большими коэффициентами g ; такие требования предъявля-
ются, в частности, к пьезоэлектрическим приемникам
звука и ультразвука. Эффективные деформации под дей-
ствием электрического поля возникают в кристаллах с
наибольшими коэффициентами d ; такие кристаллы исполь-
зуют, например, при создании излучателей звука и ульт-
развука. Для измерения деформации электрическими
методами выбирают кристаллы с наибольшими коэффици-
ентами h или e (пьезоэлектрический сейсмограф, пьезо-
электрический звукосниматель и т. д.).

Таким образом, в разных условиях работы пьезокри-
сталл как электромеханический преобразователь имеет
разные по величине пьезокоэффициенты. Однако у кристал-
ла с каким-либо одним большим пьезокоэффициентом не
обязательно велики все пьезокоэффициенты. Эффектив-
ность пьезокристалла — функция ряда свойств (механи-
ческих, электрических).

Заметим, что применения пьезокристаллов определяются
не только эффективностью преобразования. В технике,
например, вообще не используется прямое преобразование
механической энергии в электрическую с помощью пьезо-
кристаллов. В других же областях применения имеют
значение не только энергетические соотношения, но и меха-
ническая и электрическая прочность пьезокристаллов, их
устойчивость к воздействию влаги и температуры, стабиль-
ность диэлектрических свойств и пр. Тем не менее при

прочих равных условиях всегда целесообразно применять кристаллы, обладающие в соответствующих режимах наибольшими пьезокоэффициентами.

Пьезоэлектрические свойства кристаллов

Линейные пьезоэлектрики. Из всех кристаллов линейных пьезоэлектриков наиболее изучен и широко употребляем кварц (SiO_2). Все его модификации представляют собой сочетания кремнекислородных тетраэдров. Низкотемпературная модификация SiO_2 (ниже 573°) — β -кварц — принадлежит к ромбоэдрической системе (точечная группа симметрии 32). На элементарную ячейку, имеющую при комнатной температуре параметры $a = 4,90$ и $c = 5,39$ Å, приходится три «молекулы» состава SiO_2 . Вблизи 753° С кварц испытывает фазовое превращение и с повышением температуры становится гексагональным (точечная группа симметрии 622). Эта модификация — α -кварц — устойчива в интервале 573 — 870° . При 870 — 1470° устойчива третья модификация SiO_2 — тридимит. Наиболее симметричной является четвертая, кубическая модификация — кристабалит, имеющий структуру типа алмаза. Кристабалит устойчив в интервале 1470 — 1710° . Идеальный многогранник β -кварца (с гранями, встречающимися в природных образцах) в двух энантиоморфных модификациях (левой и правой) и выбор кристаллофизической системы координат показаны на рис. 56.

В соответствии с табл. 5 уравнения пьезоэлектрических эффектов в тензорной форме (с использованием пьезомодуля d) для класса 32 имеют вид

для прямого пьезоэффекта

$$\begin{array}{ccccccc}
 & t_1 & t_2 & t_3 & t_4 & t_5 & t_6 \\
 P_1 & d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\
 P_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2 d_{11} \\
 P_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0;
 \end{array} \quad (\text{IV.21})$$

для обратного пьезоэффекта

$$\begin{array}{ccc}
 & E_1 & E_2 & E_3 \\
 r_1 & d_{11} & 0 & 0 \\
 r_2 & -d_{11} & 0 & 0
 \end{array} \quad (\text{IV.22})$$

$$\begin{array}{cccc}
 r_3 & 0 & 0 & 0 \\
 r_4 & d_{14} & 0 & 0 \\
 r_5 & 0 & -d_{14} & 0 \\
 r_6 & 0 & -2d_{11} & 0.
 \end{array} \tag{IV.22}$$

В обычной форме уравнения записываются следующим образом:

для прямого пьезоэффекта

$$\begin{array}{l}
 P_1 = d_{11}t_1 - d_{11}t_2 + d_{14}t_4, \\
 P_2 = -d_{14}t_3 - 2d_{11}t_6;
 \end{array} \tag{IV.23}$$

для обратного пьезоэффекта

$$\begin{array}{l}
 r_1 = d_{11}E_1, \quad r_2 = -d_{11}E_1, \quad r_4 = d_{14}E_1, \\
 r_5 = -d_{14}E_1, \quad r_6 = -2d_{11}E_1.
 \end{array} \tag{IV.24}$$

Наиболее приметная особенность пьезоэффекта в кварце — это то, что он не обладает пьезоэлектрическими свойствами в направлении оси Z (оптической оси). Простейшими пьезоэлектрическими срезами кварца являются X -срез (или срез Кюри), перпендикулярный кристаллографической оси a^* , и Y -срез. Пластины X -среза используются обычно для возбуждения продольного пьезоэффекта (рис. 57, а), а пластины Y -среза — для возбуждения поперечного пьезоэффекта (рис. 57, б). Уравнение продольного пьезоэффекта на X -срезах

$$P_1 = d_{11}t_1, \tag{IV.25}$$

на Y -срезах

$$P_2 = -d_{11}t_2. \tag{IV.26}$$

Пьезоэлектрическая поляризация, вызванная сдвигами напряжениями, определяется пьезомодулем d_{14} (рис. 57, в). Наиболее достоверные значения пьезомодулей кварца в системе CGSE равны $d_{11} = -6,76 \cdot 10^{-8}$ и $d_{14} = 2,56 \cdot 10^{-8}$.

Чтобы получить некоторое представление о величине пьезоэффекта в кварце, укажем, что поле 1000В, приложенное к пластинке X -среза толщиной 1 см в направлении оси

* Здесь, как и везде, ось X приписывается индекс «1», ось Y — «2», ось Z — «3».

Рис. 56. Идеальная форма левого и правого кварца и выбор координатных осей

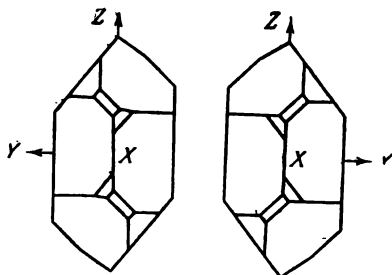
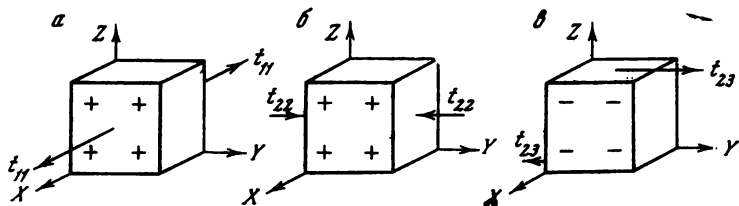
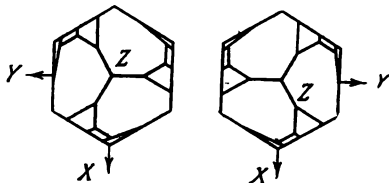


Рис. 57. Прямой пьезоэлектрический эффект в кварце

а — продольный пьезоэффект;
 б — поперечный пьезоэффект.
 в — пьезоэффект, вызываемый деформацией сдвига



X, утолщает пластинку на 21 Å (IV.24). С другой стороны при прямом пьезоэффекте на такой же пластинке напряжение $1 \text{ Кг} \cdot \text{см}^{-2}$, действующее в направлении оси X, создает разность потенциалов в направлении этой оси, равную примерно 60 В.

Константы жесткости C и податливости S кварца, измеренные в адиабатических и изотермических условиях, практически одинаковы. Их значения при комнатной температуре и постоянной напряженности поля в единицах CGSE имеют порядок $10^{-12} - 10^{-13}$ (для S) и $10^{11} - 10^{12}$ (для C).

Оптически (и электрически) кварц представляет собой одноосный кристалл, имеющий две диэлектрические проницаемости $\epsilon_1 = \epsilon_2$ и ϵ_3 ; при постоянных механических напряжениях они равны $\epsilon_1^t = 4,58$ и $\epsilon_3^t = 4,70$.

Будучи линейным пьезоэлектриком, кварц имеет малый коэффициент электромеханической связи — около 10%

при использовании пластинок среза и возбуждении продольных колебаний. При некоторых сдвиговых колебаниях обычного и повернутого Y-среза у пластинок наблюдается K несколько большего значения (14%).

Широкое применение кварца в различных устройствах (в том числе — в пьезоэлектрических) объясняется его ценными качествами. Так, твердость кварца, по Моосу, равна 7, он водонерастворим, устойчив к действию ряда кислот, плавится при 1700° , обладает малым тепловым расширением ($\alpha_1 = 8 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_2 = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ \text{C}^{-1}$); удельный вес — 2,65. Кварц — хороший изолятор: его сопротивление при комнатной температуре $10^{14} - 10^{15} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Эти показатели кварц сохраняет в широком интервале температур: при охлаждении — практически неограниченно, при нагреве — до температуры, близкой к температуре превращения $+573^\circ$. Подобная стабильность сильно расширяет применение кварца, особенно там, где требуется большая точность измерений и большое постоянство параметров радиотехнических схем.

В качестве пьезоэлектрика кварц используется главным образом для стабилизации частот радиочастотных генераторов, в фильтрах с высокой избирательностью, в высокочастотных электромеханических преобразователях для возбуждения и приема механических колебаний в газах, жидкостях и твердых телах, а также в пьезометрии.

Отличительной особенностью пьезокварцевых элементов (резонаторов) является их чрезвычайно высокая добротность Q (число, показывающее, во сколько раз амплитуда установившихся вынужденных колебаний при резонансе превышает амплитуду вынужденных колебаний вдали от резонанса). Для кварцевых резонаторов эта величина достигает $10^6 - 10^8$, что обеспечивает благоприятные условия их работы только на своей резонансной частоте, которая и генерируется.

Стабильность частоты кварцевого генератора оценивается отношением $\Delta f/f$ (где Δf — отклонение частоты от ее номинального значения), равным обычно $10^{-3} - 10^{-6} \%$. В некоторых специальных устройствах, например в эталонах времени — кварцевых часах (находящихся в специальных условиях по температуре, влажности, сейсмичности), достигается относительная погрешность 10^{-10} за сутки, что соответствует «уходу» таких часов на 1 сек. за 70 лет. Стабильность хода современных электронных часов широ-

кого потребления (включая ручные) также поддерживается с помощью кварцевого резонатора. Диапазон частот кварцевых генераторов — от нескольких кГц до десятков и даже сотен МГц.

Пьезокварцевый элемент (в виде резонатора) как колебательный контур может быть использован и в качестве полосового электрического фильтра, предназначенного для пропускания частот, близких к собственной частоте колебаний этого контура. Высокая добротность и избирательность кварца позволяют строить кварцевые фильтры с узкой полосой пропускания в области частот от единиц до сотен кГц. Кварцевые фильтры применяются в системах многоканального телефонирования и телеграфирования для разделения сигналов по каналам, а также в радиоприемных устройствах для повышения избирательности. В последние годы наряду с кварцевыми фильтрами в радиотехнике и телефонии начали применяться фильтры, использующие в качестве пьезоэлементов другие кристаллы и пьезокерамику.

Высокая стабильность кварцевых генераторов во многом зависит от того, насколько сильно меняется частота кварцевого резонатора в зависимости от температуры. Исследования теплового расширения кварца показывают, что из него могут быть вырезаны пластинки, у которых изменение частоты с изменением температуры (характеризуемое температурным коэффициентом частоты ТКЧ) в широком интервале температур мало или даже равно нулю (срезы с нулевым ТКЧ).

До недавнего времени в технике использовался только природный кварц, сейчас в ряде стран, в том числе в СССР, организовано выращивание кварца в заводских условиях. Кристаллы «искусственного» кварца по своим качествам не уступают природным.

Из линейных пьезоэлектриков, помимо кварца, в различных устройствах применяются кристаллы калия виннокислого ($K_2C_4H_4O_6 \cdot 1/2 H_2O$), этилендиаминтарtrate ($C_6H_{14}N_2O_8$), сульфата лития ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$), турмалина и дигидрофосфата аммония ($NH_4H_2PO_4$)*. Все эти кристаллы (кроме последнего) обладают и пироэлектрическими свойствами.

* Кристаллы $NH_4H_2PO_4$ при комнатной температуре являются линейными пьезоэлектриками.

Особенность пьезосвойств пироэлектриков состоит в том, что они испытывают электрическую поляризацию при всестороннем (гидростатическом) сжатии (растяжении). Из пироэлектриков поэтому часто делают элементы для устройств, регистрирующих гидростатическое сжатие. В частности, для этого используются пластинки турмалина (см. рис. 7, а), вырезанные перпендикулярно оси 3 (оси Z). Вычислить пьезоэффект при гидростатическом сжатии можно, используя обычные тензоры пьезоэффекта (см. табл. 5). Для этого в тензоре полагается $t_1 = t_2 = t_3 = p$ (где p — гидростатическое сжатие), в то время как для гидростатического сжатия $t_4 = t_5 = t_6 = 0$. Это приводит (например, в случае турмалина) к выражению для поляризации

$$P_3 = (d_{33} + 2d_{31}) p = d_{\text{гидро}} p, \quad (\text{IV.27})$$

из которого пьезомодуль при гидростатическом сжатии записывается в виде

$$d_{\text{гидро}} = d_{33} + 2d_{31}. \quad (\text{IV.28})$$

Для кристаллов, принадлежащих к классу 2 (сульфат лития и др.) в соответствии с табл. 5, $d_{\text{гидро}}$ определяется соотношением

$$d_{\text{гидро}} = d_{22} + d_{21} + d_{23} \quad (\text{IV.29})$$

(для случая, когда ось 2 принята за ось Y) и соотношением

$$d_{\text{гидро}} = d_{33} + d_{31} + d_{32} \quad (\text{IV.30})$$

(для случая, когда ось 2 принята за ось Z).

Абсолютное значение $d_{\text{гидро}}$ составляет (в электростатических единицах) для турмалина $7,56 \cdot 10^{-8}$, для виннокислого калия — $4,1 \cdot 10^{-8}$, для сульфата лития — $38,9 \cdot 10^{-8}$.

Кристаллы двух кубических классов 23 и $\bar{4}3m$ обладают только сдвиговыми пьезокоэффициентами. Более или менее изучен пьезоэффект в хлорате натрия (NaClO_3), имеющем класс 23, и сфалерите (кубической модификации ZnS), принадлежащем к классу $\bar{4}3m$. Пьезомодуль d_{14} для первого из этих кристаллов составляет $6,1 \cdot 10^{-8}$, а для второго — $9,7 \cdot 10^{-8}$ эд.-ст. ед.

Сегнетоэлектрики. Все сегнетоэлектрики, по крайней мере в полярных сегнетоэлектрических модификациях, обладают пьезоэлектрическими свойствами. При макро-

скопическом рассмотрении разбитого на домены кристалла как целого могут встретиться два случая: наличие и отсутствие пьезосвойств. Все зависит от того, обладал ли данный кристалл пьезоэлектрическими свойствами в параэлектрической модификации, до фазового перехода (т. е. имел ли кристалл в этой модификации центр симметрии). Если кристалл не имел центра симметрии, т. е. был пьезоэлектриком до фазового перехода, то в соответствии с принципом о возвращении кристалла после разделения на домены в прежнюю группу симметрии (гл. II) он будет обладать пьезоэлектрическими свойствами и после фазового перехода, после разбиения на домены, в полидоменном состоянии. Типичными примерами такого типа фазовых переходов являются переходы с возникновением спонтанной поляризации в дигидрофосфате калия (KDP) и сегнетовой соли. Для кристаллов, являющихся центросимметричными в параэлектрической фазе, характерны центросимметричная конфигурация доменов и отсутствие пьезоэффекта. Такого вида фазовые переходы имеют место, например, в титанате бария и триглицинсульфате (TGS).

Вообще наличие доменов в сегнетоэлектриках налагает ряд специфических особенностей на их пьезоэлектрические свойства. Так, обратный пьезоэффект в сегнетоэлектриках связан не только с обычной деформацией (или возникновением напряжений), но и с переориентацией доменов. В свою очередь в некоторых кристаллах прямой пьезоэффект сопровождается переориентацией доменов.

Как правило, пьезоэлектрические свойства в сегнетоэлектриках выражены более сильно, чем в линейных пьезоэлектриках. Это особенно проявляется в области фазового перехода. Аномалии пьезосвойств сегнетоэлектриков в области фазового перехода — их вторая особенность по сравнению со свойствами линейных диэлектриков.

Как уже отмечалось выше, с возникновением спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках связаны аномалии ряда их свойств в области фазового перехода: упругих, диэлектрических, оптических и пр. Этого нельзя сказать, однако, с такой же определенностью о пьезоэлектрических свойствах. Все здесь зависит от того, каким пьезокоэффициентом характеризуются его пьезосвойства в области фазового перехода: d и e или g и h . Пьезокоэффициенты d и e в области перехода меняются очень сильно, в то время как коэффициенты g и h сохраняются относительно по-

стоянными *. Причину такого различия в поведении этих пар коэффициентов легко понять из условий их определения: при определении коэффициентов g и h электрическая сторона обуславливается механической (и наоборот) без влияния побочных явлений. В то же самое время при определении коэффициентов d и e постоянство E требует при изменении диэлектрической проницаемости кристалла (что наиболее характерно при сегнетоэлектрическом фазовом переходе) изменения заряда на его обкладках, не связанного с пьезоэффектом как таковым.

Различие в поведении пьезокоэффициентов особенно заметно при рассмотрении спонтанного пьезоэлектрического эффекта, т. е. пьезоэффекта, связанного со спонтанной поляризацией. При определении пьезокоэффициентов d и e в этом случае величина разности потенциалов зависит не только от величины спонтанной поляризации, но и от величины диэлектрической проницаемости. Здесь сопоставление величины спонтанной деформации (или спонтанного напряжения) с величиной напряженности поля не отражает непосредственной связи этих величин с величиной спонтанной поляризации. Если же оценивать спонтанный пьезоэффект через пьезокоэффициенты g и h , то величина спонтанных r или t будет непосредственно связана с величиной заряда на обкладках образца, т. е. с P (или D)**.

* В сегнетоэлектриках, обладающих пьезоэффектом в параэлектрической и сегнетоэлектрической модификациях, коэффициенты g и h примерно одинаковы в обеих областях. В centrosимметричных (в параэлектрической модификации) сегнетоэлектриках эти коэффициенты скачком приобретают определенное значение и мало меняются даже вблизи температуры превращения.

** Для образцов, покрытых закороченными электродами, возникновение спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ в образце эквивалентно получению образцом индукции, определяемой соотношением $D = 4\pi P_{\text{сп}}$. В связи с этим уравнения шестое и восьмое в (IV. 14), будучи используемы для описания спонтанного пьезоэлектрического эффекта, могут быть записаны в виде $t_j = -h_{nj}P_{\text{сп}}$, $r_i = g_{ni}P_{\text{сп}}$. (IV.34)

Для образцов, покрытых разомкнутыми электродами, и для хорошо изолированных образцов, если они обладают высоким сопротивлением, справедливо условие $D = 0$, и тогда заряды спонтанной поляризации создают внутри образца поле $E^{(i)}$ определяемое из выражения

$$E^{(i)} = \frac{E}{\epsilon},$$

К настоящему времени с исчерпывающей полнотой изучены пьезосвойства ряда кристаллов сегнетоэлектриков, хотя применения ограничиваются небольшим их числом. Ниже будут рассмотрены пьезосвойства некоторых наиболее типичных представителей сегнетоэлектриков, представляющих разные классы соединений.

Возникновение спонтанной поляризации при 120° в BaTiO_3 сопровождается его спонтанной электрострикционной деформацией*, Спонтанная поляризация, возникнув скачком (до величины примерно 18 мК/см^2), делает кристалл пьезоэлектриком. Уже в пьезоэлектрическом состоянии при дальнейшем охлаждении имеют место дополнительные прирост $P_{\text{сп}}$ и деформация решетки. Связь между двумя последними величинами является линейной (пропорциональной), что позволяет назвать происходящий процесс спонтанным пьезоэлектрическим эффектом.

В соответствии с наличием центра симметрии в параэлектрической модификации разбитый на домены кристалл в тетрагональной (сегнетоэлектрической) модификации не обладает пьезоэффектом (при условии, конечно, что он не является униполярным). Для исследования (и использования) пьезоэффекта кристалл необходимо монодоменизировать. Полная или частичная монодоменизация достигается путем приложения к кристаллу постоянного электрического поля. Кристалл остается заполяризованным и после снятия поля**. Заметим, кстати, что во всех сегнетоэлектрических модификациях BaTiO_3 доменная структура является центросимметричной, и для обнаружения пьезо-

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, а E связано с $P_{\text{сп}}$ соотношениями

$$0 = E + 4\pi P_{\text{сп}}, \quad E = -4\pi P_{\text{сп}}. \quad (\text{IV.32})$$

В этом случае при фазовом переходе будут удовлетворяться соотношения (IV.14)

$$r_i = d_{mj} E_m^{(i)}, \quad t_j = -\epsilon_{mj} E_m^{(i)}. \quad (\text{IV.33})$$

В реальных условиях (за счет проводимости кристалла и наличия окружающих зарядов) чаще всего осуществляются условия, описываемые уравнениями (IV.31).

* В кубическом центросимметричном кристалле возникновение $P_{\text{сп}}$ вызывает электрострикцию.

Сохранение направления поляризации доменов после снятия поля связано, по-видимому, со сложным процессом взаимодействия дефектов, примесей и доменных границ друг с другом и с полем спонтанной поляризации.

эффекта требуется поляризация. Учитывая отмеченное выше, говоря о пьезоэффекте в BaTiO_3 , мы будем иметь в виду пьезоэффект на монокристалле, причем пьезоэффект, не связанный с переориентацией доменов (эффект в сравнительно слабых полях).

В соответствии с симметрией тетрагонального BaTiO_3 (группа $4mm$) его пьезосвойства описываются таблицей пьезомодулей (см. табл. 5)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.34})$$

В табл. 6 приведены абсолютные значения пьезокоэффициентов (и диэлектрических проницаемостей) для тетрагональной модификации BaTiO_3 . Следует при этом заметить, что значения этих коэффициентов (как и ϵ) от кристалла к кристаллу несколько изменяются. Из таблицы видно, что по величине пьезомодуля d титанат бария превосходит на меньше чем на порядок лучшие линейные пьезоэлектрики. В соответствии со сказанным выше пьезокоэффициенты g и h практически не зависят от температуры, а пьезокоэффициенты d и e в параэлектрической области, при приближении к T_k , сильно возрастают, однако все пьезокоэффициенты выше точки Кюри обращаются в нуль.

