

## PIROELECTRICITY: PHYSICAL PRINCIPLES

S. N. DROZHDIN

*The article is devoted to the pyroelectric effect. The crystallophysical principles of this phenomenon are considered and its varieties are analysed.*

**Рассмотрены кристаллофизические основы пирозлектрического эффекта и проанализированы его разновидности.**

## ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

С. Н. ДРОЖДИН

Воронежский государственный университет

### ВВЕДЕНИЕ

Пирозлектричество — одно из интереснейших физических явлений, наблюдаемых в кристаллах. Достаточно сказать, что в различные периоды своей научной деятельности им занимались такие выдающиеся ученые, как В. Рентген, В. Фогт, П. Кюри, А. Эйнштейн, Э. Шрёдингер, М. Борн и др. Вместе с тем долго считалось, что оно не имеет практической ценности. Но в 60–70-е годы XX века интерес к пирозлектричеству столь сильно возрос, что только за 1970–1972 годы была опубликована четверть всех работ, которые вообще увидели свет за 2300 лет истории явления (первое упоминание относится к 315 году до н.э.), а в последующем количество публикаций удваивалось каждые три года.

Такой интерес в первую очередь был вызван открытием соединений (в основном это сегнетоэлектрики), в которых пирозэффект необычайно силен и, как оказалось, может быть успешно использован для обнаружения и измерения потоков электромагнитного излучения в широком спектре частот. Кроме того, бурное развитие сегнетоэлектричества потребовало привлечения экспериментальных методик, позволяющих получить надежную информацию о поведении их спонтанной поляризации в широком интервале температур, в чем пирозлектрические методы исследования оказались вне конкуренции.

Кроме того, благодаря относительной простоте пирозлектрический эффект позволяет наглядно показать действие основных законов кристаллофизики, рассматривающих взаимосвязь симметрии кристаллов и физических явлений, продемонстрировать взаимодействие различных свойств кристаллов, то есть в минимальной степени затронуть те вопросы, которые не рассматриваются в школьных программах по физике.

### ВЗАИМОСВЯЗЬ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ И ЯВЛЕНИЙ. ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Все диэлектрики поляризуются под действием внешнего электрического поля, а возникающая при этом поляризация называется индуцированной. Некоторые диэлектрики можно поляризовать, прикладывая к ним и другие внешние воздействия. Диэлектрики, поляризующиеся под действием механических сил, называются пьезоэлектриками (прямой пьезоэлектрический эффект). Существуют также диэлектрики, называемые пирозлектриками,

в которых поляризованное состояние обнаруживается при их нагревании или охлаждении. Само явление называется пьезоэлектрическим эффектом. Точное определение будет дано ниже.

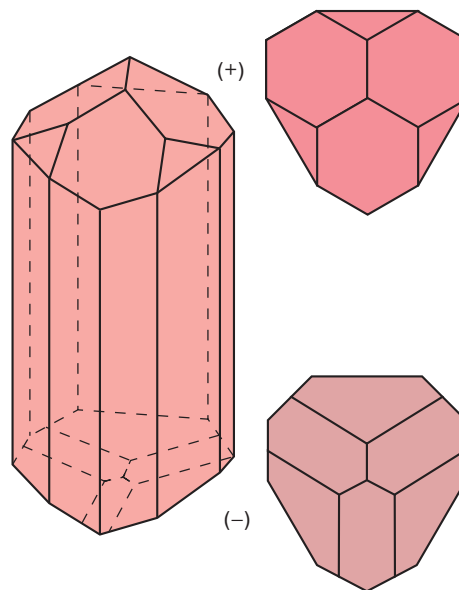
Почему же не всякие диэлектрики способны электризоваться при изменении температуры и в каких кристаллах возможен пьезоэлектрический эффект? Ответ на эти вопросы можно получить без анализа структуры кристалла и динамики его кристаллической решетки, применив для этого законы кристаллофизики, науки о взаимосвязи симметрии кристаллов с симметрией физических явлений.

С точки зрения кристаллофизики кристалл можно рассматривать как однородную непрерывную среду. Вместе с тем правильное, закономерное пространственное расположение частиц, из которых он построен, определяет симметрию его внешней формы и симметрию его физических свойств.