Таблица 6

Диэлектрические и пьезоэлектрические коэффициенты монокристалла BaTiO_3 в тетрагональной модификации ($T = 25^\circ \text{C}$)

ϵ	$d \cdot 10^6$ эл.-ст. ед.	$g \cdot 10^6$ эл.-ст. ед.
$\epsilon_{11}^t = 2920$	$d_{15} = 11,76$	$g_{15} = 5,07$
$\epsilon_{11}^r = 1970$	$d_{31} = -1,04$	$g_{31} = -7,67$
$\epsilon_{33}^t = 168$	$d_{33} = 2,57$	$g_{33} = 19,17$
$\epsilon_{33}^r = 110$		

Большое различие в величинах ϵ^t и ϵ^r свидетельствует о высоком коэффициенте электромеханической связи K кристалла BaTiO_3 , который для отдельных мод колебаний достигает 67%.

Титанат бария и некоторые другие кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики широко используются в промышленности как пьезоэлектрики не в виде монокристаллов, а в виде пьезокерамики. Пьезокерамика представляет собой совокупность кристалликов малых размеров. Под действием внешнего электрического поля домены таких монокристаллов устанавливаются (ориентируются) в некотором преимущественном направлении и образуют пьезоэлектрическую текстуру (гл. VI).

Дигидрофосфат калия (KDP) в параэлектрической модификации (выше -150°) принадлежит к тетрагонально-скеленоэдрическому классу симметрии $\bar{4}2m$ и обладает пьезоэлектрическими свойствами. Матрица пьезомодулей этого класса в соответствии с табл. 5 и установкой кристалла имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.35})$$

Из (IV.35) видно, что KDP не обладает продольным и поперечным пьезоэффектом, а только пьезоэффектом при сдвиговой деформации. Для изучения этого эффекта обычно изготавливаются образцы так называемых 45° -срезов. Экспериментальное значение пьезокоэффициента g_{36} для KDP составляет $5,0 \cdot 10^{-7}$ эд.-ст. ед.

Возникновение спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ при -150° в KDP сопровождается спонтанным сдвигом r_6 , который связан с поляризацией (IV.34):

$$r_6 = g_{36} P_{\text{сп}}. \quad (\text{IV.36})$$

Весь этот процесс можно трактовать как спонтанный пьезоэлектрический эффект. Сопоставление величин r_6 и $P_{\text{сп}}$ дает значение коэффициента g_{36} , равное $5,5 \cdot 10^{-7}$ эд.-ст. ед., в хорошем согласии с экспериментальным значением в параэлектрической области. Следует при этом подчеркнуть, что во всем сегнетоэлектрическом интервале (включая окрестность точки Кюри) сохраняется пропорциональность между $P_{\text{сп}}$ и r_6 при практически неизменном коэффициенте пропорциональности g_{36} . То обстоятельство, что g_{36} не испытывает аномалий при переходе через точку Кюри, указывает на то, что этот коэффициент является истинной характеристикой кристалла, не связанной с ано-

малиями его диэлектрических свойств. Этого, однако, нельзя сказать о пьезомодуле d_{36} , который возрастает при приближении к точке Кюри по закону Кюри—Вейсса. Значение пьезомодуля d_{14} при комнатной температуре составляет $4 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед.; диэлектрические проницаемости $\epsilon_{11} = 4,6$, $\epsilon_{33} = 21,8$.

Возникновение спонтанной поляризации в направлении оси c кристалла понижает его симметрию $\bar{4}2m \rightarrow mm2$.

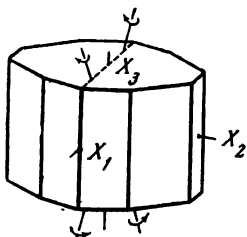


Рис. 58. Кристалл сегнетовой соли и выбор кристаллофизической системы координат

Эту симметрию ромбического кристалла имеет монодоменезированный кристалл или его домены. Пьезосвойства кристалла в ромбической модификации (класс $mm2$) описываются табл. 5

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.37})$$

Значение пьезокэффициента g_{33} в сегнетоэлектрической области, оцененное по электрострикционной деформации, составляет $8 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Этот коэффициент, естественно, также не должен иметь аномалий при приближении к точке Кюри.

Сегнетова соль в параэлектрической модификации (выше $+24^\circ$ и ниже -18°) принадлежит к ромботетраэдрическому классу 222 ромбической системы. Будучи в этой модификации нецентросимметричной, сегнетова соль обладает пьезоэлектрическими свойствами, и матрица пьезомодулей этого кристалла имеет три независимых коэффициента (см. табл. 5 и установку кристалла на рис. 58) и только «сдвиговый» пьезоэффект

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.38})$$

Возникновение спонтанной поляризации по оси x в этом кристалле также сопровождается спонтанным пьезоэффектом (IV.31)

$$r_{11} = g_{14}P_1. \quad (\text{IV.39})$$

Оцененное по экспериментальным данным для r_4 и $P_{\text{сп}}$ значение коэффициента g_{14} составляет около $3-4 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед. в широком интервале температур, включающем обе точки Кюри.

Наличие спонтанной поляризации в интервале температур $(-18) - (+24^\circ)$ делает кристалл (точнее, домен) моноклинным с симметрией 2. В этой же самой системе координат матрица пьезомодулей монодоменного кристалла сегнетовой соли теперь уже будет иметь форму

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.40})$$

Аналогичный вид имеют матрицы и других пьезокоэффициентов.

В экспериментальной зависимости пьезомодуля d_{11} от температуры имеется аномалия вблизи температуры перехода, которая может найти то же объяснение, что и прежде. В середине сегнетоэлектрического интервала температур в заполяризованном образце при комнатной температуре d_{11} оценивается равным $(1-1,5) \cdot 10^{-6}$ эл.-ст. ед. Аналогичные измерения дают $d_{12} = 3,8 \cdot 10^{-7}$, а $d_{13} = -3,78 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед.

Наиболее полно исследованы пьезоэлектрические модули d_{14} , d_{25} и d_{36} , особенно первый из них. Экспериментально доказано, что на пьезокоэффициенты g_{14} и h_{14} сегнетовой соли изменения температуры (включая обе точки Кюри) и напряженности поля практически не влияют, тогда как коэффициенты d_{14} и e_{14} изменяются. Это еще раз свидетельствует об «истинности» коэффициентов g_{14} и h_{14} . Сводные данные о пьезоэлектрических и диэлектрических свойствах сегнетовой соли приведены в табл. 7. Как видно из таблицы, сегнетова соль обладает весьма высокими пьезоэлектрическими свойствами, особенно если их характеризовать коэффициентами d и g . Большое различие в величинах ϵ' и ϵ'' кристалла обеспечивает для некоторых мод колебаний элементов сегнетовой соли коэффициент электрической связи, превышающий 50%.

Таблица 7

Значения пьезоэлектрических коэффициентов и диэлектрических проницаемостей кристаллов сегнетовой соли при комнатной температуре (система CGSE)

$d \cdot 10^8; g \cdot 10^8$	$e \cdot 10^{-4}; h \cdot 10^{-4}$	ϵ
$d_{14} = 1150$	$e_{14} = 140$	$\epsilon_{11}^t = 480$
$d_{25} = -160$	$e_{25} = -5$	$\epsilon_{22}^t = 12$
$d_{36} = 35$	$e_{36} = 3,5$	$\epsilon_{33}^t = 10$
$g_{14} = 31$	$h_{14} = 7,58$	$\epsilon_{11}^r = 220$
$g_{25} = -170$	$h_{25} = -5,8$	$\epsilon_{22}^r = 11$
$g_{36} = 44$	$h_{36} = 4,8$	$\epsilon_{33}^r = 9,8$

Как уже неоднократно отмечалось, разбитый на домены кристалл сегнетовой соли обладает пьезоэлектрическими свойствами. Это обуславливает его переполяризацию под действием механических напряжений (или деформаций). Перестройка доменной структуры при циклическом изменении величины и знака механических напряжений приводит к своеобразной зависимости поляризации (выражающейся через соотношение площадей компонент доменов противоположной ориентации) от механических напряжений, имеющей вид петли гистерезиса (рис. 59).

Особенность пьезоэффекта в ТГС состоит в том, что (как и в BaTiO_3) он имеет место только в сегнетоэлектрической модификации. Однако в точке Кюри $P_{\text{сп}}$ в этом кристалле возникает не скачком, а растет постепенно с понижением температуры ($T_K = 49^\circ$). Ниже T_K ТГС принадлежит к классу 2 и имеет (в соответствии с табл. 5) восемь независимых пьезокоэффициентов. В установке кристалла, приведенной на рис. 60, значения некоторых коэффициентов g , практически не зависящих от температуры, для ТГС составляют (в эл.-ст. ед.)

$$g_{22} = -25,2 \cdot 10^{-8},$$

$$g_{21} = -59,2 \cdot 10^{-8},$$

$$g_{23} = 15,2 \cdot 10^{-8}.$$

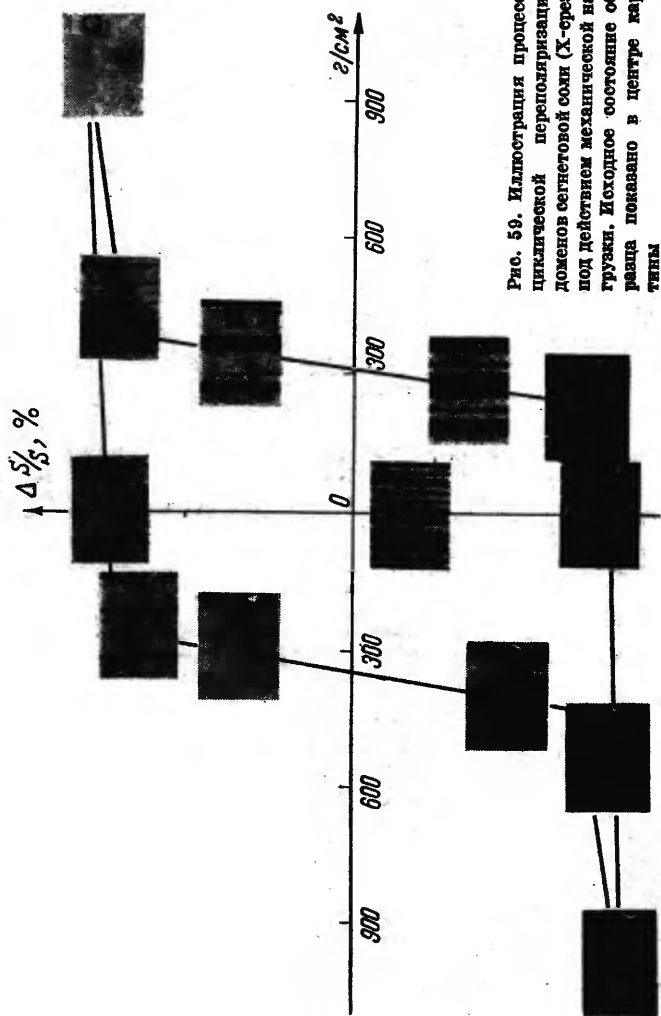


Рис. 59. Иллюстрация процесса циклической перколяции доменов сегнетовой соли (X-срезы) под действием механической нагрузки. Исходное состояние образца показано в центре картины

Коэффициенты d при комнатной температуре равны

$$d_{22} = -83,8 \cdot 10^{-8},$$

$$d_{21} = -44,2 \cdot 10^{-8},$$

$$d_{23} = 136,7 \cdot 10^{-8}.$$

Диэлектрические проницаемости ТГС в слабых полях при комнатной температуре составляют

$$\epsilon_{11} = 8,7 \quad \epsilon_{22} = 25, \quad \epsilon_{33} = 4,7, \quad \epsilon_{13} = 0,5.$$

Приведенные выше данные о пьезосвойствах ТГС относятся к монодоменизированному образцу. Следует,

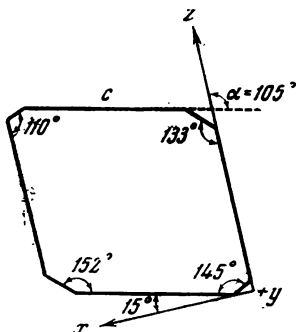


Рис. 60. Выбор кристаллографической системы координат в триглицинсульфате

однако, заметить, что, как правило, кристаллы ТГС обладают униполярностью, т. е. имеют несколько нескомпенсированную доменную структуру (без принудительной поляризации) и обладают (хотя и незначительным) пьезоэффектом.

Антисегнетоэлектрики в принципе также могут обладать пьезоэлектрическими свойствами. Их нельзя поляризовать в электрическом поле, и поэтому только те антисегнетоэлектрики будут обладать пьезоэффектом, которые до перехода в антисегнетоэлектрическую модификацию не имели центра симметрии (обладали пьезоэффектом). Таков, например, дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Этот кристалл обладает пьезосвойствами при комнатной температуре (в параэлектрической модификации) в соответствии с его симметрией и обладает пьезосвойствами, будучи антисегнетоэлектриком (ниже -123°), после разбиения на домены и возвращения к исходной симметрии. При комнатной температуре АДР имеет (в эл.-ст. ед.): $d_{33} = 148 \cdot 10^{-8}$, $g_{33} = 118 \cdot 10^{-8}$, $\epsilon_{33} = 14,0$.

Кристаллы ADP находят достаточно широкое применение в гидроакустических устройствах, в пьезометрии и пр.

Перовскитовые centrosимметричные антисегнетоэлектрики пьезоэффектом обладать не должны. То обстоятельство, что сообщалось о пьезоэффекте в $PbZrO_3$ (хотя и не с большой достоверностью), должно свидетельствовать о нецентросимметричности этого кристалла в параэлектрической кубической модификации. Так, например, кубическое кислородно-октаэдрические антисегнетоэлектрики, принадлежащие к классам $\bar{4}3m$ и 23 , должны обладать пьезосвойствами.

Пьезоэлектрики в акустоэлектронике. Помимо отмечавшихся выше применений пьезоэлектриков в радиотехнике, гидро- и электроакустике, пьезометрии и пр., они в последнее время нашли важное применение в акустоэлектронике. Так принято теперь называть тот раздел электроники, который связан с изучением и использованием на практике взаимодействий электронных потоков в твердом теле с решеткой кристалла. Речь идет прежде всего об усилении упругих волн с помощью пьезоэлектриков-полупроводников CdS , $CdSe$, $InSb$, $GaAs$. Это усиление обусловлено черенковским излучением объемного заряда, создаваемого самой упругой волной: объемный заряд, дрейфующий в направлении волны со сверхзвуковой скоростью, излучает фононы. В принципе усиление упругих волн может осуществляться и на полупроводниках (например, Ge), не обладающих пьезоэффектом. В пьезоэлектриках-полупроводниках, однако, взаимодействие акустической волны с дрейфующим потоком носителей осуществляется наиболее эффективно, так как проходящая по кристаллу волна за счет пьезоэффекта сопровождается электрическим полем.

Схема устройства, используемого в опытах по усилению ультразвука, показана на рис. 61. Волна от кварцевого излучателя, пройдя через звукопровод из плавленного кварца, попадает на пьезополупроводниковый кристалл; к которому прикладывается постоянное электрическое поле. Усиленный сигнал регистрируется с помощью кварцевого приемника. Обычно ориентация кристалла выбирается так, чтобы поперечная упругая волна сопровождалась продольным электрическим полем. Устройства на кристаллах CdS обеспечивают усиление в десятки децибел

на частотах десятки мегагерц. Эти кристаллы наиболее подходящи для устройств усиления ультразвука, так как они обладают пьезоэффектом, примерно на порядок более высоким, чем кварц, и светочувствительны, что позволяет менять концентрацию носителей в широких пределах (10^5 — 10^6 раз).

Взаимодействия электронных потоков с решеткой кристалла приводят и к ряду других явлений. В частности, упругая волна, проходя по полупроводнику, передает часть своего импульса электронам в результате чего на

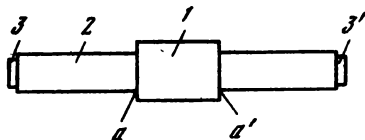


Рис. 61. Схема устройства для усиления ультразвука с помощью пьезоэлектриков-полупроводников

1 — пьезоэлектрик-полупроводник (a, a' — электроды для подачи дрейфового поля); 2 — звукопровод; 3 — кварцевый налучатель; 3' — кварцевый присоединик

концах разомкнутого полупроводника возникает разность потенциалов. При замыкании цепи в ней идет акустоэлектрический ток. Явление носит название акустоэлектрического эффекта. Помимо усиления упругих волн, в пьезополупроводниках возможна и генерация спонтанных колебаний — акустического шума в условиях, когда скорость дрейфа носителей превышает фазовую скорость соответствующей волны. Усиление и генерация звуковых волн возможны с помощью потоков заряженных частиц, пролетающих над поверхностью или в щели пьезоэлектрика. Различные акустоэлектрические устройства постепенно находят важные практические применения.

Электрострикция

Уравнение электрострикции. Деформация диэлектрика, пропорциональная квадрату приложенного поля E , называется электрострикцией

$$r = RE^2. \quad (IV.41)$$

С учетом того, что для «механической» стороны можно использовать напряжения σ , а для «электрической» — по-

ляризацию P^* , записываются еще три уравнения электрострикции:

$$r = QP^2, \quad t = GP^2, \quad t = HE^2. \quad (\text{IV.42})$$

Величины R , Q , G и H называются электрострикционными коэффициентами и являются тензорами четвертого ранга. Ограничиваясь скалярным вариантом уравнений (IV.41) и (IV.42), используя связь между величинами r и t , а также P и E (с. 105—107), можно получить соотношения между коэффициентами R , Q , G и H . Приведем некоторые из них:

$$Q = S^P \cdot G \quad (\text{IV.43})$$

$$G = C^P \cdot Q$$

$$R = (1/4 \pi)^2 \cdot \epsilon^2 \cdot Q$$

$$H = (1/4 \pi)^2 \cdot \epsilon^2 \cdot G$$

Электрострикцию не следует смешивать с обратным пьезоэффектом. Последний, как отмечалось в предыдущих параграфах этой главы, также является результатом приложения внешнего поля, но является эффектом линейным (деформация прямо пропорциональна полю), а электрострикция является эффектом квадратичным. Это означает, в частности, что знак электрострикции (т. е. расширяется или сжимается кристалл под полем) от направления поля не зависит, в то время как в пьезоэффекте изменение направления поля на противоположные меняет знак деформации. В переменном поле в результате электрострикции кристалл колеблется с частотой, удвоенной по сравнению с частотой поля, а в результате пьезоэффекта частота поля и деформации совпадают. Электрострикция обусловлена смещением зарядов под действием поля и имеет место для всех диэлектриков вне зависимости от их симметрии. Пьезоэффект же имеет место только в случае нецентросимметричных кристаллов. Количественно электрострикционная деформация, обусловленная квадратичным эффектом, меньше, чем пьезоэлектрическая. Следует заметить, наконец, что в некоторых пьезоэлектрических кристаллах поле, приложенное в определенных направлениях, не приводит к пьезоэлектрической деформации

* В электрострикции, как и в обратном пьезоэффекте, под P понимается величина $\sigma_0 = P = D/4\pi$.

(см. табл. 5), и в этом случае в пьезоэлектрике будет иметь место только электрострикционная деформация. В центросимметричных кристаллах электрострикция выступает «в чистом виде» и пьезоэффектом не маскируется.

Каждый центросимметричный диэлектрический кристалл можно превратить в пьезоэлектрик приложением внешнего поля. Величина пьезокоэффициента, характеризующего такой искусственный пьезоэлектрик, будет пропорциональна полю и может быть найдена, если использовать одно из уравнений (IV.42), например, первое *:

$$\partial r / \partial P = 2Q \cdot P. \quad (IV.44)$$

Сравнивая последнее выражение с восьмым уравнением из (IV.12), имеем

$$g = 2QP, \quad (IV.45)$$

что позволяет трактовать для этого случая уравнение электрострикции (IV.42) как уравнение обратного пьезоэффекта

$$r = gP. \quad (IV.46)$$

Заполяризованный центросимметричный пьезоэлектрик обладает и прямым пьезоэффектом. В поле E этот эффект описывается уравнением

$$E = -gt, \quad (IV.47)$$

в котором g — пьезокоэффициент, определенный соотношением (IV.45). Пьезоэффект такого пьезоэлектрика могут, конечно, описать и другие [а не только (IV.46) и (IV.47)] уравнения прямого и обратного пьезоэффектов.

В тензоре четвертого ранга, описывающем электрострикцию в самом общем случае, может содержаться 81 независимый коэффициент. Учет симметрии среды приводит к сокращению числа независимых коэффициентов; некоторые коэффициенты к тому же оказываются при этом учете равными нулю. В кристаллофизике чаще используется не общая тензорная форма тензора электрострикции, а упрощенная матричная, использующая один индекс для напряжений и деформаций (от 1 до 6), один индекс

* Принято, что центросимметричному кристаллу задан большой индуцирующий свободный заряд $\sigma_0 = P = D/4\pi$, после чего величина его меняется в небольших пределах и измеряется деформация, пропорциональная этим малым изменениям, σ_0 .

для компонент вектора поля (от 1 до 3) и два индекса для коэффициентов электрострикции (от 11 до 66). Матричная форма является более компактной, так как в ней фактически принимается симметричность тензоров t и r . Максимальное число независимых электрострикционных коэффициентов R , Q , G и H оказывается равным 36, а минимальное (для некоторых кубических кристаллов) — 3. Матрицы этих коэффициентов громоздки, и мы ограничимся приведением только двух из них, одна из которых соответствует кубическим классам $\bar{4}3m$, 432 , $m\bar{3}m$ (например, BaTiO_3 в параэлектрической модификации), а другая — всем моноклинным (сегнетова соль и ТГС в сегнетоэлектрической модификации).

Кубические классы

Класс 2, 2 || Z

$$\begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{12} & 0 & 0 & 0 \\ R_{12} & R_{11} & R_{12} & 0 & 0 & 0 \\ R_{12} & R_{12} & R_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 & 0 & R_{16} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & 0 & 0 & R_{26} \\ R_{31} & R_{32} & Q_{33} & 0 & 0 & R_{36} \\ 0 & 0 & 0 & R_{44} & R_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{54} & R_{55} & 0 \\ R_{61} & R_{62} & R_{63} & 0 & 0 & R_{66} \end{pmatrix}$$

(IV.48)

Для некоторых классов кристаллов в соответствии с различием перехода к одному индексу для r и t имеется небольшое различие в таблицах коэффициентов R и Q от G и H .