Представление о симметрии кристалла как некоторой материальной фигуры не вызывает особых затруднений. Если кристалл имеет правильную огранку с хорошо развитыми естественными гранями, то, внимательно рассмотрев его, можно заметить, что некоторые операции (повороты вокруг какой-либо оси, отражение в какой-то зеркальной плоскости, инверсия в определенной точке и др.) приводят к совмещению кристалла с самим собой. Изображенный на рис. 1 кристалл турмалина (классический представитель пьезоэлектрических кристаллов) имеет поворотную ось симметрии третьего порядка и три зеркальные плоскости симметрии, проходящие через эту ось. Других элементов симметрии у этого кристалла нет. Такая совокупность элементов симметрии в соответствии с принятыми в кристаллографии правилами обозначается  $3m$ . Куб, изображенный на рис. 2,  $a$ , имеет три оси четвертого порядка ( $L_4$ ), четыре оси третьего порядка ( $L_3$ ), шесть осей второго порядка ( $L_2$ ), девять зеркальных плоскостей симметрии ( $m$ ) и центр симметрии ( $C$ ). Обозначение:  $m\bar{3}m$ .

По своей макросимметрии (без учета дискретности строения) любой кристалл принадлежит к одному из 32 классов (видов) симметрии, каждый из которых характеризуется определенным набором элементов симметрии: осей, плоскостей, центра симметрии.

Определенной симметрией обладают не только кристаллы, некоторые материальные или геометрические объекты, но также физические воздействия, явления и свойства. При этом в группы симметрии кристалла как непрерывной сплошной среды входят только оси 1, 2, 3, 4, 6-го порядков, а в группы симметрии свойств такой среды могут входить и оси симметрии бесконечного порядка, которые обозначаются знаком  $\infty$ . Полный набор элементов симметрии объекта, например материальной фигуры, называется его точечной группой симметрии, а точечными эти группы называются потому, что при



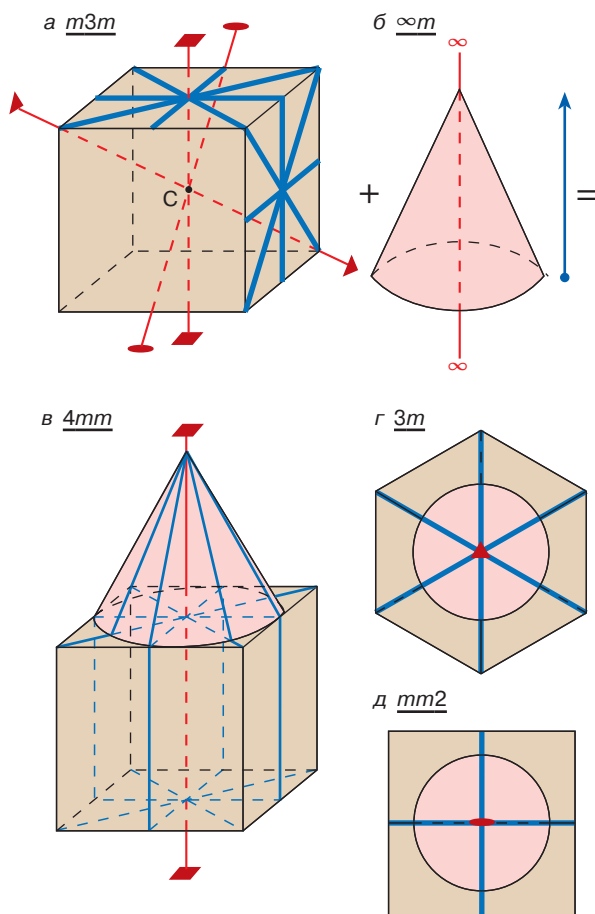
**Рис. 1.** Кристалл турмалина: (+) – конец кристалла, заряжающийся при нагревании положительно, (–) – отрицательно

выполнении всех операций симметрии, входящих в группу, одна точка – точка пересечения всех элементов симметрии – остается все время неподвижной.

Впервые понятие симметрии физических явлений – фундаментального понятия кристаллофизики – было введено Пьером Кюри (1894 год), а дальнейшее развитие симметричный подход к физическим явлениям получил в трудах выдающегося ученого-кристаллофизика академика А.В. Шубникова (1887–1970), который и придал современную формулировку основным законам кристаллофизики.