Физический смысл коэффициентов Q , R , G и H ясен из уравнений (IV.43). Так, например, коэффициент R характеризует деформацию свободного кристалла при приложении к нему электрического поля и т. д. Указанные коэффициенты связаны между собой через другие коэффициенты (диэлектрические, упругие) кристалла и характеризуют работу электрострикционных преобразователей в различных режимах.

Прежде всего необходимо отметить, что электрострикционные коэффициенты могут быть измерены непосредственно. Так, коэффициент Q определяется путем измерения деформации под действием индуцирующего поля, коэффициент H вычисляется из сопоставления механических напряжений и квадрата напряженности электрического поля и т. д. Экспериментальные условия определения

коэффициентов Q , G , R и H можно взять из уравнений (IV.41) и (IV.42). Сопоставляя режим электрострикции и обратного пьезоэффекта, можно увидеть, что условия определения коэффициента Q эквивалентны условиям определения коэффициента g . Далее, коэффициенту R соответствуют условия определения пьезомодуля d , $G - h$ и $H - e$.

Помимо прямого способа определения коэффициентов электрострикции, существуют и методы их косвенного определения. Так, например, коэффициенты Q и R можно определить путем измерения зависимости пьезокоэффициента g от приложенного поля, а коэффициент R можно измерить, изучая зависимость пьезомодуля от электрического поля, и т. д. (см. ниже).

Электрострикционные свойства кристаллов. Электрострикционные деформации кристаллов линейных диэлектриков чрезвычайно малы. Этим обусловлен тот факт, что вплоть до недавнего времени в научной литературе отсутствовали значения электрострикционных коэффициентов кристаллов.

Кристалл кварца не обладает пьезоэффектом, если к нему прикладывать поле в направлении оси Z (см. табл. 5); такое поле может вызвать только электрострикционную деформацию. Коэффициент электрострикции в этом кристалле измеряется по зависимости наведенного постоянным полем пьезоэффекта (пьезомодуля d_{33}) от величины этого поля, приложенного по оси Z . В этих опытах величина пьезомодуля при разных постоянных полях измерялась путем приложения к кристаллу слабого переменного поля. Используя для этого случая второе из уравнений в (IV.42), получим

$$d_{33} = 2R_{33}E_3. \quad (\text{IV.49})$$

Найденное из опыта по углу наклона прямой в зависимости $d_{33} = f(E_3)$ значение R_{33} составило $0,3 \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед.

Интересно отметить, что величина d_{33} при поле ~ 100 кВ·см равна $2 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., что более чем на два порядка ниже величины d_{11} кварца ($\sim 6,8 \cdot 10^{-8}$). Отсюда следует, что для получения на Z -срезе кварца пьезомодуля, равного пьезомодулю d_{11} , потребовалось бы приложить поле порядка 10^7 В/см.

Аналогичным методом были измерены и электрострикционные коэффициенты кристалла каменной соли. Най-

денные из зависимостей $d = \bar{d}(E)$, они равны (в эл.-ст. ед.):

$$\begin{aligned} R_{11} &= R_{22} = R_{33} = 2,7 \cdot 10^{-12}, \\ R_{12} &= R_{13} = R_{23} = 1,35 \cdot 10^{-12}, \\ R_{44} &= 0,9 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Из сопоставления данных для кварца и каменной соли видно, что электрострикционные явления в каменной соли выражены значительно сильнее, чем в кварце. Кристалл каменной соли в поле $100 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ обладает пьезомодулем $2 \cdot 10^{-9}$ эл.-ст. ед.

Коэффициенты электрострикции для кристаллов BaTiO_3 могут быть оценены по скачку параметров ячейки и спонтанной поляризации при температуре фазового перехода. Скачок спонтанной поляризации в этом случае составляет около $18 \text{ мк} \cdot \text{см}^{-2}$, а относительные деформации (тоже скачкообразные) по рентгеновским измерениям равны: $r_3 = 3,42 \cdot 10^{-3}$; $r_1 = 1,55 \cdot 10^{-3}$. Сопоставляя скачок P ($\equiv P_s$) и значения r_{ij} , можно из уравнений

$$\left. \begin{aligned} r_3 &= Q_{33} P_s^3 \\ r_1 &= Q_{13} P_s^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV.50})$$

оценить коэффициенты Q_{33} и Q_{13} для BaTiO_3 ; в эл.-ст. ед. они равны: $Q_{33} = 1,7 \cdot 10^{-12}$; $Q_{13} = 0,53 \cdot 10^{-12}$.

Коэффициенты Q_{33} и Q_{13} описывают спонтанный электрострикционный эффект. Значения этих коэффициентов близки к значениям, полученным для BaTiO_3 другими методами, вне сегнетоэлектрической области. Третий электрострикционный коэффициент для BaTiO_3 [см. (IV.48)], найденный из прямых измерений, $Q_{44} = 0,70 \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед.

Используя соотношение (IV.45), можно оценить величину коэффициента g_{33} для BaTiO_3 : $g_{33} = 2Q_{33}P_s = 13,0 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Эта величина согласуется с приведенным в табл. 6 экспериментальным значением.

Возникновение спонтанной поляризации в KN_2PO_4 сопровождается спонтанным сдвигом r_6 . Выше уже приводилась оценка связанного с этим спонтанного пьезоэффекта. Любопытно, однако, что в направлении оси Z возникновение $P_{\text{сп}}$ сопровождается спонтанной электрострикцией. Это легко понять, если посмотреть матрицу пьезоэффекта в табл. 5 для класса $\bar{4}2m$ (модуль $d_{33} = 0$).

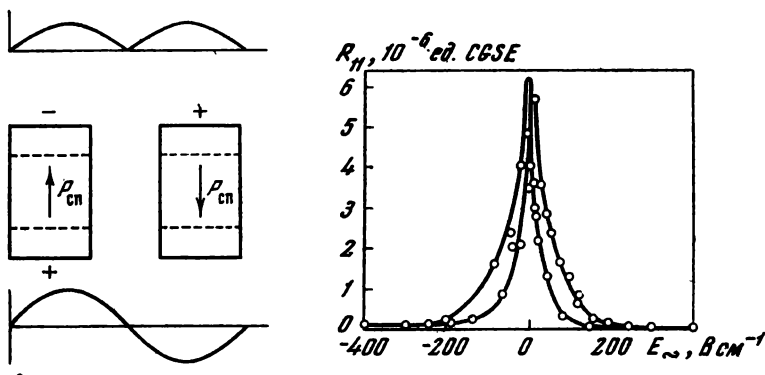


Рис. 62. Схематическое изображение деформации сегнетоэлектрика в переменном электрическом поле

Внизу — изменение электрического поля; сверху — деформация. Пунктиром показано недеформированное состояние образца

Рис. 63. Электрострикционный коэффициент R_{11} сегнетовой соли в зависимости от величины поляризующего поля ($E \sim 140$ В.см $^{-1}$, $T = 12^\circ$ С)

По непосредственной деформации кристалла вдоль оси Z за счет возникшей P_{cp} коэффициент $Q_{33} = 4,3 \cdot 10^{-12}$ эл.-ст.ед.

Значения коэффициентов электрострикции относятся к монокристаллам $BaTiO_3$ и KH_2PO_4 . Наличие доменов при условии их переориентации под действием переменных полей, измеряющих электрострикцию, приводит к резкому увеличению электрострикционных коэффициентов. В этом случае доменный вклад в электрострикцию, по существу, определяется обратным пьезоэффектом за счет двукратной (за период поля) переориентации доменов (рис. 62). Заметим при этом, что в реальных условиях при практических применениях электрострикционные колебания (смещения) возбуждаются приложением переменного поля E к кристаллу. Такой режим характеризуется коэффициентом электрострикции и сопровождается переориентацией доменов. Приложение к кристаллу постоянного (поляризующего) поля наряду с переменным приводит к «выключению» доменного механизма и уменьшению электрострикции (см. ниже).

Найденные из прямых измерений теплового расширения электрострикционные коэффициенты Q для сегнетовой

соли равны (в эл.-ст. ед.)

$$Q_{11} = 86,5 \cdot 10^{-12}, \quad Q_{12} = 17,3 \cdot 10^{-12},$$

$$Q_{13} = -24,3 \cdot 10^{-12}.$$

Значения, полученные другими методами, хорошо согласуются друг с другом.

На рис. 63 приведена зависимость электрострикционного коэффициента R_{11} (сегнетоэлектрический срез) кристалла сегнетовой соли от приложенного постоянного электрического поля. Из рисунка четко виден процесс «выключения» электрострикции, обусловленной переориентацией доменов (обратный пьезоэффект на удвоенной частоте), по мере увеличения внешнего поля. Этот процесс «выключения» приводит к резкому снижению коэффициента R_{11} (R_{11} равен $6,15 \cdot 10^{-6}$ при поле, равном нулю, и $0,07 \cdot 10^{-6}$ при поле 400 В/см). Последнее значение весьма близко к значению R_{11} выше верхней точки Кюри ($\sim 0,1 \cdot 10^{-6}$ эл.-ст. ед.).

КРИСТАЛЛ УПРАВЛЯЕТ ПУЧКОМ ЛАЗЕРА

(электрооптический эффект и электрогирация)

Различные физические явления оказываются часто очень тесно связанными. Выше мы уже видели, как электрическая поляризация связана с тепловыми и механическими воздействиями (пироэффект и пьезоэффект). Электрическая поляризация обуславливает многие оптические свойства кристаллов, а ее изменения (под действием внешнего или спонтанного поля) приводят к изменению их оптических характеристик. Явления, обусловленные связью электрических и оптических свойств, носят название электрооптических. В некоторых кристаллах эта связь выражена довольно сильно, что позволяет использовать их электрооптические свойства на практике. Такое применение стало особенно широким в последнее время в связи с развитием квантовой электроники: электрооптические кристаллы применяются для управления пучками мощных когерентных источников света (квантовых генераторов) — лазеров.

Наряду с электрооптическими явлениями, под которыми по-прежнему главным образом понимаются линейный и квадратичный электрооптические эффекты, недавно обнаружены и начали исследоваться явления, связанные с изменением оптической активности кристаллов под действием электрического поля (электрогирация). Краткое изложение основ электрооптических и электрогирационных явлений приводится ниже.

Электрооптические явления

С точки зрения оптических свойств кристаллов в конечном счете изменение этих свойств под действием электрического поля есть изменение показателей преломления кристалла. В свою очередь показатели преломления характеризуются так называемыми эллипсоидами показате-

лей, поверхностями, у которых главные полуоси равны показателям преломления. Для изотропных сред эллипсоид вырождается в сферу, так как в этом случае n одинаково по всем направлениям. Сфера характеризует оптические свойства всех кубических кристаллов: кубические кристаллы оптически изотропны. Для кристаллов средних систем (тетрагональной, гексагональной и ромбоэдрической) эллипсоид показателей является эллипсоидом вращения. Такой эллипсоид может быть как вытянутым по оси вращения, так и сплюснутым. Ось вращения эллипсоида совпадает с осью наивысшего порядка в кристалле (4, 4, 6, 6, 3, 3). Для кристаллов низших систем (ромбической, моноклинной и триклинной) эллипсоид показателей является эллипсоидом общего вида, трехосным эллипсоидом. Оптические свойства кристаллов средних систем описываются двумя главными показателями преломления (одним — в направлении оси вращения, другим — в перпендикулярном направлении). Кристаллы низших систем характеризуются тремя главными показателями (по трем взаимно перпендикулярным направлениям главной системой координат тензора ϵ).

Приложение электрического поля приводит к изменению ϵ (а значит, и n) кристалла, которое наглядно можно представить как «деформирование» оптических эллипсоидов. Так, например, электрическое поле, приложенное к кубическому кристаллу, делает его из оптически изотропного оптически одноосным: сфера при этом преобразуется в эллипсоид вращения. Если к кристаллу средней системы приложить поле не в направлении оси вращения эллипсоида, то кристалл из оптически одноосного станет оптически двухосным (эллипсоид преобразуется из двухосного в трехосный).

Из только что сказанного понятно одно из наиболее важных применений электрооптики: использование изотропных сред в качестве оптических затворов. Классический пример — ячейка Керра. Схема затвора с ячейкой Керра приведена на рис. 64. В отсутствие электрического поля на ячейке (небольшой объем, заполненный нитробензолом) свет от источника к экрану проходит через два скрещенных поляроида; в этом случае колебания электрического вектора, пропускаемые одним из них, падают на другой так, что плоскость колебаний перпендикулярна той плоскости, в направлении которой второй поляроид

пропускает свет. Приложение электрического поля делает нитробензол из изотропного одноосным; через него теперь будут распространяться две волны (в соответствии с его двумя показателями преломления в новом состоянии). Поляризация в этих волнах взаимно перпендикулярна, откуда следует, что свет в этом случае может пройти (хотя бы частично) и через второй поляроид и достигнуть экрана. Интересно, что именно на этом принципе были построены одни из первых аппаратов звукового кино —

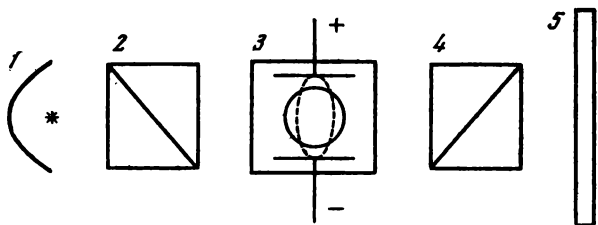


Рис. 64. Схематическое изображение ячейки Керра

1 — источник света; 2 — первый поляроид; 3 — ячейка с нитробензолом; 4 — второй поляроид; 5 — экран. Пунктиром показана деформация оптической поверхности нитробензола после приложения поля

жидкостные (нитробензоловые) затворы, которые применяются редко; их заменили кристаллические модуляторы.

Некоторые аналитические соотношения. Электрическая поляризация (внешняя и спонтанная) приводит к изменению поляризуемости α (диэлектрической проницаемости ϵ), а значит, и показателя преломления n кристалла. В первом приближении это изменение зависит от поля E (поляризация P) линейно, во втором — квадратично. В оптике указанные изменения носят название электрооптических явлений, электрооптического эффекта. Для их описания записывается связь между приращением поляризационных констант Δa и полем (поляризацией):

$$\Delta a \sim E \text{ для линейного эффекта,} \quad (V.1)$$

$$\Delta a \sim E^2 \text{ для квадратичного.}$$

Поляризационные константы (коэффициенты) связаны с диэлектрической проницаемостью соотношением

$$a = 1/\epsilon, \quad (V.2)$$

а в тех случаях, когда справедливо соотношение $\epsilon = n^2$ (для чистого электронного поляризуемости), соотношением

$$a = 1/n^2. \quad (V.3)$$

Таким образом, в общем случае, когда a является тензором второго ранга, первое из уравнений (V.1) имеет вид

$$\Delta a_{ij} = r_{ijm} E_m, \quad (V.4)$$

где r_{ijm} — тензор электрооптических коэффициентов линейного электрооптического эффекта.

При использовании матричной формы записи тензора r с двумя индексами вместо трех (что подразумевает симметричность тензора $\Delta a_{ij} = \Delta a_{ji}$) уравнение (V.4) можно представить в виде таблицы

Δa	E_1	E_2	E_3
Δa_1	r_{11}	r_{12}	r_{13}
Δa_2	r_{21}	r_{22}	r_{23}
Δa_3	r_{31}	r_{32}	r_{33}
Δa_4	r_{41}	r_{42}	r_{43}
Δa_5	r_{51}	r_{52}	r_{53}
Δa_6	r_{61}	r_{62}	r_{63}

(V.5)

Линейный электрооптический эффект можно описывать, рассматривая связь поляризационных констант с электрической индукцией D , а не с полем E . Принимая для этого случая обозначение $D/4\pi = P$, получим

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k, \quad (V.6)$$

где m — другой коэффициент линейного электрооптического эффекта.

Из условий перехода от двузначных индексов Δa_{ij} к однозначным* следует, что матрицы коэффициентов r и m целиком совпадают с матрицами коэффициентов d и g соответственно [см. табл. 5]. Отсюда, в частности, следует, что линейный электрооптический эффект имеет место в тех же кристаллах, в которых имеет место пьезоэффект. Это 20 классов: 1, 2, m , $mm2$, 222, 4, $\bar{4}$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$, 3, 32, $3m$, 6, $\bar{6}$, 622; $6mm$, $\bar{6}2m$, 23, $\bar{4}3m$.

* $\Delta a_{11} = \Delta a_1$; $\Delta a_{22} = \Delta a_2$; $\Delta a_{33} = \Delta a_3$; Δa_{23} , $\Delta a_{32} = \Delta a_4$;
 Δa_{31} , $\Delta a_{13} = \Delta a_5$; Δa_{12} , $\Delta a_{21} = \Delta a_6$.

Из того факта, что линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах пьезоэлектриков, следует, что линейный электрооптический эффект и обратный пьезоэффект осуществляются в кристалле параллельно. Это обстоятельство требует при описании электрооптического эффекта учитывать пьезооптический эффект: изменение оптических констант за счет деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом. Изменение поляризационных констант при приложении электрического поля к кристаллу, не связанное с обратным пьезоэлектрическим эффектом (т. е. пьезооптическим эффектом), составляет истинный линейный электрооптический эффект. Таким образом, истинный линейный электрооптический эффект есть результат только прямого воздействия электрического поля на заряды диэлектрика, состоящего в перераспределении плотности электронных оболочек образующих его частиц. Под ложным линейным электрооптическим эффектом понимают изменения поляризационных констант, обусловленные обратным пьезоэлектрическим эффектом (через пьезооптический эффект).

Квадратичным электрооптическим эффектом обладают все кристаллы диэлектриков. Уравнения этого эффекта имеют вид

$$\Delta a_{ij} = L_{ijkl} E_k E_l, \quad (V.7)$$

$$\Delta a_{ij} = M_{ijkl} P_k P_l,$$

где L и M — коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта, являющиеся тензором четвертого ранга.

Используя принятые в этом разделе обозначения для величин при переходе к одному индексу и обозначения $E_1 E_1 = E_1^2$, $E_2 E_2 = E_2^2$, $E_3 E_3 = E_3^2$, $E_3 E_2 = E_2 E_3 = E_4^2$, $E_1 E_3 = E_3 E_1 = E_5^2$, $E_1 E_2 = E_2 E_1 = E_6^2$, первое из уравнений (V.7) можно представить в виде таблицы

Δa	E_1^2	E_2^2	E_3^2	E_4^2	E_5^2	E_6^2
Δa_1	L_{11}	L_{12}	L_{13}	L_{14}	L_{15}	L_{16}
Δa_2	L_{21}	L_{22}	L_{23}	L_{24}	L_{25}	L_{26}
Δa_3	L_{31}	L_{32}	L_{33}	L_{34}	L_{35}	L_{36}
Δa_4	L_{41}	L_{42}	L_{43}	L_{44}	L_{45}	L_{46}
Δa_5	L_{51}	L_{52}	L_{53}	L_{54}	L_{55}	L_{56}
Δa_6	L_{61}	L_{62}	L_{63}	L_{64}	L_{65}	L_{66}

(V.8)

Аналогично может быть записано и второе из уравнений (V.7). При принятых здесь обозначениях для Δa_i ; матрицы коэффициентов L_{pg} и M_{pg} оказываются целиком совпадающими с матрицами коэффициентов G и H .

Нетрудно видеть, что и квадратичный эффект может быть также подразделен на истинный и ложный. Истинный квадратичный электрооптический эффект состоит в изменениях поляризационных констант, пропорциональных квадрату приложенного поля (поляризации), за счет непосредственного воздействия электрического поля (поляризации) на заряды диэлектрика; истинный эффект не связан с деформацией кристалла, которая всегда имеет место при приложении поля (изменении поляризации) благодаря электрострикции. Под ложным квадратичным эффектом понимаются изменения поляризационных констант, пропорциональные квадрату электрического поля (поляризации), обусловленные деформацией кристалла за счет электрострикции.

Квадратичный электрооптический эффект (как, например, и электрострикция), являясь эффектом 2-го порядка, дает, вообще говоря, малые (по сравнению с линейным электрооптическим эффектом) изменения оптических свойств диэлектриков. Вместе с тем для полярных жидкостей (в этом случае квадратичный электрооптический эффект носит название эффекта Керра) и для сегнетоэлектриков этот эффект (как и электрострикция) может быть значителен. В кристаллах линейных диэлектриков, обладающих пьезоэффектом, квадратичным электрооптическим эффектом можно пренебречь по сравнению с линейным. В переменном электрическом поле частоты f за счет квадратичного электрооптического эффекта оптические свойства кристалла меняются с частотой $2f$.

Электрооптические свойства кристаллов

Исследование электрооптических свойств кристаллов в конечном счете сводится к определению изменения поляризационных констант кристалла под действием электрического поля (поляризации). Изменения поляризационных констант наиболее просто рассчитывать по приращениям показателей преломления n и углу поворота оптической индикатрисы χ .

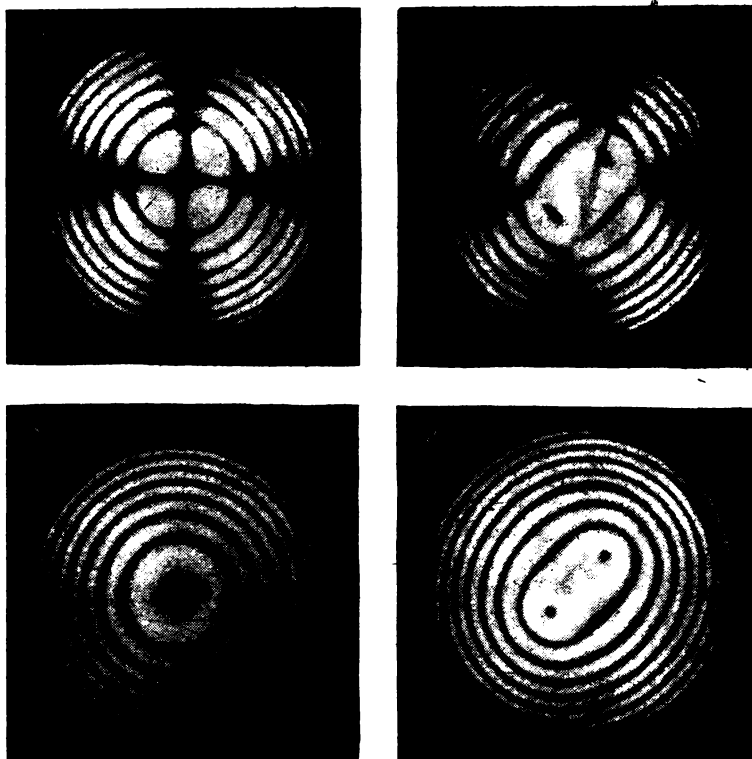


Рис. 65. Интерференционные коноскопические картины, получаемые при прохождении света через пластинку Z-среза кристалла ADP

Линейно поляризованный свет, поляризаторы скрещены: а — без поля, б — при поле $V = 9$ кВ; циркулярно поляризованный свет, темные точки соответствуют выходу оптических осей: г — без поля, г — при поле $V = 9$ кВ

Измерения величин Δn и χ можно проводить разными методами (рефрактометрическими, интерферометрическими и пр.). Электрооптические коэффициенты можно рассчитать по величине напряжения, необходимого для получения разности хода $\lambda/2$, по углу поворота оптической индикатрисы под действием поля, по углу компенсации, используя различные компенсаторы двупреломления. Можно также измерять изменения интерференционной коноскопической картины под действием поля (измерение угла между оптическими осями, определение смещения

интерференционных полос) (рис. 65). Используются также спектральные методы определения электрооптических коэффициентов, состоящие в измерении смещения интерференционных полос в сплошном спектре света, прошедшего через исследуемый кристалл.

Для измерений электрооптических коэффициентов используются оптические системы, аналогичные тем, которые используются для модуляции и прерывания света. В простейшем случае эта система имеет вид, изображенный на рис. 64. Видоизменения системы сводятся главным образом к введению дополнительных «четвертьволновых» пластинок (дающих разность хода $\lambda/4$) и измерительных компенсаторов.

Рассмотрим один из наиболее простых случаев — измерение коэффициента r_{63} в кристалле KDP (KH_2PO_4). При приложении поля в этом кристалле вдоль оси Z симметрия меняется, и он из оптически одноосного (группа $\bar{4}2m$) становится оптически двухосным (группа $mm2$)*. Круговое сечение оптической индикатрисы при этом преобразуется в эллиптическое с ориентацией полуосей $\pm 45^\circ$ по отношению к его кристаллофизическим осям. Если пропускать вдоль оси Z свет в этом кристалле, используя установку, изображенную на рис. 64, то в отсутствие поля на кристалле** на экран свет проходить не будет. При приложении поля интенсивность проходящего света описывается формулой

$$J = \frac{I}{I_0} = \sin^2 \frac{\pi V n_0^2 r_{63}}{\lambda}, \quad (\text{V.9})$$

где V — приложенная разность потенциалов; n_0 — показатель преломления обыкновенной волны в кристалле; λ — длина волны используемого света; r_{63} — электрооптический коэффициент. Из формулы следует, что интенсивность будет максимальной ($I = 1$) при напряжении V' , обеспечивающем разность хода $\lambda/2$, т. е. при условии

$$r_{63} = \frac{\lambda}{2V'n_0^2}, \quad (\text{V.10})$$

* Изменение симметрии в этом случае аналогично изменению симметрии при возникновении спонтанной поляризации при фазовом переходе в KDP (см. гл. II).

** Для пропускания света через кристалл делаются полупрозрачные или решетчатые электроды.

Таблица 8

Электрооптические коэффициенты некоторых линейных диэлектриков

Кристалл	Симметрия	$r \cdot 10^6$ CGSE	Напряжение, необходимое для создания разности хода $\lambda/2$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$), кВ
Кварц	32	$r_{11} = 0,59$ $r_{41} = 1,4$	~33
Турмалин	3m	$r_{22} = 0,9$	
NaClO ₃	23	$r_{41} = 1,19$	200
ZnS	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 5,0$	~10
CuCl	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 18,4$	6,2
Пентаэритрит	$\bar{4}(2)$	$r_{52} = 4,38$ $r_{33} - r_{13} = 2,09$	
CdS	6mm	$r_{51} = 11,1$	
Уротропин	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 5,1$	~15
GaAs	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 12,5$	
K ₂ S ₂ O ₈	32	$r_{11} = 0,79$	
Cs ₂ C ₄ H ₄ O ₆	32	$r_{11} = 3,00$	
(C ₆ H ₁₂ O ₆) ₂ · NaBr · H ₂ O	32	$r_{11} = 0,30$	
LiKSO ₄	6	$r_{11} - r_{33} = 4,80$	
(NH ₄) ₂ Cd ₃ (SO ₄) ₃	$\bar{4}3m$	$n_0^3 r_{41} = 8,70$	
(NH ₄) ₂ Mn ₃ (SO ₄) ₃	$\bar{4}3m$	$n_0^3 r_{41} = 6,30$	
Na ₃ SbS ₄ · 9H ₂ O	23	$n_0^3 r_{41} = 16,32$	
ZnSe	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 4,82$	
Na ₃ (AlSiO ₄)(OHCl) ₂	$\bar{4}3m$	$r_{41} = 5,0$	

которое и является выражением для вычисления коэффициента r_{52} .

Кварц и турмалин были первыми кристаллами, в которых обнаружен электрооптический эффект. В турмалине определен лишь один электрооптический коэффициент r_{32} (табл. 8). В кварце измерены оба электрооптических коэффициента r_{11} и r_{41} .

Применительно к использованию кварца для модуляции, в частности в светодальномерах, исследовались электрооптические свойства пластин АТ- и ВТ-срезов. На срезах ВТ получено, что в постоянном поле $E = E \sin 49^\circ$ изменение обыкновенного показателя преломления при изменении напряженности поля на 1CGSE равно величине

$\Delta n/\Delta E_y = 3,3 \cdot 10^{-8}$, а в переменном поле на резонансной частоте это изменение равно $3,3 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в соответствии с высокой добротностью кварца одно и то же переменное поле при резонансных колебаниях вызывает изменение показателя преломления в 1000 раз большее, чем постоянное. Следует, однако, отметить, что, используя пластинки кварца, работающие на резонансной частоте, не удастся получить 100%-ную модуляцию света, так как требуемые для этого поля оказываются больше тех, при которых кварц разрушается из-за слишком больших деформаций.

Приведенные в табл. 8 значения электрооптических коэффициентов кварца соответствуют суммарному эффекту — истинному и ложному. Используя выражение (VI.6) и примечание на с. 151, однако, нетрудно оценить долю ложного эффекта. Расчет показывает, что 80% коэффициента r_{11} характеризует истинный эффект, а 20% — ложный.

Электрооптические свойства изучены за последнее время в ряде других тригональных кристаллов [$K_2S_2O_8$, $Cs_2C_4H_4O_6$, $(C_6H_{12}O_6) \cdot NaBrH_2O$], в гексагональном кристалле $LiKSO_4$, в кубических линейных диэлектриках: хлорате натрия $NaClO_3$, сфалерите ZnS , хлористой меди $CuCl$, арсениде галлия $GaAs$, уротропине $(C_6H_{12}N_4)$, тангбейните $[(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3, (NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3]$, в кристаллах содалита $[Na_8(AlSiO_4)(OHCl)_2]$, $ZnSe$ и некоторых других. Электрооптические свойства кубических кристаллов вообще привлекают значительный интерес благодаря возможности использовать при работе с этими кристаллами источники света, имеющие большие угловые апертуры. Велик по сравнению с другими линейными диэлектриками электрооптический коэффициент r_{41} в $CuCl$. К сожалению, эти кристаллы хорошего качества трудно получить искусственным путем.

Весьма своеобразны электрооптические свойства тетрагональных кристаллов пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$, которые, как оказывается, по-видимому, из-за механических напряжений, возникающих при росте, имеют моноклинную симметрию (класс 2).

Электрооптические свойства недавно обнаружены у гексагонального кристалла CdS (класс $6mm$). Значение электрооптического коэффициента r_{52} для этого кристалла также даво в табл. 8. Наличие электрооптических свойств

в кристаллах CdS представляет значительный интерес в связи с тем, что, используя эти кристаллы, можно производить усиление ультразвука с помощью электронов проводимости, возбуждаемых за счет внутреннего фотоэффекта (см. рис. 61).

Квадратичный электрооптический эффект в линейных кристаллах практически не исследовался, и данных о нем в литературе очень мало.

Для сегнетоэлектриков следует различать вынужденный и спонтанный электрооптические эффекты. Под первым из них понимают эффект во внешнем электрическом поле, а под вторым — эффект, вызванный появлением или изменением спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$. В принципе вынужденный линейный электрооптический эффект в сегнетоэлектриках мало чем отличается от такового в линейных диэлектриках. Вместе с тем, как правило (ср. табл. 8 и 9), коэффициенты r у сегнетоэлектриков на порядок выше; чем у линейных диэлектриков. Сравнительно велик электрооптический эффект в кристаллах KDP и вообще в кристаллах этой группы. Большой эффект именно в этих кристаллах послужил в свое время толчком к изучению и применению электрооптических кристаллов. В современной квантовой радиоэлектронике наиболее широко применяются в электрооптических устройствах кристаллы группы KDP.

Спонтанный электрооптический эффект в сегнетоэлектриках лучше описывать коэффициентами m , а не r по тем же мотивам, по которым спонтанный пьезоэффект лучше описывать коэффициентами g и h по сравнению с d и e (см. гл. IV). Коэффициенты m устанавливают прямую связь между величиной спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ и поляризационными константами и в области перехода от температуры практически не зависят. При измерении же коэффициентов r в связи с необходимостью перехода от величины $P_{\text{сп}}$ к E учитывается изменение диэлектрической проницаемости в области перехода, и коэффициенты r резко возрастают в этой области. Другими словами: электрооптические свойства кристалла как такового лучше описывать коэффициентами m , а эти же свойства в области фазового перехода — коэффициентами r .

В табл. 9 приведены значения коэффициентов m , рассчитанные из спонтанного электрооптического эффекта. Для кристаллов KDP (и других кристаллов этой группы)

Таблица 9

Электрооптические коэффициенты некоторых сегнетоэлектриков

Кристалл	Симметрия	$r \cdot 10^8$ CGSE	$m \cdot 10^8$ CGSE	Напряжение, необходимое для создания разности хода $\lambda/2$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$), кВ
KH_2PO_4 (KDP)	$42m$	$r_{63} = -30$ $r_{41} = 26$	$m_{63} = -24,3$ —	~ 8 —
KD_2PO_4	$42m$	$r_{63} = -70$	—	3,4
KH_2AsO_4	$42m$	$r_{63} = -39$	—	6,2
RbH_2PO_4	$42m$	$r_{63} = -33$	—	7,3
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль)	222	$r_{41} = -6,0$ $r_{52} = -5,1$ $r_{63} = 0,95$	$m_{41} = 2,24$ — —	— — —
BaTiO_3 (тетрагональная модификация)	$4mm$	—	$m_{33} = 18,7$	—
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	$42m$	$r_{63} = -25$ $r_{41} = 62$	— —	10
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	$42m$	$r_{63} = -19$	—	13
LiNbO_3	$3m$	$r_{22} = -19$	—	2,8
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$mm2$	$r_{33} \cong 180$	—	1,7
$\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$4mm$	$r_{33} \cong 4000$	—	$5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$	$4mm$ или 4	$r_{11} = 400$	—	

уравнение этого эффекта имеет вид *

$$a_6 = (m_{63}^* + p_{66}g_{36}) P_{\text{сп}}, \quad (\text{V.11})$$

которое через показатели преломления записывается следующим образом:

$$\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1^2} = (m_{63}^* + p_{66}g_{36}) P_{\text{сп}}; \quad (\text{V.12})$$

штрих у показателя преломления соответствует его новому значению после фазового перехода. Использование известных для KDP значений коэффициентов $m_1 = 1,5095$;* $m^* = m + p_{66}g_{36}$; m^* — коэффициент истинного эффекта; $p_{66}g_{36}$ — поправка за счет ложного эффекта (p — пьезооптический, а g — пьезоэлектрический коэффициенты).

$n_1 = 1,5155$; $p_{ee} = -2 \cdot 10^{-2}$ эл.-ст. ед., $g_{3e} = 5 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед. дает из (V.12) значение $m_{33}^* = -23,3 \cdot 10^{-8}$, а для $m_{33} = -24,3 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Таким образом, ложный электрооптический эффект в KDP составляет около 4% общего. В кристаллах $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) ложный электрооптический эффект значительно выше и составляет около 20% общего эффекта. Линейный электрооптический эффект в кристаллах группы KDP слабо зависит от длины волны во всей видимой области спектра. Вплоть до значенй частот 10^{10} Гц ϵ в этих кристаллах (а значит, и коэффициенты g) практически не зависит от частоты внешнего поля.

В BaTiO_3 в результате скачкообразного возникновения спонтанной поляризации скачком меняется и показатель преломления. В тетрагональной же области, где BaTiO_3 приобретает свойство быть линейным электрооптическим кристаллом, имеет место плавное изменение показателя преломления с приростом спонтанной поляризации. Приросту $P_{\text{сп}} = 8 \cdot 10^{-6}$ К·см⁻² соответствует прирост $\Delta n = -0,03$. Сопоставление этих величин дает для BaTiO_3 значение коэффициента $m = -18,7 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Примерно 5% этой величины составляет ложный электрооптический эффект.

Сегнетова соль выше верхней точки ($+24^\circ$) и ниже нижней (-18°) является ромбической, а в этом интервале — моноклинной. Угол поворота оптической индикатрисы α сегнетовой соли между точками Кюри измеряется в пределах $0-0,8^\circ$. В точках Кюри этот угол равен нулю, а максимум соответствует $+5^\circ$ С. Кривая зависимости $\alpha = \alpha(T)$ имеет куполообразный вид, сходный с кривой $P_{\text{сп}} = P_{\text{сп}}(T)$ для сегнетовой соли (см. рис. 39). Коэффициент спонтанного электрооптического эффекта m_{41} на порядок меньше этого коэффициента для KDP.

В центросимметричных кристаллах линейный электрооптический эффект отсутствует, а квадратичный существует в чистом виде. Квадратичным электрооптическим эффектом обладают сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа структуры в параэлектрической модификации.

Выше уже приводились данные об изменении показателя преломления $n_c = n_3$ в BaTiO_3 в области фазового перехода. Этот коэффициент скачком меняется в точке Кюри. Будучи равным примерно 2,42 в кубической модификации,

он становится сразу же после перехода равным примерно 2,38. При комнатной температуре $n_c = 2,35$, и, таким образом, тетрагональная модификация BaTiO_3 является оптически отрицательной ($\Delta n = n_c - n_a < 0$). Изменение показателя преломления при возникновении спонтанной поляризации может быть описано как спонтанный квадратичный электрооптический эффект. В соответствии с уравнением (V.8) приращение поляризационного коэффициента Δa_3 при возникновении поляризации по оси c (индекс оси 3) будет записываться в виде

$$\Delta a_3 = (M_{33}^* + p_{3m} Q_{m3}) P_{\text{сп}}^2. \quad (\text{V.13})$$

Учитывая соотношение

$$a_3 = \frac{1}{n_3^2} - \frac{1}{n_3^2}$$

и принимая

$$n_3^* = 2,38, \quad n_3 = 2,42,$$

$$P_{\text{сп}} = 54 \cdot 10^3 \text{ эл.-ст. ед.}, \quad Q_{33} = 1,17 \cdot 10^{-12} \text{ эл.-ст. ед.},$$

$$Q_{13} = 0,53 \cdot 10^{-12} \text{ эл.-ст. ед.}, \quad p_{3m} = 10^{-1};$$

получаем

$$M_{33} = 1,88 \text{ эл.-ст. ед.}$$

99% этой величины составляет истинный электрооптический эффект и только 1% — ложный.

Коэффициент M_{33} , как связанный с поляризацией, практически не зависит от температуры и примерно одинаков в параэлектрической и сегнетоэлектрической областях. Коэффициент L , однако, как связанный с напряженностью поля E , при росте ϵ по мере приближения к точке Кюри также возрастает по закону Кюри — Вейсса. Имеющиеся в литературе экспериментальное значение разности $M_{33} - M_{23}$ ($M_{33} = M_{11} = M_{22}$) для BaTiO_3 приведено в табл. 10.

Высокое значение имеет коэффициент квадратичного электрооптического эффекта M_{pq} параэлектрической модификации KTaO_3 ($T_k = 1^\circ \text{K}$) в интервале $2-77^\circ \text{K}$, SrTiO_3 — в интервале $4-300^\circ \text{K}$, $\text{KTa}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_3$ (КТН) — в интервале $285-310^\circ \text{K}$ ($T_k = 283^\circ \text{K}$). Сведения об этих коэффициентах приведены в табл. 10.

Таблица 10

Коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта для некоторых сегнетоэлектриков

Кристалл	Симметрия	Показатель преломления	$M \cdot 10^{12}$ CGSE
BaTiO ₃	$m3m$	2,42	$M_{33} = 1,88$ $M_{11} - M_{12} = 1,44$
SrTiO ₃	$m3m$	2,38	$M_{11} - M_{12} = 1,55$
KTaO ₃	$m3m$	2,24	$M_{11} - M_{12} = 1,77$ $M_{44} = 1,33$
KTa _{0,65} Nb _{0,35} O ₃	$m3m$	2,29	$M_{11} - M_{12} = 1,93$ $M_{11} = 1,5$ $M_{12} = 0,43$ $M_{44} = 1,83$
KN ₂ PO ₄	$\bar{4}2m$	—	$M_{33} = -2,86$
Сегнетова соль	222	—	$M_{11} = -1500$
(NH ₂ CH ₂ COOH) ₂ · H ₂ O	2/m	1,49	$M_{12} = 12$ $M_{22} = 4$ $M_{32} = 13$ $M_{32} = 9$
LiNbO ₃	3m	2,29	$n_o^3 M_{11} - n_e^3 M_{33} = 7$

Деформация оптической индикатрисы в направлении возникновения поляризации в KDP может быть обусловлена только квадратичным электрооптическим эффектом (электрооптический коэффициент m_{33} кристаллов класса $\bar{4}2m$ равен нулю; см. табл. 5). Оценить величину коэффициента спонтанного квадратичного электрооптического эффекта в данном направлении можно по уравнению

$$\frac{1}{n_3'} - \frac{1}{n_3^2} = (M_{33}^* + p_{3m} Q_{m3}) P_{сп}^2. \quad (V.14)$$

Принимая $P_{сп} = 14 \cdot 10^3$ CGSE ($T = 100^\circ$ K), $n_3' = 1,4694$, $n_3 = 1,4684$, $p = -2,0 \cdot 10^{-2}$, $Q = 4,3 \cdot 10^{-12}$ CGSE, получим $M_{33} = -2,86 \cdot 10^{-12}$ эл.-ст. ед.; 97% этой величины составляет истинный эффект, 3% — ложный.

Как и в случае KN₂PO₄, электрооптический эффект в направлении спонтанной поляризации в сегнетовой соли является квадратичным. Величина коэффициента M_{11}

этого эффекта находится из уравнения

$$\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1^2} = (M_{11} + p_{1m}Q_{m1})P_{\text{сн}}^2. \quad (\text{V.15})$$

Известно, что в рассматриваемом интервале температур ($0 \div 30^\circ \text{C}$) коэффициент n_1 сегнетовой соли с повышением температуры уменьшается линейно — приблизительно на 0,0014 ($0,8^\circ$). Это позволяет оценить значение $M_{11} = 1,5 \cdot 10^{-9}$. Доля ложного электрооптического эффекта при этом в сегнетовой соли пренебрежимо мала. Коэффициент M_{11} на три порядка превышает коэффициенты для BaTiO_3 и KN_2PO_4 , что свидетельствует об исключительной «ненасыщенности» электронной поляризуемости в кристаллах сегнетовой соли в направлении сегнетоэлектрической оси.

Известны работы по изучению «вынужденного» квадратичного электрооптического эффекта в сегнетоэлектриках, которые, однако, выходят за рамки общего рассмотрения электрооптических явлений в кристаллах.

Применения электрооптических кристаллов

Электрооптические кристаллы находят широкое практическое применение. Из них изготавливаются оптические затворы и модуляторы для передачи информации с использованием лазерного пучка, генерации гигантских импульсов излучения. Модуляторы света применяются в световой связи, в светодальномерах, в устройствах звукозаписи звукового кино, в цветном телевидении, в автоматических поляриметрах, в устройствах скоростной фотокинематографии и пр. Электрооптические преобразователи используются в управляемых узкополосных интерференционно-поляризационных светофильтрах, в устройствах для измерения высоких напряжений, в оптических элементах счетно-решающих систем. Создавая неоднородное электрическое поле в электрооптическом кристалле, можно эффективно изменять направление распространяющегося в нем светового пучка. Остановимся кратко на некоторых из перечисленных применений.

Электрооптические затворы и модуляторы. Принцип действия электрооптического затвора ясен из приведенного выше рис. 64. Электрооптический кристалл в кристаллических модуляторах ставится вместо жидкостной ячейки Керра.

Последнее время электрооптические кристаллы стали применяться в устройствах генерации гигантских лазерных импульсов для модулирования добротности квантовых генераторов. Принципиальная схема устройства для указанных целей приведена на рис. 66. В кристаллах рубина 1 под действием источника света 2 создаются условия для оптических переходов между определенными энергетическими уровнями окрашивающих центров и таким образом подготавливаются условия для излучения монохроматического импульса. В обычных условиях обратные

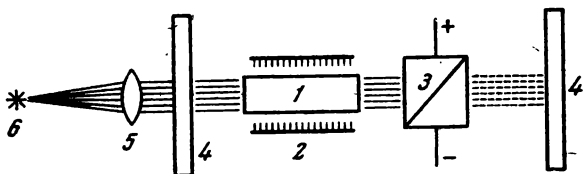


Рис. 66. Принципиальная схема устройства для генерации гигантских лазерных импульсов

1 — кристалл рубина; 2 — осветитель; 3 — поляризатор; 4 — зеркала; 5 — конденсор; 6 — место фокусировки, в котором происходит ионизация воздуха

переходы, обеспечивающие импульсы, совершаются за некоторый промежуток времени, величина которого определяет мощность импульса. Электрооптический затвор позволяет делать этот промежуток более коротким, а импульсы — более мощными (гигантскими).