Для описания симметрии физических явлений П. Кюри ввел в рассмотрение предельные группы симметрии (группы Кюри), которые представляют собой точечные группы симметрии, содержащие оси симметрии бесконечного порядка. Всего существуют семь предельных групп симметрии, причем каждая из 32 точечных групп симметрии кристаллов является подгруппой по меньшей мере одной из них. В рамках темы настоящей статьи для нас интересны лишь две предельные группы:  $\infty m$  и  $\infty \bar{3}m$ .

У каждой предельной группы симметрии есть свой геометрический образ. Группе  $\infty m$  соответствует конус (рис. 2, б), у которого есть одна ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных (проходящих через ось) плоскостей симметрии. Легко видеть, что такой же симметрией обладает и полярный вектор, изображаемый стрелкой, концы которой неэквивалентны (например, соответствуют разноименным зарядам) и никаким образом не могут быть совмещены друг с другом.



**Рис. 2.** Куб (а) и конус (или полярная стрелка) (б) при наложении образуют тела с разной симметрией в зависимости от их взаимного расположения, в – симметрия  $4mm$ , г – симметрия  $3m$ , д – симметрия  $mm2$

Такой стрелкой изображаются напряженность электрического поля, поляризация, другие физические величины, являющиеся полярными векторами. Следовательно,  $\infty m$  – это симметрия однородного электрического поля, однородной поляризации.

Геометрическим образом группы  $\infty \infty m$  является шар, у которого есть центр симметрии, бесконечное число осей симметрии бесконечного порядка и плоскостей симметрии. Такой симметрией обладают однородная изотропная среда и скалярные воздействия: однородный нагрев (охлаждение), всестороннее (гидростатическое) сжатие.

Влияние симметрии на все физические явления определяется общим принципом – принципом симметрии Кюри: *если складываются два явления или явление и окружающая среда, то в результате сохраняется лишь та симметрия, которая была общей для них обоих.*

Это утверждение, распространенное П. Кюри на физические явления, очевидно для геометрических фигур и в формулировке А.В. Шубникова гласит: *в фигуре, составленной из двух неравных друг другу симметричных фигур, остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для обеих фигур при заданном способе их расположения в пространстве.* На рис. 2 представлена иллюстрация этого принципа на примере фигур, составленных из куба и конуса при их различном взаимном расположении.

Обращаясь к рис. 2, вспомним, что симметрия конуса – это и симметрия однородного электрического поля, а поэтому приведенный пример одновременно иллюстрирует случай, когда кубический кристалл диэлектрика (с симметрией  $m3m$ ) поляризуется внешним электрическим полем (симметрия  $\infty m$ ). Применительно к такой ситуации принцип симметрии можно перефразировать следующим образом: *кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла при отсутствии воздействия и для воздействия при отсутствии кристалла.*

На этом примере мы видим, что под действием однородного электрического поля симметрия кристалла изменяется, в нем возникает единственное полярное направление (направление оси 4, 3 или 2-го порядка), вдоль которого и располагается вектор поляризации. Сохранение элементов и соответствующих им операций симметрии, которые могли бы совместить противоположные концы такого направления (например, центра симметрии), сделало бы невозможным существование в кристалле электрической поляризации.

В случае пьезоэлектрического эффекта проявление в кристалле поляризации происходит при скалярном воздействии с симметрией  $\infty \infty m$ . Такое воздействие, очевидно, не может изменить симметрию кристалла и создать в нем симметрию полярной стрелки  $\infty m$ , которая тем не менее возникает, так как кристалл поляризован. Следовательно, остается допустить, что такая симметрия, характеризующая существованием единственного полярного направления, была у кристалла и до воздействия. Кристалл не может иметь симметрию  $\infty m$ , так как в нем возможны только оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядка, соответствующие поворотам на  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $60^\circ$ . Так какую же симметрию может иметь кристалл, являющийся пьезоэлектриком? Ответ содержится в другой формулировке принципа Кюри в его приложении к кристаллам: *все элементы симметрии кристалла являются одновременно элементами симметрии любого его физического свойства (содержатся среди элементов симметрии свойства), но симметрия кристалла не может быть выше, чем симметрия его любого физического свойства.* Или в другой формулировке, больше известной как принцип Неймана (Ф. Нейман, 1885): *элементы симметрии*

любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла. Если использовать понятие группы симметрии, то принцип Неймана означает, что группа симметрии любого свойства кристалла включает в себя группу симметрии самого кристалла (В. Миннигероде, 1884).