В исходном состоянии, до приложения поля на электрооптический кристалл, кристалл рубина не связан оптически с зеркалом 4. Поле на электрооптическом кристалле 3 открывает затвор и обеспечивает поступление отраженного от зеркала слабого (фонового) лазерного излучения в нужной фазе обратно в лазерный кристалл. Это приводит к сильному взаимодействию излучения с кристаллом рубина в системе рубин — зеркала 4 — 4' и весьма быстрому (около 10^{-8} сек) высвечиванию всех центров. Даже при сравнительно малой энергии излучения (несколько джоулей) удается в таких условиях создавать весьма высокие мощности (сотни и даже тысячи мегаватт). Будучи сфокусированным, такое излучение способно ионизировать воздух: в фокусе устройства 6 вспыхивает плазменная искра. С помощью мощных со временем устройств в такой

плазме удается получить нейтроны, возникающие в результате начинающейся термоядерной реакции.

Перспективы применения лазерного излучения (имеющего частоту $\sim 10^{14}$ — 10^{16} Гц) для связи (например, для многоканального телевидения) зависят во многом от того, насколько эффективно удастся модулировать столь высокочастотное излучение. Для этих целей сейчас применяются главным образом кристаллы группы KDP, кварца, титаната бария. Измерения показывают, что кристаллы KDP пригодны для модуляции света при частотах 10^{10} Гц и чуть выше. Кварцевые модуляторы эффективно работают в резонансном режиме и наиболее широко применяются в светодальномерах. Кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики (BaTiO_3 , LiNbO_3 и др.) могут эффективно использоваться в параэлектрической области, вблизи температуры перехода, где велик квадратичный электрооптический эффект.

Генерация гармоник. Существующие в настоящее время квантовые генераторы способны излучать главным образом в инфракрасной области. Так, длина волны излучения рубинового лазера составляет 6973 Å, лазера на неодимовом стекле — 10 600 Å, газового лазера He — Ne 11 526 Å. Для многих целей, однако, желательно иметь монохроматическое излучение в видимой части спектра. Указанное обстоятельство стимулировало исследования по генерации гармоник основного излучения квантовых генераторов. Кроме того, генерация гармоник открывает возможности осуществления оптического детектирования, получения суммарных и разностных частот и параметрического усиления в квантовой радиоэлектронике.

В основе явления генерации гармоник падающего на кристалл излучения лежит нелинейная зависимость между поляризацией P и полем E *. До недавнего времени, однако, генерация гармоник кристаллами на оптических частотах не осуществлялась, так как только при достаточно больших интенсивностях основного излучения могут быть получены сколь-либо ощутимые интенсивности излучения на гармониках. Эти возможности открылись в связи с

* Линеиный и квадратичный электрооптические эффекты обусловлены также нелинейной связью между P и E , так как приращение показателя преломления может быть выражено через приращение ϵ (см. V.1).

разработкой квантовых генераторов — оптических когерентных монохроматических источников.

Очевидно, что наибольшей интенсивностью обладает вторая гармоника. Величину ее выхода принято оценивать через поляризацию P , которую создает падающая волна частоты $\omega [E^\omega = E_0^\omega \sin(\omega t - kr)]$ на частоте 2ω :

$$P_i^{2\omega} = d_{ijk} E_{0j}^\omega E_{0k}^\omega \cos 2\omega t; \quad (V.16)$$

d_{ijk} в этом выражении — тензор, характеризующий выход второй гармоники, связывает полярный вектор P с квадратом полярного вектора E и является тензором третьего ранга *.

Тензор d_{ijk} , так же как и тензоры пьезокоэффициентов g, h, e, d , имеет отличные от нуля коэффициенты для 20 центральных классов (см. табл. 5). В общем случае этот тензор симметричен только по второму и третьему индексам $d_{ijk} = d_{ikj}$, но, как можно показать, в случае чисто электронного механизма поляризации тензор d_{ijk} оказывается симметричным по всем трем индексам: $d_{ijk} = d_{ikj} = d_{jki}$. При этом условии в самом общем случае для класса 1 матрица коэффициентов выхода второй гармоники имеет вид

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \quad (V.17)$$

с десятью независимыми коэффициентами. Для кристаллов классов 422 и 622 тензор d , симметричный по трем индексам, не имеет отличных от нуля коэффициентов. В классах 222 (сегнетова соль), 32 (кварц) и $42m$ (KDP) число независимых коэффициентов в матрице (V.17) равно одному.

Волна поляризации $P^{2\omega}$, вызываемая падающей волной E^ω , в свою очередь возбуждает в кристалле электромагнитное излучение с частотой 2ω , находящееся в фазе с волной поляризации (при отсутствии поглощения). Это излучение с частотой 2ω принято называть вынужденной волной. Фазовая скорость вынужденной волны не обяза-

* Тензор, характеризующий выход второй гармоники, принято обозначать так же, как и тензор пьезоэлектрических модулей d_{ijk} (см. гл. IV).

на совпадать с фазовой скоростью волны, т. е. волны, могущей распространяться в кристалле в отсутствие волны поляризации. Если, однако, фазовые скорости вынужденной и свободной волн совпадают, то по мере продвижения возбуждающей волны в глубь кристалла амплитуда вынужденной волны будет возрастать и вторая гармоника будет возбуждаться когерентным образом.

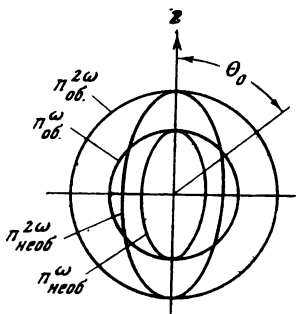


Рис. 67. Сечение поверхности показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн в кристаллах КДР для частот ω и 2ω

Условные равенства фазовых скоростей v вынужденной и свободной волн имеют вид

$$v^{\omega} = v^{2\omega}, \quad n^{\omega} = n^{2\omega}. \quad (\text{V.18})$$

Для изотропных сред с нормальной дисперсией всегда $v^{2\omega} < v^{\omega}$, и удовлетворить условию (V.18) нельзя. В анизотропных средах, однако, v зависит от направления, и в том случае, когда дисперсия ($n^{2\omega} - n^{\omega}$) меньше дву-преломления ($n_{об} - n_{необ}$), можно удовлетворить условию (V.18). В простейшем случае это удовлетворяется тогда, когда показатель преломления обыкновенной волны основной частоты $n_{об}^{\omega}$ совпадает с показателем преломления необыкновенной волны второй гармоники $n_{необ}^{2\omega}$ *. Указанное обстоятельство может иметь место в оптически положительных кристаллах ($n_c > n_a$, где c — направление оси вращения эллипсоида показателей), и в частности в KN_2PO_4 .

Графическое изображение указанного случая приведено на рис. 67. Направление в кристалле, составляющее угол θ_0 с осью Z , называется направлением синхронизма.

* В анизотропных средах каждому из направлений соответствуют две волны, распространяющиеся с различными скоростями $V_{об}$ и $V_{необ}$ и имеющие показатели преломления $n_{об}$ и $n_{необ}$.

Пластинка, вырезанная перпендикулярно направлению синхронизма, будет эффективно «перекачивать» энергию поля основной частоты в энергию второй гармоники при падении пучка перпендикулярно к плоскости пластинки. Для кристалла KDP направление синхронизма для $\lambda = 6972 \text{ \AA}$ определяется углами $\theta = 52^\circ$ и $\varphi = 45^\circ$ (угол, который главная плоскость образует с плоскостью ZY).

К настоящему времени исследовался выход второй гармоники на ряде кристаллов. Эффективными в смысле генерации гармоники оказываются кристаллы KDP и ADP (KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Кристаллы KDP исследовались в параллельном и сфокусированном пучках. Наибольший выход (возрастание приблизительно в 300 раз) наблюдался по направлению синхронизма.

Для некоторых кристаллов измерены значения коэффициентов тензора d_{ij} . Так, для KDP при использовании рубинового лазера эти значения составляют (в эл.-ст. ед.): $d_{36} = 1,00 \cdot 10^{-9}$; $d_{14} = 0,95 \cdot 10^{-9}$. Близки к приведенным и значения коэффициентов для ADP, получаемые при использовании неодимового лазера. Не меняются принципиально и значения коэффициентов d при использовании дегидрированных кристаллов взамен указанных обычных.

Для кристаллов CdS и BaTiO_3 значения коэффициентов выше, чем для ADP и KDP. Для CdS (при неодимовом излучении): $d_{15} = 35 \cdot 10^{-9}$; $d_{31} = 32 \cdot 10^{-9}$; $d_{33} = 63 \cdot 10^{-9}$.

Для BaTiO_3 (при неодимовом излучении): $d_{15} = 35 \cdot 10^{-9}$; $d_{31} = 37 \cdot 10^{-9}$; $d_{33} = 14 \cdot 10^{-9}$.

Точность при определении значений коэффициентов тензора d_{ij} в значительной степени зависит от параллельности в монохроматичности лазерного излучения в каждом пучке. Поэтому более достоверными являются значения коэффициентов, полученные с помощью газовых лазеров. Длина когерентного пути в этом случае может достигать 20 см*. При использовании He — Ne лазера с длиной волны 1,526 мк для KDP получено значение $d_{36} = 3 \cdot 10^{-9}$ ед. CGSE.

Эффективность и перспективность многих устройств нелинейной оптики зависит от используемых кристаллов. Характеристики электрооптических свойств кристаллов, приведенные в табл. 8—10, показывают, что по ряду

* Лазерный пучок от рубинового стержня из-за расхождения обеспечивает условия когерентной генерации только до толщины кристалла KDP около 5 мм.

параметров большой интерес должны представлять кристаллы ниобата бария — натрия, ниобата бария — стронция, ниобата и (танталата) лития. К сожалению, вырастить первые два из указанных кристаллов достаточно крупными и оптически однородными весьма трудно. Только в последнее время появилась надежда на то, что проблема их стабильного выращивания находит решение.

Кристаллам ниобата лития и танталата лития уделяется значительное внимание уже сравнительно давно. Их структура (псевдоильменит) и свойства хорошо изучены. В частности, выше уже указывалось, что кристаллы LiNbO_3 при комнатной температуре являются сегнетоэлектриками, имеют симметрию $3m$ (симметрия домена), обладают твердостью 5 (по шкале Мооса), водонерастворимы. По ряду оптических, пьезоэлектрических и пьезооптических характеристик (кроме уже отмечавшейся электрооптики) они представляют значительный интерес для практики: имеют высокие показатели преломления ($\lambda = 0,60$ мкм, $n_o = 2,2967$, $n_e = 2,2082$), большую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{11}^S = 44$, $\epsilon_{33}^S = 29$, $\epsilon_{11}^T = 84$, $\epsilon_{33}^T = 30$), высокие пьезоэлектрические коэффициенты ($d_{15} = 6,8 \cdot 10^{-11}$ К/н, $e_{15} = 3,7$ К/м²) и хорошие фотоупругие постоянные ($p_{31} = 0,178$, $p_{33} = 0,088$). Эффективность преобразования второй гармоники в LiNbO_3 примерно в 90—100 раз выше, чем в KN_2PO_4 .

В устройствах, предназначенных для модуляции света акустическими волнами (акустооптика), пьезоэлектрические кристаллы используются главным образом как излучатели и приемники ультразвуковых колебаний. Средой, в которой возбуждаются упругие волны и на которых осуществляются различного рода дифракция и модуляция, чаще всего является плавленый кварц. Однако и в таких устройствах кристаллы LiNbO_3 находят применение не только как излучатели и приемники, но и как среды, в которых за счет собственного пьезоэффекта возбуждаются акустические волны и на которых осуществляется модуляция или дифракция света. Связано это, в частности, с тем фактом, что кристалл имеет весьма высокий показатель преломления, а интенсивность дифрагированного светового пучка пропорциональна шестой степени показателя преломления.

Эффект оптического искажения и его использование. В некоторых кристаллах сегнетоэлектриков под действи-

ем интенсивного лазерного излучения возникает локальное устойчивое, но обратимое изменение двупреломления, получившее название оптического искажения. Это явление в своей основе имеет электрооптическую природу, чем и обусловлено его изложение в данной главе. Эффект уже нашел применение в ячейках голографической памяти для записи объемных голограмм высокого разрешения.

Возникающее при облучении изменение двупреломления (называемое иногда фотоиндуцированным) имеет место, как правило, при приложении к кристаллу постоянного электрического поля порядка нескольких киловольт на сантиметр. В кристаллах LiNbO_3 , LiTaO_3 и ниобата бария—стронция эффект имеет место и в отсутствие внешнего поля: $\delta\Delta n \sim 10^{-3} - 10^{-4}$.

К настоящему времени эффект оптического искажения изучен на ряде кристаллов и в основе его качественного объяснения лежат представления о локальном взаимодействии спонтанной поляризации с неравновесными носителями, фотовозбужденными при освещении лучом лазера. Влияние неравновесных носителей на свойства сегнетоэлектриков-полупроводников вкратце обсуждалось в гл. II. Анализ приведенного там выражения (II.16) позволяет сделать заключение о том, что освещение сегнетоэлектрика должно приводить к непосредственному изменению величины спонтанной поляризации, а значит — к соответствующему изменению двупреломления. Макроскопические измерения $\Delta P_{\text{сп}}$ и $\delta\Delta n$ подтверждают корреляцию между этими величинами ($\delta\Delta n \sim P_{\text{сп}}$). На кристаллах LiNbO_3 показано, что наблюдаемое значение $\delta\Delta n \sim 10^{-5}$ соответствует плотности неравновесных носителей на уровнях $N \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

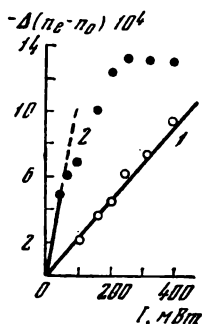
Микроскопически эффект оптического искажения состоит в том, что локально возбужденные неравновесные носители под действием внутреннего поля испытывают дрейф из освещенной области в темную. В сегнетоэлектриках, по-видимому, этим внутренним полем является поле спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$. На периферии светового пятна носители захватываются глубокими уровнями, причем объемное разделение носителей приводит к образованию значительного локального поля пространственного заряда E_S . Это поле и определяет существование устойчивого эффекта оптического искажения. Внешнее поле, приложенное в направлении $P_{\text{сп}}$, уменьшает $\delta\Delta n$,

а в противоположном увеличивает. Представление о формировании оптического искажения на кристаллах LiNbO_3 можно получить из рис. 68.

Очевидно, что непосредственное применение эффекта оптического искажения может состоять в создании (и хранении) на поверхности (или внутри) кристалла некоторого изображения за счет того, что различные его точки получили различную энергию освещения. Изображение

Рис. 68. Изменение $\Delta(n_e - n_o)$ в кристаллах LiNbO_3 в зависимости от интенсивности освещения лазером. Диаметр пучка $\sim 10^{-2}$ см

1 — выдержка 0,02 сек; 2 — выдержка 0,1 сек



может храниться несколько недель. Нагрев кристалла или повторное облучение по всей поверхности приводят в конечном счете к «стиранию» изображения.

Эффект оптического искажения возможен не только в сегнетоэлектриках, но и в пироэлектриках и полярно-нейтральных кристаллах без приложения внешнего поля (за счет $P_{\text{сп}}$ или анизотропии внутреннего поля). В центросимметричных кристаллах эффект оптического искажения если и возможен, то только, по-видимому, при приложении к кристаллу внешнего поля.

Электрогирация

Под действием электрического поля в некоторых кристаллах может возникать или изменяться оптическая активность (гирация), т. е. способность поворачивать плоскость поляризации света при его прохождении через кристалл. Оптическая активность кристаллов описывается тензором второго ранга g_{ij} *

* Тензор g_{ij} связывает угол поворота плоскости поляризации ρ с направлением светового пучка, задаваемым вектором \vec{K} :
 $\rho_i = g_{ij}K_j$.

$$g_{11} \quad g_{12} \quad g_{13}$$

$$g_{12} \quad g_{22} \quad g_{23}$$

$$g_{13} \quad g_{23} \quad g_{33}$$

(V.19)

Этот тензор по своим свойствам отличается от приведенного выше тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} (I.14). Связано это с тем, что в формуле преобразования

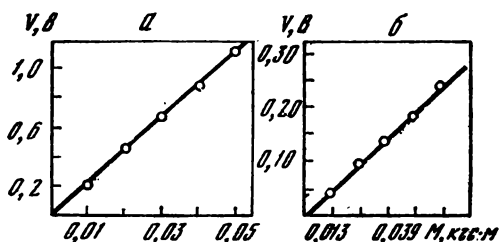


Рис. 69. Электрическая поляризация кристаллов при деформации кручением *a* — кристалл виннокислого калия (поляризация по оси 2); *b* — кристалл шедита (поляризация по оси 4). В обоих случаях измеряется поляризация в направлении оси кручения

компонент тензора (V.19) при преобразованиях системы координат

$$g'_{ij} = \pm c_{ik} c_{jl} g_{kl} \quad (\text{V.20})$$

берется знак плюс только при ее поворотах (при отражениях берется знак минус), в то время как для тензора ϵ_{ij} в обоих случаях берется знак плюс. Тензор ϵ_{ij} называется полярным, а тензор g_{ij} — аксиальным.

Изменение оптической активности под действием электрического поля E носит название электрогирации и в линейном (по полю) приближении описывается уравнением

$$g_{ij} = \gamma_{ijk} E_k. \quad (\text{V.21})$$

Тензор третьего ранга γ_{ij} также является аксиальным*. Помимо электрогирации, аксиальными тензорами третьего ранга описывается пьезомагнетизм (намагничи-

* В формулах преобразования его компонент (см. сноску на с. 108) после знака равенства стоит знак плюс и минус, имеющие тот же смысл, что и в формуле (V.20),

вание путем деформирования), электрическая поляризация путем деформации кручения и пр. Последнее явление недавно обнаружено экспериментально на центросимметричных кристаллах (рис. 69).

Легко видеть, что тензор γ_{ijk} (в матричной форме — тензор γ_{ij}) совпадает с тензором пьезокоэффициентов (см. табл. 5) для тех классов, в которых операциями симметрии являются только повороты (1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622). Рассмотрение показывает далее, что в кристаллах классов $m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$ и 432 нет отличных от нуля коэффициентов. Матрицы электрогирации γ_{ij} и пьезокоэффициентов d_{ij} для остальных классов кристаллов различаются. Любопытно, что электрогирация может иметь место и в таких кристаллах, в которых до приложения поля оптическая активность отсутствовала. Так, например, матрица коэффициентов γ_{ij} для кристаллов класса $4/m$ имеет вид *

$$\begin{array}{ccc}
 0 & 0 & \gamma_{31} \\
 0 & 0 & \gamma_{31} \\
 0 & 0 & \gamma_{33} \\
 \gamma_{41} & \gamma_{51} & 0 \\
 \gamma_{51} & \gamma_{41} & 0 \\
 0 & 0 & 0
 \end{array} \tag{V.22}$$

Из (V.22) следует, что электрическое поле, приложенное вдоль оптической оси центросимметричного кристалла (ось 4), приводит к появлению гирации, равной

$$g_{33} = \gamma_{33} E_3. \tag{V.23}$$

В принципе методика исследования электрогирации довольно проста: в тех случаях, когда исследуется продольный эффект (поле параллельно пучку света) кристалл, покрытый прозрачными электродами, помещается между поляриоидами в положении погасания. При приложении электрического поля кристалл просветляется, и по углу поворота анализатора, приводящему систему в положение погасания, определяется удельное вращение. Регистрация проходящего света как правило осуществляется с помощью фотоумножителя.

* Тензор (V.22) «повернут» по сравнению с тензорами табл. 5 и соответствует обратному пьезоэффекту.

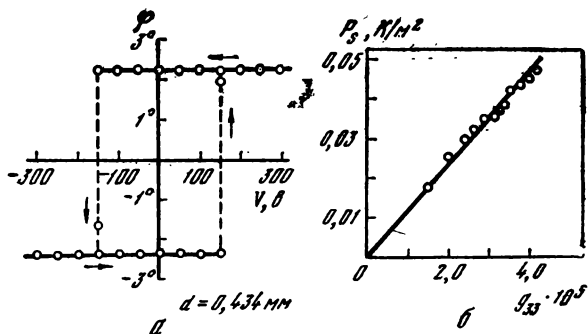


Рис. 70. Электрогирация в кристаллах германата свинца
 а — электрогирационный гистерезис. Положительному и отрицательному значениям φ соответствует состояние кристалла с различными знаками энантиоморфизма; б — зависимость наведенной гирации от спонтанной поляризации

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с появлением (исчезновением) спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$ дают естественную возможность для наблюдения и изучения спонтанной электрогирации. Наиболее просты и надежны те случаи, для которых в centrosymmetric оптически неактивном кристалле возникает оптическая активность. Это явление изучено на ряде кристаллов. В частности, на кристаллах триглицинсульфата (ТГС), германата свинца ($5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$) и др. показано, что ниже T_K удельное вращение плоскости поляризации света ρ действительно пропорционально величине $P_{\text{сп}}$.

В некоторых сегнетоэлектриках возникновение $P_{\text{сп}}$ противоположной ориентации приводит к возникновению доменов, имеющих разные знаки энантиоморфизма, а значит, и разные знаки оптической активности. Это, в частности, дает возможность наблюдать в них при реполяризации доменов изменение знака оптической активности и гирационный гистерезис (рис. 70).

Наблюдение вынужденной электрогирации в линейных диэлектриках обычно достигается в достаточно тщательном эксперименте. К настоящему времени линейная электрогирация обнаружена, измерена и изучена в кристаллах $\alpha\text{-HfO}_2$, LiJO_3 , PbMoO_4 и некоторых других. Изучение электрогирации в оптически двухосном кристалле $\alpha\text{-HfO}_3$ (класс 222) затруднено сопутствующими электрооптическими и пьезоэлектрическими явлениями.

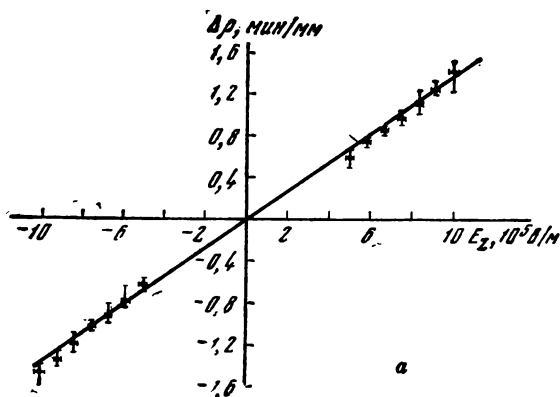
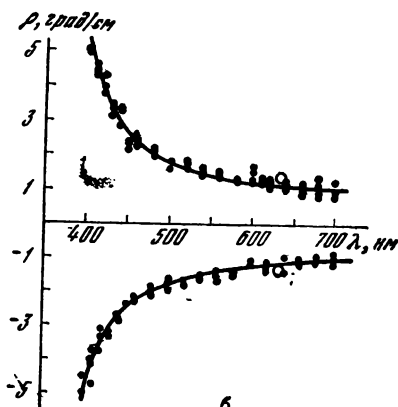


Рис. 71. Электрогирация в кристаллах LiJO_3 и PbMoO_4 .