В соответствии с этими положениями надо указать все подгруппы группы  $\infty m$ , которые и будут группами симметрии кристаллов, в которых возможен пирозлектрический эффект. Этими подгруппами являются следующие десять групп симметрии (классов) кристаллов: 1, 2, 3, 4, 6,  $m$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$ , которые называются полярными, или пирозлектрическими. Общим симметричным признаком таких кристаллов является наличие у них единственного полярного направления, и, как уже говорилось выше, коль скоро полярное направление не могло быть создано внешним воздействием, то оно уже заранее существовало в кристалле, а воздействие в виде однородного изменения температуры лишь проявило его. Другими словами, в диэлектрических кристаллах, принадлежащих по симметрии к десяти полярным классам, полярность уже встроена в кристалл и существует в нем в виде спонтанной (не вызванной внешними воздействиями) поляризации  $\mathbf{P}_s$ , обусловленной тем, что центры тяжести разноименных зарядов в элементарной ячейке не совпадают и образуют тем самым электрический диполь, а дипольные моменты всех ячеек направлены одинаково, то есть единственным образом, и кристалл в целом оказывается поляризованным.

Все пирозлектрики делятся на два класса. Первый — это линейные пирозлектрики, у которых поляризация линейно зависит от поля, а ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем. К ним относятся кристаллы турмалина, сахарозы, сульфата лития моногидрата, канкринита, резорцина и др. Второй класс — это сегнетоэлектрики, материалы, у которых поляризация нелинейно зависит от поля (зависимость в форме петли гистерезиса) и ее направление может быть изменено внешним электрическим полем. Типичными представителями этого класса являются монокристаллы титаната бария, ниобата лития, триглицин-сульфата, сегнетовой соли, дигидрофосфата калия.

Итак, если в кристалле наблюдается пирозлектрический эффект, то он однозначно принадлежит по симметрии к одному из полярных классов. Обратное утверждение, что кристалл, имеющий полярную симметрию, является пирозлектриком, будет ошибочным. Принадлежность кристалла к полярному классу симметрии является условием необходимым, но не достаточным для существования в нем пирозлектричества. Например, металлический кристалл, имеющий симметрию какого-либо полярного класса, не может быть пирозлектриком.

Теперь можно дать окончательное определение пирозэффекта, отражающее его сущность: *пирозлектрический эффект — это изменение спонтанной поляризации диэлектрического кристалла при однородном изменении его температуры*. Уравнение пирозэффекта в соответствии с этим определением имеет вид

$$\Delta P_s = \gamma \Delta T, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — вектор пирозлектрических коэффициентов, являющийся общепринятой количественной мерой эффекта и определяемый соотношением

$$\gamma = \mathbf{p} \frac{\partial \mathbf{P}_s}{\partial T} + \mathbf{P}_s \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial T}, \quad (2)$$