а — зависимость приращения удельного вращения плоскости поляризации в кристалле LiJO_3 , от напряженности электрического поля E_2 ;

б — дисперсия индупированной оптической активности кристаллов PbMoO_4 , в статическом поле. $E = \pm 10$ кВ/см, светлый кружок — $\lambda = 632,8$ нм



Значение электрогирационного коэффициента γ_{52} для этого кристалла, найденное в эксперименте, составляет $\gamma_{52} = (4,33 \pm 0,70) \cdot 10^{-13}$ м/В для $\lambda = 632,8$ нм.

В одноосных кристаллах классов 4, 6, 3 и др. электрогирация при электрическом поле и волновой нормали, совпадающими с оптической осью, не сильно усложняется электрооптическими явлениями и пьезоэффектом (кристалл остается одноосным). На кристаллах LiJO_3 , принадлежащих к классу 6, измерение эффекта было проведено при температуре -140°C , так как при комнатной температуре эти кристаллы обладают ионной проводимостью. Полученное значение коэффициента электрогирации γ_{52}

составляет $(1,57 \pm 0,30) \cdot 10^{-13}$ м/В при вкладе пьезоэлектрической деформации 17% от экспериментально наблюдаемого значения. Приведенная на рис. 71, а зависимость удельного вращения от внешнего поля наглядно иллюстрирует линейную электрогирацию, хотя эффект сравнительно мал (удельный поворот ~ 15 мин \cdot см $^{-1}$ при поле ~ 100 кВ/см).

Наибольший интерес представляет электрогирация в кристаллах молибдата свинца (PbMoO_4). В этом линейном centrosymmetric диэлектрике, принадлежащем к классу $4/m$, приложение внешнего поля по оси 4 приводит к возникновению электрогирации, величина которой определяется уравнением (V.23). Важно заметить, что явлению электрогирации в этом случае нет сопутствующих (пьезоэффекта, электрооптического эффекта) и оно проявляется в чистом виде.

Удельное вращение в практически легко достижимых полях (~ 10 кВ/см) в PbMoO_4 имеет значительную величину — несколько градусов. Явление имеет дисперсию: при $E = 10$ кВ/см и $\lambda = 700$ нм $\rho = 1,5^\circ$ см $^{-1}$, а при том же поле и $\lambda = 400$ нм $\rho \doteq 5^\circ$ см $^{-1}$ (рис. 71, б). Величина коэффициента γ_{33} (поле и волновая нормаль вдоль оптической оси) при $\lambda = 517$ нм составляет $(1,23 \pm 0,12) \cdot 10^{-12}$ м/В.

Квадратичная электрогирация описывается аксиальным тензором четвертого ранга, связывающим тензор g_{ij} с квадратом электрического поля $E_i E_m$. Как показывает анализ аксиальных тензоров четвертого ранга, квадратичная электрогирация возможна только в ацентричных кристаллах. Экспериментальное обнаружение этого явления осуществлено на кристаллах кварца при действии электрического поля по кристаллофизическим осям и плоскополяризованной волне, распространяющейся по оптической оси. Величина измеренного квадратичного электрогирационного коэффициента $\beta_{31} = (4,51 \pm 0,34) \cdot 10^{-20}$ м 2 /В 2 .

Явление электрогирации предсказано, обнаружено и начало исследоваться совсем недавно. Сейчас можно только указать возможные направления ее использования. По-видимому, электрогирационные элементы могут найти практическое применение в системах управления оптическим излучением, в частности оптических квантовых генераторов.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТЕКСТУРЫ И ЭЛЕКТРЕТЫ

Говоря об электрических кристаллах, нельзя не рассмотреть другие электрические среды, не имеющие кристаллического строения. Такими средами являются пьезоэлектрические текстуры и электреты. Некристаллические электрические среды анизотропны и обладают рядом физических свойств, характерных для кристаллов. Анизотропные среды могут иметь остаточную (аналог спонтанной) электрическую поляризацию, пироэлектрические свойства, а некоторые текстуры — полярную анизотропию; последние могут быть названы полярно-нейтральными и, следовательно, обладать пьезоэлектрическими свойствами. Характеристики пьезоэлектрических текстур, и особенно электретов, весьма специфичны, но здесь мы будем рассматривать только те из них, которые сближают анизотропные среды с электрическими кристаллами.

Пьезоэлектрические текстуры

Текстурами называются однородные среды нерешетчатого строения, образованные из частиц, закономерно ориентированных в пространстве. Примером текстур могут служить: кристаллические текстуры, состоящие из ориентированных кристаллов; волокнистые материалы (например, дерево), электреты, образованные ориентированными электрическими диполями; пьезокерамика (преимущественная ориентация спонтанной поляризации в доменах микрокристаллов); постоянные магниты (упорядочение магнитных моментов монокристаллов) и пр.

Вообще текстуры могут быть изотропными и анизотропными. На возможность возникновения в них пьезоэффекта впервые указал А. В. Шубников, описавший результаты первых исследований пьезоэлектрических текстур.

Симметрия текстуры как среды однородной и бесконеч-

ной определяется симметрией частиц, ее образующих, и их взаимным расположением. Для описания физических свойств текстуры необходимо знать ее точечную симметрию, которая может быть определена как симметрия шара, вырезанного из текстуры. Наиболее низкосимметричная текстура образуется, например, из кристалликов класса 1, находящихся в параллельном положении

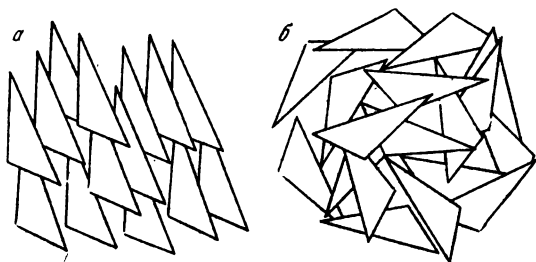


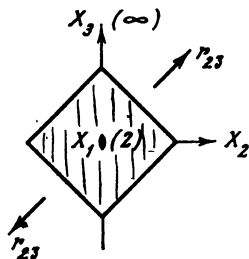
Рис. 72. Условное изображение текстуры симметрии 1 (слева) и симметрии ∞ (справа)

(рис. 72, а). Точечная симметрия такой текстуры описывается группой 1. Если, однако, кристаллики класса 1 ориентированы параллельно только каким-либо определенным ребром и повернуты вокруг этого ребра на любые углы, то текстура будет иметь ось симметрии бесконечного порядка и принадлежать к группе ∞ (рис. 72, б). Точечная группа симметрии такой текстуры будет описываться симметрией вращающегося конуса (см. рис. 4, а). Легко видеть далее, что кристаллики классов $mm2$, $3m$, $4mm$ и $6mm$, имеющие параллельную ориентацию особых полярных направлений и повернутые вокруг этих осей на произвольные углы, образуют текстуру с симметрией неподвижного конуса (группа ∞mm , см. рис. 4, б). Очевидно, что, рассматривая кристаллики другой симметрии и другие законы их упорядоченного расположения, можно получить текстуры, имеющие точечную симметрию, описываемую другими телами вращения (см. рис. 4): $\infty 2$, ∞/m , ∞/mmm , $\infty/\infty 2$, $\infty/\infty/mmm$ *.

* Указанным способом, конечно, могут быть получены и текстуры, принадлежащие к кристаллографическим классам симметрии (пример текстур класса 1 уже приводился), но такие текстуры здесь не рассматриваются как не имеющие (макроскопически) свойств, отличных от свойств кристаллов.

Из семи различных текстур, симметрия которых описывается осями бесконечного порядка, только три являются пьезоэлектрическими. Это текстуры, описываемые группами ∞ , ∞/m , $\infty/2$. Текстуры симметрии ∞/m , ∞/mmm и $\infty/\infty/mmm$ имеют центр симметрии и по соображениям, аналогичным тем, которые были указаны для кристаллов (гл. IV), пьезосвойствами обладать не могут. Текстура симметрии $\infty/\infty/2$ хотя и не имеет центра сим-

Рис. 73. В текстурах симметрии $\infty/2$ особенные полярные направления возникают при деформации r_{23} и r_{31} .



метрии, но в ней пьезополяризация (в общепринятом смысле этого слова) вызвана быть не может, и эта текстура тоже непьезоэлектрическая.

Здесь, так же как и в случае кристаллов, говоря о том, что текстуры симметрии ∞ , ∞/m и $\infty/2$ являются пьезоэлектрическими, предполагается, что геометрически полярным направлениям в текстурах соответствуют электрически полярные. Однако для текстур это, конечно, совершенно необязательно. Так, например, стопка параллельно ориентированных металлических гвоздей (повернутых шляпками в одну и ту же сторону) имеет симметрию ∞/m , но пьезоэффектом не обладает. Вместе с тем геометрической полярности соответствует электрическая для диэлектрических текстур, симметрия которых определяется упорядочением электрических зарядов частиц, их образующих (что в кристаллах имеет место, по-видимому, всегда).

Пьезоэлектрические текстуры симметрии ∞ и ∞/m являются полярными. Текстура симметрии $\infty/2$ вовсе не имеет полярных направлений, но и в ней с помощью сдвиговой деформации может быть создано особенное полярное направление, по которому и ориентируется пьезоэлектрическая поляризация (рис. 73). Здесь приведены матрицы

пьезоэлектрических коэффициентов текстур

$$\begin{pmatrix} & \infty & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 & \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} & \infty & mm & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 & \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} & \infty & 2 & & & & \\ 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \end{pmatrix}$$

Сравнение этих данных с данными табл. 5 показывает, что матрица текстуры ∞ совпадает с матрицей классов 4 и 6, а матрица текстуры ∞mm — с матрицей классов $4mm$ и $6mm$. В свою очередь матрица пьезокоэффициентов текстуры $\infty 2$ одинакова с матрицами кристаллов классов 422 и 622.

Пьезотекстуры из пьезокристаллов. Возможность пьезоэффекта в текстурах, образованных из пьезокристаллов, наиболее очевидна. Каждый имеет возможность приготовить простейшую пьезотекстуру из кристалликов сахара. Для этого необходимо отобрать кристаллики покрупнее и расположить их параллельно оси 2 (кристаллы сахара имеют симметрию 2)*. Если соответствующие полярные концы оси 2 будут ориентированы в одну сторону, текстура будет иметь симметрию ∞ , а если в обе — симметрию $\infty 2$. Такие текстуры, однако, вряд ли будут иметь практическое значение. Хорошо изучены пьезотекстуры, образованные кристалликами сегнетовой соли и титаната бария**. Текстуры последнего соединения имеют исключительно большое значение и широко применяются на практике.

* Положение так ориентированных кристалликов может быть зафиксировано с помощью клея или другого полимеризующегося органического вещества.

** Пьезосвойства этих кристаллов описаны в гл. IV.

Для приготовления пьезотекстуры из сегнетовой соли берут заводской порошок последней и нагревают его в фарфоровом стакане на водяной бане до полного плавления. При нагревании крупные кристаллики начинают плавиться, но одновременно выпадают более мелкие кристаллические иглы, не похожие на кристаллы сегнетовой соли. Перед тем как приступить к изготовлению текстуры, следует дождаться полного их расплавления. Совершенно прозрачный расплав наносят кистью параллельными штрихами на поверхность стекла или металла до тех пор, пока расплав не начинает кристаллизоваться и кисть не станет прилипать к поверхности. Эту операцию повторяют до получения слоя текстуры необходимой толщины. При нанесении расплава на поверхность металла или стекла, имеющих комнатную температуру, сначала выделяются кристаллы тартрата натрия, которые и составляют ориентированную основу текстуры. Прослойки между кристаллами состоят из переохлажденного расплава сегнетовой соли и виннокислого калия в форме густой аморфной массы.

В дальнейшем кристаллы виннокислого натрия разрушаются, происходит перекристаллизация, образуются кристаллы сегнетовой соли. Перекристаллизация идет очень медленно, примерно от 3 до 6 дней, из-за большой вязкости переохлажденного расплава. При изготовлении текстуры плавить сегнетовую соль рекомендуется так, чтобы расплав не терял воду. Потеря расплавом воды увеличивает его вязкость, тем самым затрудняет процесс получения текстуры и удлиняет время ее созревания.

Образовавшаяся текстура имеет преимущественную ориентацию осей с кристалликов вдоль направления движения кисти. Это направление является осью текстуры ∞ . Подсчет показывает, что в направлении оси ∞ по оси с ориентировано в два раза больше кристалликов, чем в перпендикулярном направлении. Плотность текстуры практически не отличается от плотности кристалла ($\sim 1,78 \text{ см}^{-3}$).

Физические свойства текстур из сегнетовой соли описываются в системе координат, в которой за ось X_3 выбрана ось ∞ текстуры, за ось X — направление по толщине текстуры. Ось X_1 выбирается так, чтобы получить правую ортогональную систему координат. Свойства пьезоэлектрических текстур, вообще говоря, отличаются

от образца к образцу. Ниже приводятся наиболее типичные характеристики образцов, вырезанных из длительно хранившихся и хорошо созревших текстур.

Анизотропия диэлектрической проницаемости в текстурах сегнетовой соли выражена слабо. При поле около $1 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ на 70 кГц при $17,5^\circ$ диэлектрическая проницаемость близка к 20 ($\epsilon_1 = 18$, $\epsilon_2 = 19$, $\epsilon_3 = 20$).

Исследования поведения ϵ_1 ($= \epsilon_2$) в зависимости от температуры не приводят к ожидаемому пику вблизи верхней точки Кюри (вблизи которой проводились исследования). Однако при нагреве от 20° ϵ_1 , измеренная на низкой частоте в сильных полях, монотонно возрастает. В слабых полях ϵ_1 практически не зависит от температуры (вплоть до 50°).

Сопротивление текстуры при комнатной температуре составляет около 10^9 — $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а при 42° — около 10^7 — $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Электрическая прочность текстуры имеет величину порядка 50 — $80 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

Экспериментально удается определить пьезоэлектрические модули d_{14} , d_{25} и d_{36} на текстурах из сегнетовой соли. Измеренные статическим методом (по величине пьезозаряда под нагрузкой), эти модули отличаются друг от друга мало. При 20° $d_{14} = 5,5 \cdot 10^{-7}$, а $d_{36} = 2,3 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед. С повышением температуры значения всех пьезомодулей уменьшаются примерно пропорционально повышению температуры. При 40° $d_{14} = 3 \cdot 10^{-7}$, а $d_{36} = 1 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед. Значения пьезомодулей d_{14} и d_{25} текстуры, измеренные динамическим методом (из измерений резонансных и антирезонансных частот колеблющихся пьезоэлектрических брусков), составляют (при 20°) также 5 — $6 \cdot 10^{-7}$ эл.-ст. ед.

Необходимо заметить, что идеальная текстура симметрии $\infty 2$ не должна обладать пьезомодулем d_{36} . Наличие отличного от нуля пьезомодуля d_{36} просто указывает, что реальная текстура только в первом приближении может описываться группой симметрии $\infty 2$, а на самом деле имеет более низкую симметрию, по-видимому, симметрию группы 222. Из приведенных выше данных по измерениям ϵ также можно было видеть более низкую (чем $\infty 2$) симметрию пьезотекстуры. Этому выводу не противоречат и экспериментальные условия приготовления текстуры.

Пьезоэлектрические текстуры из сегнетовой соли (как и вообще пьезотекстуры) имеют ряд преимуществ перед

кристаллическими пьезоматериалами. Первое из этих преимуществ — простота изготовления пьезотекстур. Второе — возможность приготовить пьезотекстуры больших (практически неограниченных) размеров и любых форм.

С помощью пьезотекстур из сегнетовой соли можно возбуждать колебания различного рода пластинок и по пыльным фигурам (фигурам Хладни) изучать эти колебания. В качестве пластин в этом случае можно прямо использовать пьезотекстуры. Electroдами обычно служат покрытия из аквадага. Колебания пластин возбуждаются за счет обратного пьезоэффекта при подключении электродов к звуковому генератору. При совпадении частоты генератора с частотой одной из мод колебаний пластинки наступают интенсивные резонансные колебания последней; характер колебаний виден из расположения прощка, покрывающего перед возбуждением равномерно всю пластинку.

Наряду с монокристаллами кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков находит (и подчас даже более широкое) применение пьезоэлектрическая керамика этих соединений. Часто она представляет собой продукт обжига тонко размолотой смеси спрессованных порошков двуокиси титана TiO_2 и углекислого бария $BaCO_3$ (в стехиометрическом соотношении) при $1450-1470^\circ$. На практике применяются и другие пьезокерамики кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, в частности на основе $BaTiO_3$ с некоторыми добавками (например, $95\% BaTiO_3 + 5\% PbTiO_3$).

Керамика состоит из множества монокристаллов, произвольно ориентированных в пространстве. Отдельные монокристаллики керамики разбиты на домены. Чаще всего домены принадлежат к группам симметрии $mm2$, $3m$, $4mm$. Совокупность таких доменов, произвольно ориентированных в пространстве, образует текстуру, принадлежащую к группе симметрии $\infty/\infty/mmm$. Эта изотропная центросимметричная текстура пьезоэлектрическими свойствами не обладает.

Чтобы придать керамике пьезосвойства, ее поляризуют: выдерживают в сильном электрическом поле; $P_{сп}$ отдельных микрокристалликов ориентируются при этом по полю. Сложные процессы взаимодействия доменов, упорядочения примесей и т. д. приводит к тому, что на-

правление $P_{\text{сп}}$ и пьезоэлектрические свойства сохраняются в керамике и после снятия поля. В соответствии с принципом симметрии Кюри поляризованная керамика принадлежит к группе симметрии ∞mm (« $\infty/\infty/mmm + \infty mm = \infty mm$ »), т. е. является пьезоэлектрической текстурой.

Детальное рассмотрение показывает, что не во всех микрокристалликах $P_{\text{сп}}$ совпадает с направлением поляризуемого поля. Полярные оси отдельных монокристаллов оказываются заключенными внутри некоторого телесного угла θ , величина которого определяется механизмом поляризации. Оказывается, что в случае равномерного распределения векторов $P_{\text{сп}}$ в пределах угла θ поляризация керамики

$$P^k = \frac{1 + \cos \theta}{2} P_{\text{сп}}. \quad (\text{VI.1})$$

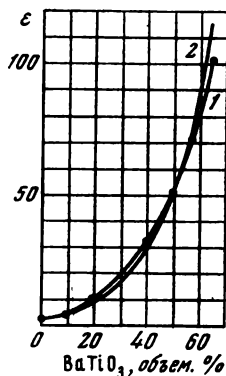
Угол θ в хорошо заполяризованной керамике не превышает 55° . Средние значения пьезомодулей такой керамики составляют (в эл.-ст. ед.): $d_{33}^k \cong 50 \cdot 10^{-7}$, $d_{31}^k = -20 \cdot 10^{-7}$, $d_{15}^k = 70 \cdot 10^{-7}$, что примерно раза в два меньше, чем значение модулей d для монокристаллов (см. табл. 6).

В ряде случаев представляют интерес не чисто керамические пьезотекстуры, а текстуры, содержащие порошок керамики, скрепленный каким-либо веществом. Такая двухкомпонентная (или многокомпонентная) гетерогенная система, будучи заполяризованной, также приобретает пьезоэлектрические свойства. Строго говоря, и пьезо-керамика — не гомогенная система, так как содержит определенный объем пор, плавень и т. д.

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства гетерогенных систем зависят не только от объемных концентраций компонентов (θ_i), их удельных свойств (ϵ_i , d_i), но и от взаимного расположения этих компонентов. В двухкомпонентной системе взаимное расположение частиц может быть сведено в основном к двум типам: 1) матричным системам, в которых один из компонентов представляет связанное вместилище (матрицу) для изолированных друг от друга частиц других компонентов; 2) смесям, в которых частицы каждого компонента расположены либо статистически, либо по определенному закону, причем ни один из компонентов не образует матрицу. Примерами

Рис. 74. Диэлектрическая проницаемость смеси BaTiO₃ — полистирол в зависимости от концентрации BaTiO₃,

1 — экспериментальная кривая;
2 — кривая, рассчитанная по формуле (VI.4)



систем первого типа могут служить жидкость с пузырьками воздуха, стекло с порами воздуха, а второго — смесь порошков двух диэлектриков или металлов, металла и диэлектрика.

Для матричных систем диэлектрическая проницаемость может быть рассчитана по формуле Максвелла

$$\epsilon = \epsilon_0 \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1 - 2\theta_1(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{2\epsilon_0 + \epsilon_1 + \theta_1(\epsilon_0 - \epsilon_1)}, \quad (\text{VI.2})$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость матричной среды, а ϵ_1 и θ_1 — диэлектрическая проницаемость и концентрация компоненты, являющейся включением.

Для смесей справедлива формула Лихтенекера

$$\epsilon = \epsilon_1^{\theta_1} \epsilon_2^{1-\theta_1}, \quad (\text{VI.3})$$

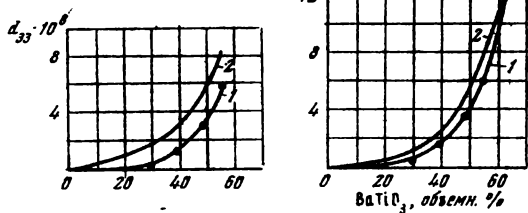
которая в логарифмической форме имеет вид

$$\lg \epsilon = \theta_1 \lg \epsilon_1 + (1-\theta_1) \lg \epsilon_2, \quad (\text{VI.4})$$

где индекс «1» относится к первой компоненте, а «2» — ко второй. Удовлетворительное соответствие эксперимента логарифмическому закону (VI.4) можно видеть из рис. 74 для смеси BaTiO₃ — полистирол.

Пьезосвойства гетерогенных систем могут быть характеризованы величиной пьезозаряда (т. е. коэффициентами d или e) или величиной разности потенциалов (т. е. коэффициентами g или h). Учитывая, что в литературе чаще всего приводятся значения коэффициентов d , приведем расчетные формулы коэффициентов g через величины d и e для двух случаев: для матричной системы с одной пьезо-

Рис. 75. Пьезоэлектрические свойства некоторых гетерогенных систем, содержащих BaTiO_3 , слева — матричная система BaTiO_3 , — карбинольный клей; справа — смесь BaTiO_3 , — полистирол (1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные по соответствующим формулам)



электрической компонентой, которая является включением, и для смеси, в которой только одна компонента является пьезоэлектрической. С учетом (IV.8) $d \sim eg$ и (VI.2) будем иметь для матричной системы

$$g = 4\pi d_1 \theta_1 \left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_1} \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1 - 2\theta_0(\epsilon_0 - \epsilon_1)}{2\epsilon_0 + \epsilon_1 + \theta_1(\epsilon_0 - \epsilon_1)} \right] \quad (\text{VI.5})$$

и для смеси

$$g = 4\pi d_1 \theta_1 \epsilon_1^{-1} [\epsilon_1^{\theta_1} \epsilon_2^{\theta_2}]. \quad (\text{VI.6})$$

Расчетные и экспериментальные значения d для матричной системы BaTiO_3 ($\epsilon_1 = 1095$, $d_1 = 3,2 \cdot 10^{-6}$) — карбинольный клей ($\epsilon_2 = 5,7$, $d_2 = 0$) приведены на рис. 75; смесь BaTiO_3 — полистирол дает столь же удовлетворительное совпадение.

Из керамических материалов сравнительно просто изготавливать пьезоэлементы равной формы и больших размеров, но еще проще делать их из гетерогенных систем (содержащих то или иное органическое вещество, «цементирующее» порошок) путем прессования. Подобные системы (так же как и пьезотекстуры из сегнетовой соли) эффективно используются для получения изгибных колебаний у различного рода мембран: на исследуемую мембрану путем прессования наносят текстуру (покрывающую всю пластинку или ее часть), которая после поляризации, деформируясь при приложении переменного поля (за счет обратного пьезоэффекта), возбуждает ту или иную моду колебаний пластинки.

Древесина как пьезоэлектрическая текстура. Наличие пьезоэлектрических свойств в древесине имеет принципиальное значение, поскольку еще недавно считалось, что пьезоэлектричество возможно только в монокристаллах или в крайнем случае в пьезоэлектрических текстурах из кристаллических зерен. Древесина же представляет собой материал биологического происхождения, который, по последним данным, совершенно не содержит в своей органической структуре кристаллических областей. Пьезоэлектрические свойства проявляются прежде всего в ориентированной компоненте древесины — целлюлозе. Пьезоэлектрический эффект возможен в стеблях всех целлюлозосодержащих растений, а в некоторых из них уже изучен количественно.

Наиболее просто пьезоэлектрические свойства могут быть обнаружены на двухслойных образцах высушенной фанеры. Такой образец представляет собой своеобразный биморфный элемент (рис. 76). Ориентация слоев в образце взаимно перпендикулярная, что создает при его изгибе удвоенную пьезополяризацию. В качестве электродов может использоваться аквадаг. Наружные электроды имеют заряд одного знака, а внутренние (склеиваются слои, тоже покрытые внутри аквадагом) — другого. Регистрировать пьезополяризацию такого элемента можно с помощью обычного электрометра.

Для описания пьезоэлектрических свойств древесины используется ортогональная система координат (рис. 77). Осями этой системы являются главные структурные направления древесины в стволе: X_1 — радиус ствола, X_2 — касательная к годовым слоям (тангенциальное направление), X_3 — высота ствола (продольное направление).

Изучение пьезоэлектрических свойств производилось в статическом и динамическом режимах на высушенной древесине. При первых же исследованиях было установлено, что у древесины имеются только два значительных по величине пьезоэлектрических модуля: d_{14} и d_{25} , значения которых (в эл.-ст. ед.) для некоторых пород приведены ниже. Для указанных модулей обычно имеет место соотношение $|d_{14}| > |d_{25}|$ и реже соотношение $|d_{14}| = |d_{25}|$ *;

* Обычно принимается, что если пьезомодуль d_{25} положительный, то d_{14} оказывается отрицательным.

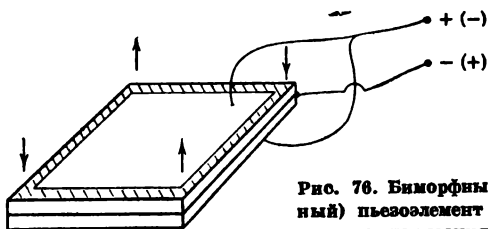


Рис. 76. Биморфный (двухслойный) пьезоэлемент из фанеры и его поляризация

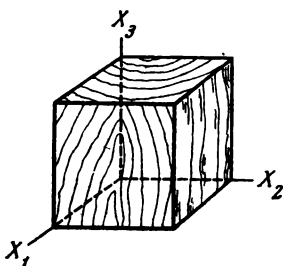


Рис. 77. Ортогональная система координат, принимаемая для описания пьезоэлектрических свойств древесины

пьезомодули древесины на порядок ниже пьезомодулей кристаллического кварца.

Древесная порода	d_{14}	d_{25}	Древесная порода	d_{14}	d_{25}
Дуб	-0,25	0,24	Осина	-0,58	0,36
Ясень	-0,37	0,31	Сосна	-0,65	0,44
Бук	-0,31	0,26	Самшит	—	0,10
Береза	-0,55	0,44	Фисташка	-0,04	—

В соответствии с пьезотензорами текстур (с. 172) равенство $|d_{14}| = |d_{25}|$ является признаком принадлежности текстуры к группе симметрии $\infty 2$. Из рис. 77, однако, нетрудно видеть, что периферийные образцы имеют более низкую симметрию. При определенных условиях (достаточно большом радиусе годовых слоев) образец имеет симметрию 222*. Это означает, что такой образец будет обладать также и пьезомодулем d_{36} . Этот модуль был обнаружен в более поздних опытах, хотя он на поряд-

* В общем случае симметрия периферийного образца описывается группой 1. Экспериментально обнаружены пьезомодули d_{13} и d_{23} , свидетельствующие о более низкой симметрии некоторых образцов по сравнению с симметрией, описываемой группами $\infty 2$ и 222.

док (и даже на два) ниже значений пьезомодулей d_{14} и d_{25} .

Таким образом, в зависимости от особенностей морфологического строения древесины (конусность годовых слоев, отступление их формы от кольцевой и пр.), а также от того, из какого места ствола вырезан образец, пьезоэлектрические свойства небольших образцов древесины могут характеризоваться различными группами симметрии, из которых группа $\infty 2$ является самой высокой, а 1 — самой низкой. Однако при всех условиях наибольшими по величине оказываются только два пьезоэлектрических модуля: d_{14} и d_{25} .

Детальные исследования строения и свойств соединений, образующих древесину, показали, что за ее пьезоэлектрические свойства ответственна целлюлоза. Волокна целлюлозы в древесине ориентированы вдоль ствола. Будучи полярными и имея симметрию 1, эти волокна (при условии, что полярные концы могут быть ориентированы как «вверх», так и «вниз») образуют пьезоструктуру с симметрией $\infty 2$.

После изучения пьезосвойств древесины и выяснения роли целлюлозы в этих свойствах были изучены пьезоэлектрические свойства многих других материалов, содержащих целлюлозу. Само собой разумеется, что пьезоэлектрические свойства обнаруживаются только в таких целлюлозных материалах, которые имеют упорядоченное расположение целлюлозных волокон (клеток). Данные о пьезоэлектрических свойствах некоторых целлюлозных материалов приведены ниже. Данные выражены в % к d_{14} ольхи, равному $0,242 \cdot 10^8$ эл.-ст. ед.

Древесина ольхи, шпон	100
Целлофан	3,7
Целлулоид	27,2
Бумага из древесной целлюлозы	12,8
Ориентированные вискозные нити в затвердевшем клее БФ-2	78,5
Белая сульфатная целлюлоза	11,4
Ориентированная сульфатная целлюлоза специальной варки	103,0
Бумага из хлопкового волокна	10,0

Пьезоэлектричество в горных породах. При определенной взаимной ориентации кристаллов — пьезоэлектриков минералов, образующих горные породы, может возникнуть текстура, обладающая пьезоэлектрическими свойствами.

К настоящему времени известно около 70 минералов, которые согласно их симметрии должны обладать пьезоэлектрическими свойствами. Наличие пьезоэффекта качественно установлено в ряде минералов: бораците, вурцит, клиноэдрите, кронштедтите, кварце, лангбейните, лейкофане, мелифане, сколеците, стибнотакталите, струвите, гематите, турмалине, цуните, шортите, эдингтоните, эпистильбите, эпсомите. Количественно пьезоэлектрический эффект измерен в кварце, сфалерите, турмалине, нефелине, конкритините, бораците и др.

Наиболее распространены в природе кварц и нефелин, являющиеся породообразующими минералами горных пород. Кварц — основа кварцитов и песчаников; кроме того, кварц встречается в значительных количествах в таких изверженных породах, как гранит, кварцевый порфир, гранитопорфир, липарит и т. д. Кварц часто образует жильные тела различных размеров. Нефелин входит в состав изверженных щелочных горных пород (нефелиновые сиениты, уртиты, хибиниты, цеолиты и др.).

Горные породы в естественном залегании подвергаются воздействию различных тектонических процессов, что обуславливает определенную закономерность в расположении зерен минералов, т. е. текстурирование.

В литературе указывают на различные типы ориентировки зерен кварца. При этом довольно распространенной формой их ориентировки являются линейная (оптические оси ориентированы в одном направлении) и поясовая, которая характеризуется ориентацией оптических осей зерен кварца параллельно определенной плоскости. Кварц энантиморфен, и в природе встречается одинаковое число индивидуумов правой и левой модификации. В принципе из кристаллов кварца возможно образование всех трех типов пьезоэлектрических текстур, обладающих осями бесконечного порядка ∞ , ∞ *тт*, ∞ 2.

Текстура типа ∞ образуется путем всевозможных переносов кристалликов (принадлежащих только к одной энантиморфной модификации) параллельно электрической оси X_3 с последующим их поворотом вокруг этой оси на произвольные углы. Ось X_3 является осью текстуры. Текстура типа ∞ *тт* образуется так же, как и текстура ∞ , с той лишь разницей, что для образования текстуры ∞ *тт* необходимы кристаллики обеих энантиморфных модификаций. Текстура типа ∞ 2 образуется из кристалли-

ков одной энантиоморфной модификации. Поворот пересеченных кристалликов в этом случае осуществляется вокруг оптической оси X_3 , являющейся осью текстуры.

Представляется маловероятным осуществление рассмотренных трех типов текстур, содержащих кристаллы кварца, в реальных условиях. Учитывая существование обеих энантиоморфных модификаций кварца в природе, можно лишь допустить реальность текстур типа ∞mt . Заметим, однако, что образование и этих текстур требует довольно жестких условий: линейной ориентировки электрических осей (причем «положительные» их концы должны быть направлены в одну сторону) и поясовой ориентировки оптических осей.

Несмотря на малую вероятность существования в природе рассмотренных типов текстур, необходимо считаться с фактом реального существования пьезоэффекта в некоторых породах, содержащих кварц. Более всего вероятно, что в природе могут образовываться пьезотекстуры (содержащие кварц) с симметрией $\bar{6}m2$. Такая текстура получается тогда, когда кристаллики кварца обеих энантиоморфных модификаций ориентированы оптическими осями параллельно друг другу без поворотов. В текстуре будет иметь место линейная ориентация оптических осей зерен, наблюдаемая в некоторых природных образцах. Следует заметить при этом, что сама по себе поясная (возникающая в случае текстур ∞mt) или линейная (возникающая в случае текстур $\infty 2$) ориентация оптических осей не является признаком того, что текстура обязательно будет пьезоэлектрической; для этого необходима определенная ориентация электрических осей.

Не составляет принципиальных трудностей рассмотрение текстур, содержащих другие пьезоэлектрические кристаллики: турмалин, сфалерит, нефелин. В частности, из турмалина (группа симметрии $3m$) проще всего получить текстуру типа ∞mt . Кристаллы сфалерита (группа симметрии $\bar{4}3m$) образуют пьезоэлектрическую текстуру только в том случае, если все его кристаллики находятся в параллельном положении (также группа $\bar{4}3m$). Из нефелина (группа симметрии 6) проще всего приготовить текстуру типа ∞ . Реальное существование только что указанных текстур уже установлено.

Пьезосвойства горных пород были впервые качественно изучены динамическим методом (с использованием

ультразвукового сейсмокопа). Количественно пьезоэлектрический эффект изучался в кварцсодержащих горных породах типа гранитов, гнейсов, кварцитов и жильного кварца статическим методом (сдавливание образцов прессом и регистрация разности потенциалов струнным электрометром). При этом измерялись в основном пьезомодули продольного пьезоэффекта. Данные о величине поперечного эффекта почти отсутствуют; не определялись также пьезомодули при действии сдвиговых напряжений. Заметим, что статический метод измерения пьезоэлектрического эффекта горных пород требует весьма тщательной подготовки образцов. Они должны быть полностью очищены от загрязнений и просушены до полного удаления влаги.

Количественные данные, полученные для образцов гранитов, показали, что в малых образцах крупнозернистых пород пьезоэлектрический эффект определяется не пьезоэффектом текстуры, а пьезоэффектом некомпенсированных отдельных зерен. Поэтому для получения достоверных данных должен быть правильно выбран размер образца с учетом содержания кварца, размера зерен и степени их ориентировки относительно оптической оси.

В табл. 11 приводятся значения пьезомодулей, измеренные на образцах гранитов, имеющих размеры, достаточные для того, чтобы иметь возможность фиксировать пьезоэффект за счет текстуры, а не за счет некомпенсированных зерен. Система координат образца X', Y', Z' — произвольная. Из таблицы следует, что граниты

Таблица 11

Пьезоэлектрические модули гранитов, вл.-ст. ед.

Особенности структуры и номер месторождения	Размер образца, см ³	$d_{33} \cdot 10^{10}$	$d'_{11} \cdot 10^{10}$	$d'_{22} \cdot 10^{10}$
Крупнозернистый (I)	108	0,7	0,6	0,1
	274	2,3	0,9	0,48
Крупнозернистый (II)	830	0,6	0,4	0,2
Среднезернистый (I)	200	1,6	1,5	1,2
Среднезернистый (II)	501	0,5	0,2	0,1
Мелкозернистый	137	0,7	0,4	-0,2
	334	0,6	0,4	0,1

обладают небольшим пьезоэффектом, составляющим (по пьезомодулям) около 0,1% от пьезоэффекта кварца.

Жильный кварц обладает большим пьезоэффектом, чем граниты. Так, в одном из образцов, имевшем ось Z' , ориентированную близко к направлению оси текстуры (по видимому, оси ∞), пьезомодуль d_{33} составлял около 5% пьезомодуля d_{11} кварца и пьезомодули d'_{11} и d'_{22} были на порядок ниже пьезомодуля d'_{33} . Изучение ориентации оптических осей образца показало, что они имеют (хотя и не вполне четко выраженное) поясовое расположение, что позволяет предполагать текстуру типа ∞mt .

На других образцах было найдено осевое расположение оптических осей, которое вместе с пьезосвойствами указывает на возможную симметрию текстуры $\bar{6}m2$. Для таких образцов измерялся пьезоэффект не только по оси текстуры (пьезомодуль d_{33}), но и в перпендикулярном направлении: пьезомодули d_{11} и d_{22} . При этом делались различные грани образца, параллельные оси текстуры. За исходную ориентацию этих граней брались те, которые соответствовали максимуму пьезомодуля d_{11} и минимуму пьезомодуля d_{22} . После этого делались другие грани, повернутые по отношению к исходным на 5° , и т. д.

Ниже дан пример зависимости пьезомодулей d_{11} и d_{22} от угла поворота граней для одного из образцов жильного кварца, имеющего осевую ориентацию оптических осей. Жильный кварц представлял собой однородный агрегат, основная масса зерен которого имела форму сплюснутых трехосных эллипсоидов со средними размерами по трем осям соответственно 0,07; 0,1 и 0,02 мм. Расчет изменений пьезоэффекта для класса $\bar{6}m2$ в плоскости, перпендикулярной оси Z , дает хорошее совпадение относительных изменений пьезомодулей с экспериментальными. Последнее обстоятельство позволяет с достаточным основанием считать, что некоторые образцы кварцитов и жильного кварца действительно являются пьезоэлектрическими текстурами, принадлежащими к группе $\bar{6}m2$.

Угол ориентации граней по отношению к исходному состоянию	d_{11}	d_{22}
0°	28	4
5°	23	10
10°	12	19
15°	7	24
20°	6	33

Кроме кварцсодержащих горных пород, динамическим методом исследованы породы, содержащие турмалин и нефелин. Измеренное этим методом значение пьезомодуля d_{33} естественного монокристалла нефелина оценивается в $4 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Пьезоэлектрические свойства нефелинсодержащих пород, таких, как апатитовые нефелины, штолиты, уртиты, имеют тот же порядок величины, что и свойства гранитов.

Пьезоэлектрические свойства горных пород находят практическое использование в геофизике. В настоящее время разработана методика поисков жильного кварца и пегматитовых жил, скрытых под наносами. Суть этой методики сводится к следующему. При помощи груза копра или взрыва создаются упругие волны, которые, достигнув породы, обладающей пьезоэлектрическим эффектом, возбуждают электромагнитные волны; электрическая составляющая последних регистрируется посредством специальной аппаратуры.

Некоторые замечания о пьезоэффекте в костях человека и животных. Древесина и другие содержащие целлюлозу материалы являются не единственными материалами биологической природы, обладающими пьезоэлектрическими свойствами. Сравнительно недавно пьезоэффект был обнаружен в костях и сухожилиях человека и некоторых животных. Эффект исследовался статическим и динамическим методами и был измерен количественно.

Установлено, что пьезоэлектрические свойства сухожилий и костей человека, лошади и коровы выражены еще более четко, чем пьезоэлектрические свойства древесины. Эти материалы, как оказалось, представляют собой пьезоэлектрическую текстуру симметрии ∞ и описываются первой из матриц, приведенных на с. 172.

Любопытно при этом, что ось кости и ось ∞ текстуры не совпадают и составляют друг с другом некоторый угол (до 10°). Однако если рассмотреть естественную пространственную ориентацию той или иной кости, то оказывается, что ось текстуры ∞ близка к направлению вертикали к поверхности земли.

Пьезокоэффициенты d_{14} и d_{25} костей составляют около $6 \cdot 10^{-9}$ эл.-ст. ед. Для сухожилий эти значения выше; для одного из образцов они равны (в эл.-ст. ед.)

$$\begin{aligned}d_{14} &= -8,2 \cdot 10^{-8}, & d_{15} &= 4,2 \cdot 10^{-8}, \\d_{31} &= 2 \cdot 10^{-9}, & d_{33} &= 2,6 \cdot 10^{-9}.\end{aligned}$$

Микроструктура костей представляет собой тонкие слои спиралей колагенных фибрил, произвольно закрученных по правому и левому винтам. Пьезосвойства костей и сухожилий объясняются упорядоченным расположением кристаллитов фибрил калогена. Текстура симметрии ∞ допускает при этом, что кристаллиты могут принадлежать к группам 1, 2, 3, 4 и 6. Для получения текстуры с указанными выше пьезосвойствами в кристаллитах групп 1 и 2 необходимо их произвольное разупорядочение в плоскости, перпендикулярной оси ∞ , при условии, что определенное направление (направление $P_{сп}$) в кристаллите группы 1 и ось 2 в кристаллите группы 2 ориентированы по оси ∞ .

Увлажнение образцов приводит к понижению пьезосвойств (по-видимому, за счет роста проводимости образцов). При нагреве образцов выше $100-120^\circ \text{C}$. пьезоэффект исчезает, что объясняется расплавлением кристаллитов. Заметим при этом, что по соображениям, указанным при описании пьезотекстур из древесины, нет необходимости привлекать для объяснения пьезоэффекта в костях и сухожилиях обязательно кристаллическую структуру. Эти свойства могут обеспечить и определенное упорядочение молекул белка. Высказывается предположение, что в пьезоэффекте костей и сухожилий могут играть какую-то роль водородные связи.

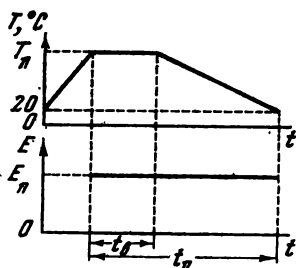
Электреты

Электреты — аморфные и поликристаллические вещества, обладающие свойством сохранять электрическую поляризацию, вызванную внешним электрическим полем. Такая поляризация называется остаточной. Процесс образования некоторых электретов связан с тепловым воздействием на вещество электрического поля. Электреты, полученные по этому способу, иногда называют термоэлектретами*. Остаточная поляризация может быть создана и за счет фотопроводимости веществ. Электреты, получаемые за счет этого явления, при приложении поля освещаются. Такие электреты принято называть фотоэлектретами.

* Здесь часто термоэлектреты будут называться просто электретами.

Электреты, таким образом, являются заполяризованными диэлектриками, так же как пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики. Последние, однако, заполяризованы спонтанно, самопроизвольно, в то время как под электретами понимают диэлектрики, заполяризованные «принудительно» и сохраняющие эту поляризацию.

Термоэлектреты. История открытия электретов есть в конечном счете история поиска электрического аналога



78. Режим формирования термоэлектретов

$T_{\text{п}}$ — температура поляризации;
 $t_{\text{в}}$ — время выдержки;
 $t_{\text{п}}$ — время поляризации;
 $E_{\text{п}}$ — поле поляризации

постоянного магнита. В гл. I уже рассматривались некоторые аспекты этой аналогии. На возможность создания электрического аналога постоянного магнита указывал в конце прошлого столетия английский ученый Хевисайд; слово «электрет» введено в научную литературу им.

Первые успешные опыты по получению электретов были выполнены японским физиком Эгучи в 1922 г. Он приготовил первый электрет из смеси карнаубского воска (смола одной из разновидностей пальм), канифоли и пчелиного воска. Способ приготовления первых электретов — практически тот же, что и способ приготовления электретов из органических смол в настоящее время. В основе способа лежит представление о том, что электрет можно образовать за счет легкого поворота электрическим полем структурных электрических диполей вещества в расплавленном состоянии с последующим «замораживанием» этих диполей в ориентированном положении при охлаждении вещества в электрическом поле. Представление о режиме формирования термоэлектретов можно получить из рис. 78. В опытах Эгучи с карнаубским воском нагревание вещества велось вплоть до 130°C . Поверхностная плотность заряда σ' образованных электретов составляла 10^{-3} — 10^{-2} мкК/см². Величина плотности зарядов σ' практически не менялась в течение ряда лет.