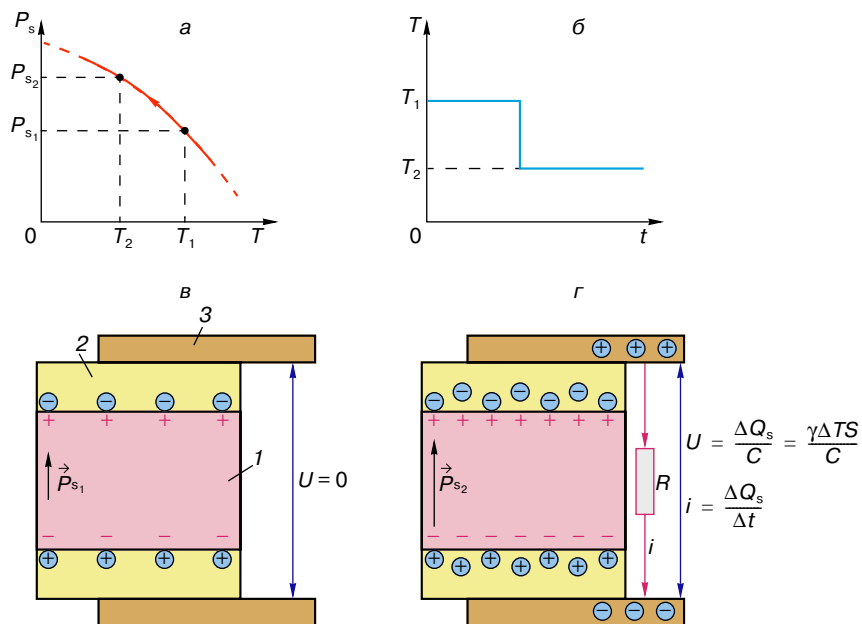
где  $\mathbf{p} = \mathbf{P}_s / |\mathbf{P}_s|$  — единичный вектор в направлении спонтанной поляризации.

Из (2) видно, что в общем случае пирозлектрический эффект связан с изменением спонтанной поляризации и по величине и по направлению. Чтобы определить пирозлектрический коэффициент  $\gamma$ , надо в общем случае знать три его составляющие  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  по осям системы координат. Однако число независимых параметров любого векторного свойства, к которым относится и пирозлектрический коэффициент, полностью определяется симметрией кристалла, что и упрощает проблему измерения этого свойства.

В кристаллах классов 2, 3, 4, 6,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $4mm$ ,  $6mm$  направление вектора спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_s$  при любых воздействиях не изменяется и совпадает с главной осью симметрии, а меняется только его величина. Следовательно, вектор пирозлектрических коэффициентов имеет лишь одну компоненту:  $\gamma = \{0, 0, \gamma_3\}$ . В кристаллах класса  $m$  вектор  $\mathbf{P}_s$  лежит в плоскости симметрии и при изменении температуры меняется как по величине, так и по направлению, оставаясь в этой плоскости. Вектор  $\gamma$  имеет две компоненты:  $\gamma = \{\gamma_1, \gamma_2, 0\}$ . В кристаллах класса 1 вектор  $\mathbf{P}_s$  занимает любое (но определенное) положение, так как в этих кристаллах любое направление является единичным полярным, а при изменении температуры он непрерывно изменяется и по величине и по направлению. Для определения  $\gamma$  надо знать все три его компоненты:  $\gamma = \{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3\}$ .

Обнаружить спонтанную поляризацию, если кристалл долгое время находился при постоянной температуре, нельзя, так как ее связанные заряды скомпенсированы свободными зарядами проводимости и зарядами, пришедшими из окружающей среды (рис. 3, в). При изменении температуры спонтанная поляризация изменяется и на поверхностях пирозлектрика, перпендикулярных полярной оси, возникают нескомпенсированные электрические заряды (рис. 3, г) и связанное с ними электрическое поле, убывающее со скоростью, зависящей от притока (или оттока) свободных зарядов.

Для экспериментального определения пирозлектрического коэффициента необходимо измерить



**Рис. 3.** Образование заряда  $\Delta Q_s$  пьезоэлектрической природы при изменении температуры пьезоэлектрика: а – качественная температурная зависимость спонтанной поляризации пьезоэлектрика; б – временная зависимость температуры пьезоэлектрика; в – электрическое состояние пьезоэлектрического образца 1, покрытого металлическими электродами 2 с внешними выводами 3 после длительного выдерживания при температуре  $T_1$ ; г – электрическое состояние образца сразу после изменения температуры на  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Нескомпенсированный связанный заряд  $\Delta Q_s$  индуцирует во внешних выводах свободный заряд того же знака и такой же величины. Между выводами возникает разность потенциалов  $U$ , по которой можно определить пьезокоэффициент.  $C$  – электрическая емкость образца,  $S$  – площадь грани образца, перпендикулярной полярной оси

связанный электрический заряд  $\Delta Q_s$ , появляющийся на гранях кристаллической пластинки, вырезанной перпендикулярно полярной оси, при изменении температуры на величину  $\Delta T$ :

$$\gamma_i = \frac{\Delta P_{si}}{\Delta T} = \frac{\Delta Q_s}{S \Delta T}, \quad (3)$$