Длительное время термоэлектреты изготавливались из таких органических веществ, как канифоль, смолы, пчелиный воск. В 1953 г. были получены первые электреты из полимеров (полиметилметакрилат — плексиглас, нейлон и др.). Несколько позднее появились электреты из нафталина, серы, эбонита и только в 1956 г. А. Н. Губкин и Г. И. Сканиви получили первые электреты из неорганических керамических материалов (CaTiO_3 , MgTiO_3 и др.).

На основании первых исследований предполагалось, что электреты можно получить только из дипольных (имеющих в структуре постоянные электрические диполи) диэлектриков, обладающих малой электропроводностью (10^{-16} — 10^{-18} Ом $^{-1}$.см $^{-1}$). Позднее в связи с обнаружением в электретах остаточных зарядов, распределенных по объему электретов, подчеркивалась важность наличия ионной проводимости для веществ, из которых можно приготовить электреты. Однако возможность получения электретов из неполярных керамических диэлектриков, обладающих сравнительно высокой проводимостью (10^{-10} — 10^{-1} Ом $^{-1}$.см $^{-1}$), указывает на еще более широкий класс веществ, из которых можно получить электреты, и на трудность выбора наиболее существенных свойств электретных материалов.

Выше уже приводилось примерное значение поверхностной плотности зарядов остаточной поляризации электретов. Существует много методов измерения этой плотности. Наиболее распространенными, однако, являются метод электростатической индукции и метод измерения тока деполяризации. В первом случае заряд σ' измеряется через индуцированный заряд $\sigma_{\text{инд}}$ на электроде, расположенном на небольшом расстоянии от поверхности электрета. При изменении величины зазора во внешней цепи течет ток, по величине которого можно рассчитать величину σ' . Метод деполяризации сводится к изменению тока, текущего во внешней цепи при разрушении остаточной поляризации при нагреве электрета. Представление о зависимости тока деполяризации от температуры можно получить на рис. 79. По величине площади под кривой тока определяется заряд, запасенный в электрете при поляризации, а из него — поверхностная плотность зарядов σ' . Измеренные по этому методу значения σ' для электретов из карнаубского воска составляют $\sim 10^{-1}$ мК/см 2 , а для керамических электретов 10 — 10^2 мК/см 2 . Эти зна-

чения лежат в тех же пределах, что и значения $P_{\text{сп}} = \sigma$ для пироэлектриков и сегнетоэлектриков.

Остаточный заряд σ' определяет внешнее и внутреннее электрическое поля электрета. Для плоского разомкнутого (свободного) электрета с линейными размерами электродов много большими, чем расстояние между ними,

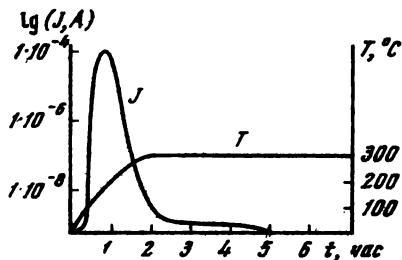


Рис. 79. Зависимость тока деполаризации J от температуры T и времени t для керамического электрета на CaTiO_3 .

поле вне электрета равно нулю ($E_0 = 0$). Поле внутри электрета E_i в этом случае зависит от величин σ' и диэлектрической проницаемости электрета ϵ . Поскольку заряды σ' в вакууме создают напряженность поля (см. I.3)

$$E_0 = 4\pi\sigma', \quad (\text{VI.7})$$

то в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ эта напряженность будет в ϵ раз меньше:

$$E_i' = 4\pi \frac{\sigma'}{\epsilon}. \quad (\text{VI.8})$$

Свободный электрет конечных размеров с малой разницей между линейными размерами электрета и его толщиной имеет поле рассеяния (см. рис. 12). Это означает, что для такого электрета поле вне его не везде равно нулю и может достигь, в частности у краев, значений, сравнимых со значениями поля внутри электрета.

Очевидно, что в электрическом закороченном электрете поле остаточной поляризации σ' нейтрализовано свободными зарядами $\sigma_0 = \sigma'$. В этом случае поле вне и внутри электрета равно нулю*.

* Остаточная поляризация в этом случае маскируется свободными зарядами, но не утрачивается; удалив свободные заряды, можно опять обнаружить и измерить остаточную поляризацию электретов и рассчитать соответствующую ей напряженность поля.

Значительный интерес представляет электрет с воздушным зазором между одним из электродов и поверхностью электрета (другой электрод в этом случае плотно контактирует с другой поверхностью электрета). Очевидно, что при достаточно узком зазоре (рис. 80) на неконтактируемом электроде будет индуцироваться заряд σ_0 .

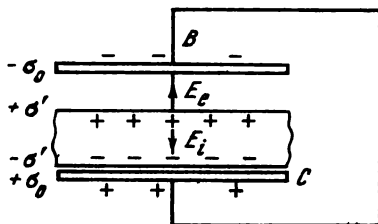


Рис. 80. Поле в электрете с зазором

близкий по величине σ' . Внутри такого зазора напряженность поля будет близка к величине

$$E_e' = E_0 = 4\pi\sigma_0. \quad (\text{VI.9})$$

По мере увеличения зазора заряд σ_0 уменьшается, и при достаточно большом зазоре напряженность поля E_0 в нем будет близка к нулю. Это эквивалентно полю свободного электрета вне его.

Поле внутри электрета и в зазоре может достигать больших значений даже при малых величинах σ' . Так, например, при $\sigma' = 10^{-2}$ мК/см² и $\epsilon = 10$ в тонком электрете больших размеров напряженность поля составит около 10 кВ·см⁻¹, а в очень узком зазоре — около 100 кВ·см⁻¹. Приведенные особенности полей в электретах учитываются при выборе условий их хранения и эксплуатации.

Исследования показывают, что поляризация электретов имеет объемный характер: разрезав электрет на две части параллельно его плоскостям, мы всегда получим два электрета. Объемный характер поляризации электретов может быть обусловлен как «вмерзанием» диполей по всему объему, так и закреплением смещенных ионов. В последнем случае разрезанные половинки могут содержать поначалу ионы одного знака, но поле этих ионов впоследствии за счет внешних зарядов обеспечивает состояние, близкое к исходному (когда электрет не был разрезан).

Еще в первой главе при обсуждении аналогий между «электриками» (электретами) и постоянными магнитами указывалось, что в конце концов электреты деполяризуются, хотя это и не значит, что электретное состояние в них разрушается. Время этой деполяризации определяется главным образом проводимостью электрета.

Прежде всего в этой связи заметим, что на поверхности реальных электретов можно иметь заряды двух типов: так называемые гетерозаряды и гомозаряды. Гетерозаряды — это связанные заряды электрета на его поверхности, образующиеся при его формировании и имеющие знаки, противоположные знакам соответствующих электродов, подключаемых при формировании. Гомозаряды — это свободные заряды, экранирующие в той или иной степени гетерозаряды. Знаки гомозарядов те же, что и знаки электродов, подключаемых при формировании электрета. Отсюда ясно, почему заряд электрета из карнаубского воска, измеренный по методу электростатической индукции, меньше заряда, измеренного путем разрушения поляризации при нагревании. В первом случае фактически измеряется не весь остаточный заряд (гетерозаряд), а разность между гетерозарядом и гомозарядом (свободным, экранирующим).

Соотношение между гетерозарядом и гомозарядом меняется со временем, причем для различных электретов по-разному. В некоторых электретах после поляризации обнаруживается гетерозаряд, спадающий постепенно до нуля (рис. 81, а). В других после быстрого спада заряда до нуля обнаруживается гомозаряд, который сохраняется длительное время (рис. 81, б). В третьих сразу обнаруживается гетерозаряд, сначала возрастающий, а затем постепенно уменьшающийся (рис. 81, в). Электреты, обнаруживающие только спадающий гетерозаряд, образуются при поляризующих полях $5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. При полях более высоких, чем $10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, образуются электреты, имеющие только гомозаряд (третий случай). В полях $5\text{—}10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ образуются электреты, у которых гетерозаряд постепенно переходит в гомозаряд. Такая зависимость поля зарядов от поляризующего поля (справедливая, вообще говоря, не всегда) обуславливается тем, что в слабых полях заряды из электродов или ионы из зазора диэлектрика с электродом на диэлектрик не переходят, а при сильных полях это имеет место уже в процессе поляризации.

Различные электреты сохраняют остаточную поляризацию по-разному. Электреты из карнаубского воска имеют «время жизни» несколько лет. Керамические электреты хранят свои заряды около двух лет. Электреты из полимеров менее стабильны (они сохраняются месяцы). Некоторые электреты лучше сохраняются в закороченном состоянии. Поле внутри такого электрета, как уже указывалось выше, равно нулю, что предохраняет его от разряда за счет внутренней проводимости. Срок сохранности

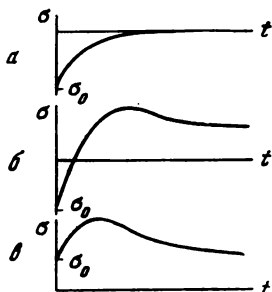


Рис. 81. Зависимость заряда электретов от времени после поляризации

электретов зависит и от таких внешних условий, как ионизирующее излучение, влажность, температура и пр.

К настоящему времени хорошо разработана феноменологическая теория термоэлектретов. Эта теория исходит из представлений о наличии в электретах большой, медленно убывающей остаточной поляризации. Время спада остаточной поляризации определяет время жизни электрета. Свободные заряды внутри электрета и вне его способны изменяться только под действием поля остаточных зарядов. Соотношение между длительностью сохранения остаточной поляризации и электропроводностью электрета определяет время его жизни.

Из теории следует, что для электретов с остаточной поляризацией, сохраняющейся короткое время, и малой электропроводностью время жизни будет определяться электропроводностью электрета. В конкретных условиях процесс спада заряда может сопровождаться или не сопровождаться изменением его знака. К таким электретам относятся электреты из полистирола, тефлона и других материалов. Для электретов с длительно сохраняющейся остаточной поляризацией и сравнительно большой электропроводностью, наоборот, время жизни электрета будет

определяться временем сохранения остаточной поляризации. В этом случае после изготовления электрета на его поверхность быстро придет свободный заряд и нейтрализует остаточный заряд. После этого при постепенном уменьшении остаточного заряда за счет отставания спада свободного заряда от спада связанного будет иметь место стабильный, отличный от нуля гомозаряд электрета. Этот заряд, таким образом, отвечает динамическому равновесию между свободным и связанным зарядами. Его величина составляет около 10^{-3} мк/см². Примером таких электретов являются керамические электреты, которые нечувствительны к закорачиванию.

С формальной точки зрения термоэлектреты являются полярными пьезоэлектрическими текстурами*. Термоэлектреты должны принадлежать по симметрии к группе ∞ или ∞ *тт*. Такие текстуры обладают пиро- и пьезоэлектрическими свойствами. В принципе в электретах могут иметь место как истинный, так и ложный пирозффекты. Тривиальным проявлением истинного необратимого пирозффекта в электретах может явиться частичное разрушение их остаточной поляризации при нагреве. Очевидным является также и ложный пирозффект, состоящий в изменении остаточной поляризации за счет изменения геометрии образца при изменении его температуры (фактически — за счет пьезозффекта).

Пьезозффект в термоэлектретах обнаружен. Он сравнительно невелик, так как обуславливается зарядами примерно на два порядка меньшей плотности, чем заряды обычных пьезоэлектриков.

Термоэлектреты находят определенное практическое применение. Наиболее важное применение основано на генерации тока во внешней цепи при колебании одного из электродов вблизи поверхности электрета. Таков электретный микрофон. На этом же принципе устроен измеритель вибрации. С помощью электретов можно заряжать конденсаторы до сравнительно высоких напряжений. Это делается путем последовательного отвода заряда, индуцированного на подвижном электроде электрета. В поле электрета можно отклонять электронный пучок, использовать поле электрета для отклонения нити электрометра

* На тех же основаниях полярные пьезоэлектрические текстуры (текстуры, принадлежащие к группам ∞ и ∞ *тт*) могут быть названы электретами.

и по величине этого отклонения измерять разность потенциалов источника, подключенного к нити, и пр.

Фотоэлектреты. Характерное для электретов состояние с остаточной поляризацией может быть создано при определенных условиях в некоторых кристаллах за счет фотопроводимости. Такие электреты в отличие от обычных термоэлектретов принято называть фотоэлектретами. Первые работы по получению и исследованию фотоэлектретов

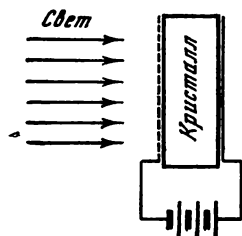


Рис. 82. Принципиальная схема устройства для создания фотополяризации в кристалле

были выполнены в 1937 г. Г. Наджаковым на монокристаллах серы.

Как и в случае термоэлектретов, для получения фотоэлектрета фотопроводящий кристалл помещают в электрическое поле и одновременно он освещается через один из электродов, который делается прозрачным или полупрозрачным (рис. 82). В таких условиях в кристалле под действием света создаются свободные носители электрического заряда, которые смещаются электрическим полем и локализируются на уровнях прилипания (дефектах решетки). После создания поляризации в кристалле за счет фотопроводимости освещение прекращают и отключают поляризующее поле. Созданная поляризация (фотополяризация) при содержании кристалла в темноте может сохраняться довольно долго. Так, в образцах из поликристаллической серы за 10 суток сохраняется около 75% заряда фотоэлектрета.

Устойчивая фотополяризация может быть создана не во всех кристаллах. Прежде всего, кристалл должен обладать фотопроводимостью. Кроме того, для того чтобы поляризованное состояние сохранялось сколь-либо длительное время, необходимо, чтобы кристалл имел глубокие уровни прилипания и не имел мелких. Только при этом условии образовавшиеся при фотополяризации заряженные центры не будут распадаться за счет термической ак-

тивации с последующей рекомбинацией (или будут распадаться, но весьма слабо). Кристалл, в котором создается фотополяризация, может обладать в общем случае биполярной фотопроводимостью. Очевидно, однако, что в этом случае для создания устойчивой фотополяризации необходима локализация носителей обоих знаков.

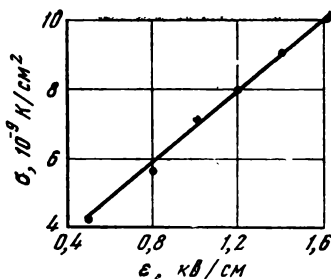
Важным условием для создания устойчивой фотополяризации является наличие в кристалле запирающих контактов, исключающих инжекцию свободных носителей из электродов в кристалл. При выполнении этого условия поляризация фотоэлектрета создается за счет внутреннего разделения носителей противоположного знака. Кристалл при этом остается практически нейтральным. Заряды фотополяризации на поверхности электрета в таких условиях имеют знаки, противоположные знакам поляризующих электродов, и могут быть названы гетерозарядами.

Как в процессе фотополяризации, так и после ее окончания на фотоэлектрете может образоваться гетерозаряд или гомозаряд. Гомозаряд образуется за счет сквозной проводимости кристалла или инжекции носителей из электродов, из зазора между электродом и кристаллом и пр. В общем случае заряд фотоэлектрета (как и термоэлектрета) определяется соотношением между гетерозарядом и гомозарядом. Длительность сохранения электретного состояния в случае фотоэлектретов определяет в конечном счете длительность сохранения поляризации, обусловленной гетерозарядом. Роль гомозарядов в фотоэлектретах по сравнению с термоэлектретами, вообще говоря, менее значительна.

Возможность создания достаточно устойчивой фотополяризации к настоящему времени установлена на кристаллах серы, сернистого кадмия, бихромата калия, аддитивно окрашенных кристаллах хлористого калия и др. Для большинства из них изучены природа и особенности фотополяризации.

Величина заряда фотоэлектрета зависит от интенсивности и длины волн света, используемого при фотополяризации, от времени освещения, от приложения электрического поля и его напряженности. Заряд фотоэлектретов измеряется теми же методами, что и заряд термоэлектретов. При изучении зависимости заряда монокристалла серы от времени освещения найдено, что при определенных условиях величина насыщающего значения заряда (вы-

Рис. 83. Зависимость заряда фотоэлектрета из монокристалла серы от напряженности поля. Время поляризации 10 мин, освещенность при поляризации $100 \cdot 10^{-6}$ Вт/см²



раженного через начальный ток деполяризации) не зависит от интенсивности используемого света. Это означает, что в данном кристалле при указанных условиях величина заряда фотоэлектрета является функцией «экспозиции» It (где I — интенсивность света, t — время поляризации), а не каждой из величин (I и t) в отдельности. Для кристаллов, удовлетворяющих этому условию, одинаковые заряды можно получить, используя один раз освещенность I и время поляризации t , а в другой раз — вдвое большую интенсивность света, приложив поле на время в два раза короче, и т. д. На рис. 83 приведена для примера зависимость заряда фотоэлектрета из серы от напряженности электрического поля. Из рисунка видно, что в широком интервале значений полей заряд фотоэлектрета пропорционален полю.

Гетерозаряд в фотоэлектретах может быть рассредоточен по всему объему кристалла (рис. 84, а). В некоторых случаях гетерозаряд фотоэлектретов сосредоточен в приэлектродных слоях (барьерный тип распределения заряда, рис. 84, б). В конечном счете различие в характерах распределения заряда в фотоэлектретах определяется степенью заполнения уровней прилипания. Барьерный характер распределения заряда соответствует слабому заполнению уровней прилипания, а объемный — сильному. На характер распределения заряда в фотоэлектрете могут накладываться отпечаток сквозная проводимость и гомозаряд. В частности, показано, что в некоторых кристаллах (бихромат калия, CdS и др.) при наличии запорных контактов * создается барьерное распределение заряда (гетерозаряда), а при отсутствии запорных контактов за счет

* Запорные контакты можно создать и искусственно, поместив между кристаллом и электродами пластинки слюды.

сквозной проводимости или инъекции носителей электронов — объемное распределение гомозаряда.

Как полярные пьезоэлектрические текстуры (принадлежащие по симметрии к одной из подгрупп группы ∞m), кристаллические фотоэлектреты (как, впрочем, и поликристаллические) должны обладать пьезоэлектрическими свойствами. Эти свойства были обнаружены на фотоэлектретах из монокристаллов серы и антрацена. Для кристаллов антрацена с зарядом электрета $o = 0,6 \text{ мК/см}^2$

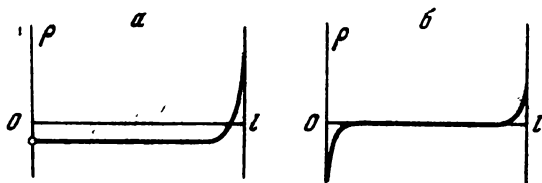


Рис. 84. Объемное (а) и барьерное (б) распределение заряда в фотоэлектретах

пьезокоэффициент d_{33} (за ось 3 принято направление фотополяризации) оказался равным $4,7 \cdot 10^{-9}$ эл.-ст. ед.

Очевидна возможность исследования истинного необратимого пироэффекта в фотоэлектретах. Пироэффект в этом случае будет характеризовать зависимость величины остаточной фотополяризации в кристалле от температуры. Как уже указывалось выше, нагрев кристалла может приводить к «термовысвечиванию», изменению проводимости кристалла и пр.

В принципе фотоэлектреты могут применяться в устройствах, аналогичных тем, в которых применяются термоэлектреты. Особенность применения первых состоит, однако, в том, что их сохранность обеспечивается только в темноте. Эта особенность вместе с тем открывает возможность применения фотоэлектретов] как своеобразных светочувствительных слоев. В основе «фотографии» на фотоэлектретах лежит возможность нейтрализации их заряда в местах освещения. «Проявление» проэкспонированного фотоэлектрета ведется с помощью заряженных] порошков, которые покрывают только ту часть электрета, которая сохранила заряд. С помощью фотоэлектретов можно «фотографировать», используя не только свет, но и заряженные частицы. Принципы этой «фотографии» аналогичны только что указанным.

- Баженов В. А.* Пьезоэффект в древесине. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Блинц Р., Жеки Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975.
- Губкин А. Н.* Электреты. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Желудев И. С.* Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968.
- Желудев И. С.* Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973.
- Желудев И. С.* Симметрия и ее приложения. М.: Атомиздат, 1976.
- Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965.
- Кэди У.* Пьезоэлектричество и его практические применения. ИЛ, 1949.
- Мустель Е. Р., Парыгин В. Н.* Методы модуляции и сканирования света. М.: Наука, 1970.
- Мэзон У.* Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке. М.: ИЛ, 1952.
- Най Дж.* Физические свойства кристаллов. М.: ИЛ, 1960.
- Парламенко Э. И.* Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 1965.
- Смоленский Г. А.* и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Наука, 1971.
- Фридкин В. М., Желудев И. С.* Фотоэлектреты и электрофотографический процесс. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Фридкин В. М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976.
- Шубников А. В.* и др. Исследование пьезоэлектрических текстур. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие	3
Глава I.	Кристаллы диэлектриков	5
	Кристаллы и их симметрия	5
	Электрическая поляризация	20
	Кристалл как электрическая батарея.	
	Спонтанная поляризация	28
Глава II.	Сегнетоэлектрики	33
	Общие сведения	33
	Структура сегнетоэлектриков	37
	Доменная структура	46
	Фазовые переходы и спонтанная поляризация	58
	Электрическая поляризация	78
Глава III.	Кристалл преобразует тепло в электричество	93
	Пироэлектрические явления	93
	Электрокалорические явления	100
Глава IV.	Кристалл преобразует механическую энергию в электрическую (пьезоэлектрический эффект)	104
	Общие сведения	104
	Пьезоэлектрические свойства кристаллов	
	Электрострикция	132
Глава V.	Кристалл управляет пучком лазера (электрооптический эффект и электрогирация)	140
	Электрооптические явления	140
	Электрооптические свойства кристаллов	145
	Применения электрооптических кристаллов	155
	Электрогирация	163
Глава VI.	Пьезоэлектрические текстуры и электреты	169
	Пьезоэлектрические текстуры	169
	Электреты	187
	Литература	199