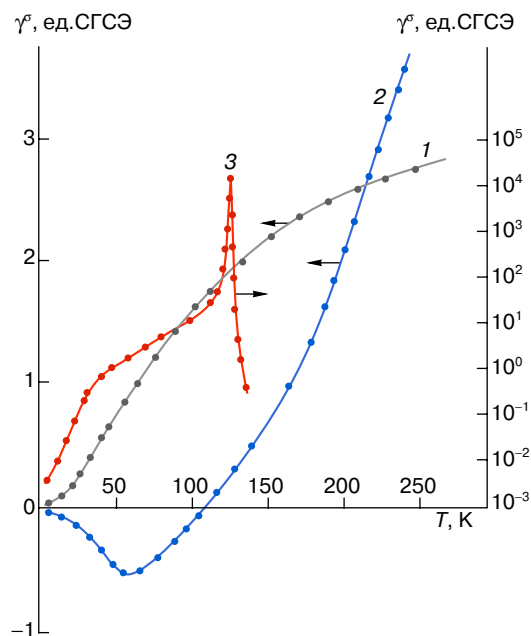
где  $S$  – площадь грани.

Пьезоэлектрический коэффициент зависит от природы кристалла и температуры, причем характер температурной зависимости  $\gamma$  различен для разных пьезоэлектрических кристаллов (рис. 4).

Но оказывается, что даже для одного и того же кристалла при определенной температуре значение пьезокоэффициента может быть разным в зависимости от условий, в которых проводится измерение.

#### ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ И ЯВЛЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ. ВИДЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Зависимость свойств кристаллов от условий измерения обусловлена тем, что различные физические свойства кристаллов нельзя рассматривать изолированно друг от друга. Под действием одних и тех же внешних сил в кристалле всегда возникает несколько явлений: приложение механических сил не



**Рис. 4.** Температурные зависимости пьезоэлектрического коэффициента для линейных пьезоэлектриков ZnO (1) и сульфата лития моногидрата  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), сегнетоэлектрика дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (3)



только приводит к деформации кристалла, но и вызывает его поляризацию; внешнее электрическое поле не только поляризует диэлектрик, но также приводит к его механической деформации и изменению его температуры. Это означает, что различные свойства кристалла проявляются одновременно и в сложном взаимодействии друг с другом. Поэтому-то коэффициенты, характеризующие различные свойства кристаллов, зависят от условий, в которых они измеряются: механические свойства зависят от электрических и тепловых условий, электрические — от механических и тепловых и т.д.

Проследить взаимную связь физических свойств кристаллов и их зависимость от условий измерения можно рассматривая кристалл как равновесную термодинамическую систему, состояние которой определяется механическими напряжениями  $\sigma_{ij}$ , деформациями  $\epsilon_{ij}$ , напряженностью электрического поля  $E_i$ , электрической индукцией  $D_i$ , температурой  $T$ , энтропией  $S$ . Величины  $\sigma_{ij}$ ,  $E_i$ ,  $T$  — это обобщенные термодинамические силы, а  $\epsilon_{ij}$ ,  $D_i$ ,  $S$  — обобщенные термодинамические координаты.

Чтобы однозначно охарактеризовать состояние кристалла, надо выбрать независимые переменные — любой из восьми возможных наборов трех величин: одной механической, одной электрической и одной тепловой (на самом деле мы будем задавать десять переменных: шесть механических, так как  $\sigma$  и  $\epsilon$  — это тензоры второго ранга, три электрические — компоненты векторов  $\mathbf{E}$  или  $\mathbf{D}$ , одну тепловую — скаляр  $T$  или  $S$ ). Задание набора независимых переменных определяет термодинамический потенциал (функцию состояния системы) относительно этих переменных, приращение которого есть полный дифференциал.

Выбор независимых переменных диктуется условиями конкретной задачи, но обычно это параметры, которые легче всего регулировать в реальном эксперименте, а именно:  $\sigma$ ,  $E$ ,  $T$ . Тогда  $\epsilon = \epsilon(\sigma, E, T)$ ,  $D = D(\sigma, E, T)$ ,  $S = S(\sigma, E, T)$ , а термодинамическим потенциалом является свободная энергия Гиббса  $G$ , полный дифференциал которой имеет вид

$$dG = -\epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - D_k dE_k - S dT, \quad (4)$$

где

$$\epsilon_{ij} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}}\right)^{E, T}, \quad D_k = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_k}\right)^{\sigma, T}, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)^{\sigma, E} \quad (5)$$

— соответственно механическое, диэлектрическое и термическое уравнения состояния (верхние индексы означают, что дифференцирование проводится при постоянстве этих величин).

Раскладывая выражения (5) в ряд в окрестности некоторого начального состояния кристалла и ограничиваясь линейными членами разложения, получим

$$\Delta \epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)^{E, T} \Delta \sigma_{kl} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_m}\right)^T \Delta E_m + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)^E \Delta T, \quad (6)$$

$$\Delta D_m = \left(\frac{\partial D_m}{\partial \sigma_{ij}}\right)^T \Delta \sigma_{ij} + \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_n}\right)^{\sigma, T} \Delta E_n + \left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\sigma} \Delta T, \quad (7)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma_{ij}}\right)^E \Delta \sigma_{ij} + \left(\frac{\partial S}{\partial E_m}\right)^{\sigma} \Delta E_m + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)^{\sigma, E} \Delta T. \quad (8)$$

Уравнения (6)–(8) описывают всю совокупность механических, электрических и тепловых явлений, наблюдаемых при изменении механических напряжений, электрического поля и температуры диэлектрического кристалла: деформацию под действием механических напряжений (упругость), деформацию под действием электрического поля (обратный пьезоэлектрический эффект), деформацию при изменении температуры (тепловое расширение), поляризацию под действием механических напряжений (прямой пьезоэффект), поляризацию во внешнем поле, поляризацию при изменении температуры (пироэлектрический эффект), изменение энтропии под действием механических напряжений (пьезокалорический эффект), изменение энтропии под действием электрического поля (электрокалорический эффект), теплоемкость.

В полученной системе уравнений пироэлектрический эффект описывается слагаемым

$$\Delta D_m^{\text{пиро}} = \left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\sigma} \Delta T. \quad (9)$$

Так как  $D_m = D_m(\epsilon_{ij}, T)$  и  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}(\sigma_{kl}, T)$ , то

$$dD_m = \left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\epsilon} dT + \left(\frac{\partial D_m}{\partial \epsilon_{ij}}\right)^T d\epsilon_{ij}, \quad (10)$$

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \sigma_{kl}}\right)^T d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)^{\sigma} dT. \quad (11)$$

Если измерения проводятся на механически свободном кристалле, который может свободно деформироваться (условием этого является  $\sigma_{kl} = 0$ ), то из (10) и (11) получаем

$$d\epsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)^{\sigma} dT, \quad (12)$$

$$dD_m = \left[\left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\epsilon} + \left(\frac{\partial D_m}{\partial \epsilon_{ij}}\right)^T \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)^{\sigma}\right] dT. \quad (13)$$

Сравнивая (9) и (13), можно записать

$$\left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\sigma} = \left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)^{\epsilon} + \left(\frac{\partial D_m}{\partial \epsilon_{ij}}\right)^T \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T}\right)^{\sigma}. \quad (14)$$

Если внешнее электрическое поле отсутствует, то для пироэлектрического кристалла из соотношения  $D_m = \epsilon_0 E_m + P_{sm}$  (где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная) при условии, что приняты меры, обеспечивающие

равенство нулю поля  $E_m$  спонтанной поляризации, следует  $D_m = P_{sm}$ . Тогда первое слагаемое в правой части формулы (14)

$$\gamma_m^e = \left( \frac{\partial P_{sm}}{\partial T} \right)^e \quad (15)$$

определяет величину так называемого первичного (истинного) пьезоэлектрического эффекта. Второе слагаемое

$$\gamma_m'' = \left( \frac{\partial P_{sm}}{\partial \epsilon_{ij}} \right)^T \left( \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)^\sigma \quad (16)$$

описывает вторичный (ложный) пьезоэлектрический эффект.

Первичный пьезоэлектрический коэффициент (15), обусловленный непосредственной прямой зависимостью спонтанной поляризации от температуры, можно было бы измерить на механически зажатом образце, который не деформируется в процессе измерений (условие  $\epsilon_{ij} = 0$ ), что практически неосуществимо. Поэтому прямому экспериментальному определению подлежит пьезоэлектрический коэффициент свободного кристалла, равный сумме первичного и вторичного коэффициентов:

$$\gamma_m^\sigma = \gamma_m^e + \gamma_m'' \quad (17)$$

Вторичный пьезоэффект, как видно из (16), вызван пьезоэлектрической поляризацией образца при его деформации за счет теплового расширения. Вводя коэффициенты теплового расширения

$\alpha_{ij}^\sigma = \left( \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right)^\sigma$  и пьезоэлектрические коэффициенты

$e_{ij}^T = \left( \frac{\partial D_m}{\partial \epsilon_{ij}} \right)^T$ , можно выражение для суммарного пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma_m^\sigma$  записать в виде

$$\gamma_m^\sigma = \gamma_m^e + e_{mij}^T \alpha_{ij}^\sigma \quad (18)$$

В данном выше определении пьезоэлектрического эффекта подчеркивается, что изменение температуры кристалла должно быть однородным. Однако изменение температуры может быть и неоднородным, когда в кристалле возникает градиент температуры  $\nabla T$ , а это значит, что воздействие будет уже не скалярным, а векторным. Оно может изменить локальную симметрию кристалла таким образом, что в нем возникнут поляризации, меняющаяся с температурой. Это явление носит название третичного пьезоэффекта. Характеризующий его третичный пьезокоэффициент, связывающий две векторные величины, является тензором второго ранга. Третичный эффект отражает лишь локальные свойства кристаллической решетки, будучи зависимым от величины и направления градиента температуры. Эта разновидность пьезоэффекта до последнего времени остается практически неизученной.

Выше также неявно предполагалось, что спонтанная поляризация пьезоэлектрика является векторной величиной, что соответствует ее дипольной природе. Вместе с тем электростатический потенциал кристалла как системы заряженных частиц можно представить в виде ряда

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots, \quad (19)$$

где  $\Phi_1$  определяется дипольным моментом  $P_i = \sum e_n r_{ni}$  системы,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  совпадают соответственно с потенциалом квадруполь  $Q_{ik} = \sum e_n r_{ni} r_{nk}$  и октополя  $L_{ijk} = \sum e_n r_{ni} r_{nj} r_{nk}$ . Пьезоэлектрический эффект, о котором шла речь, определяется дипольным моментом и называется векториальным. Эффект, обусловленный электрическими моментами высших порядков, называется тензориальным. Он возможен не только в полярных кристаллах, но и в кристаллах других классов, в том числе и в центросимметричных (за исключением кубических). Экспериментальные оценки показывают, что этот эффект очень мал по сравнению с векторным.

И последнее замечание. Обычно пьезоэлектрический эффект рассматривается как линейная зависимость изменения спонтанной поляризации от изменения температуры. В принципе уравнение пьезоэффекта может быть записано с учетом слагаемых, нелинейных по  $\Delta T$ :

$$\Delta P_s = \gamma \Delta T + \gamma' \Delta T^2. \quad (20)$$

Нелинейные пьезоэлектрические явления — это также малоизученная область исследований, находящаяся на стадии своего становления.

Тем, кого заинтересовала данная тема, можно порекомендовать литературные источники, в которых читатель найдет более подробную информацию о физике явления и его практическом использовании.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А.С. Беседы о кристаллофизике. М.: Атомиздат, 1976.
2. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. шк., 1976.
4. Барфут Дж., Тейлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения / Пер. с англ. под ред. Л.А. Шувалова. М.: Мир, 1981.
5. Новик В.К., Гаврилова Н.Д., Фельдман Н.Б. Пьезоэлектрические преобразователи. М.: Сов. радио, 1979.

\* \* \*

Сергей Николаевич Дрождин, доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Воронежского государственного университета. Область научных интересов — физика сегнетоэлектрических и родственных им материалов. Автор более 100 научных публикаций.