

годных кристаллов. Из них на первом месте стоит *кварц*. Он превосходный изолятор, поэтому в нем можно возбуждать сильные поля, порядка 30 000 В/см. Научно-технические применения пьезоэлектрического эффекта (прямого и обратного) весьма многочисленны и разнообразны. Не имея возможности останавливаться на этой стороне вопроса, укажем на *пьезоэлектрический манометр*, широко применяющийся для измерения быстропеременных давлений. В этом приборе кварцевая пластинка, вырезанная определенным образом, помещается внутри исследуемого газа. О давлении газа судят по величине пьезоэлектрических зарядов, появляющихся на пластинке. Укажем далее на разнообразнейшие *пьезоэлектрические преобразователи*: *пьезоэлектрические стабилизаторы* и *фильтры* в радиотехнике, *пьезоэлектрические датчики* в автоматике и телемеханике, *виброметры*, *звукосниматели* в технике звукозаписи, *микрофоны*, *телефоны*, *гидрофоны* в акустике и т. д. Особо важное значение имеют *кварцевые излучатели ультразвука*, предложенные во время первой мировой войны французским физиком Ланжевенем (1872—1946). Смещения, возникающие в кварцевой пластинке при наложении на нее статического электрического поля, ничтожны. Однако их можно увеличить в тысячи, а энергию колебаний — в миллионы раз, если воспользоваться переменным электрическим полем. Для этого следует использовать явление резонанса, т. е. подобрать частоту наложенного электрического поля равной одной из собственных частот механических колебаний кварца. Собственные частоты кварца определяются соотношением

$$h = \frac{\lambda}{2} n_z$$

где λ — длина ультразвуковой волны в кварце, а n — целое число. При $n = 1$ получается основное колебание пластинки, при $n = 2, 3, 4, \dots$ — соответствующие ему обертоны. При резонансной частоте электрического поля кварцевая пластинка, как показал Ланжевен, является мощным источником ультразвука. Такие источники ультразвука и были предложены Ланжевенем для измерения морских глубин и подводной сигнализации. С этого времени началось бурное развитие практических применений пьезоэлектричества.

§ 38. Пирозлектричество

1. У некоторых пьезоэлектрических кристаллов решетка положительных ионов в состоянии термодинамического равновесия смещена относительно решетки отрицательных ионов таким образом, что кристаллы оказываются *электрически поляризованными* даже в отсутствие электрического поля. Такая поляризация называется *спонтанной*, а кристаллы, у которых она наблюдается, — *пирозлектрическими*. Обычно эффект спонтанной поляризации замаскирован свободными поверхностными зарядами, появляющимися в результате оседания ионов из воздуха и их последующего распространения по поверхности кристалла, обладающего хотя и ничтожной, но все же конечной электропроводностью. Однако при нагревании ионные решетки, из которых построен кристалл, смещаются одна относительно другой, вследствие чего на поверхности кристалла появляются электрические заряды противоположных знаков. Возникновение таких зарядов называется *прямым пирозлектрическим эффектом*. Вещества, в которых наблюдается этот эффект, называются *пирозлектриками* («пир» — огонь).

К наиболее известным пирозлектрикам относится турмалин. Кристалл турмалина, помещенный в горячий пепел, сначала притягивает, а затем отталкивает его. В Индии и Шри Ланка (о. Цейлон) это явление, по-видимому, было известно с незапамятных времен. В Европе о нем узнали впервые около 1703 г., когда голландские купцы привезли из Шри Ланка турмалин.

Для обнаружения пирозлектрического эффекта Август Кундт (1839—1894) предложил погружать кристалл турмалина в смесь порошков сурика и серы. В результате трения друг о друга при перемешивании сурик электризуется поло-

жительно, а сера — отрицательно. Поэтому красный сурик притягивается к тем плоскостям кристалла турмалина, которые при нагревании зарядились отрицательно, а желтая сера — к плоскостям, зарядившимся положительно. Заряженные участки располагаются на противоположных концах кристалла. Заряды обнаруживаются также всюду, где на гранях кристалла имеются трещины, происходящие от местных напряжений. В том, что турмалин поляризован спонтанно и при обычной температуре, можно убедиться, разломив кристалл, — окажется, что плоскости излома всегда заряжены электричеством. Фохт (1850—1919) погружал два куска, на которые только что был разломан кристалл турмалина, в ртутные чашки, соединенные с гальванометром. По количеству электричества, прошедшего через гальванометр, можно было оценить спонтанную поляризацию P кристалла. Фохт нашел, что нижний предел P при 24 °С составляет 33 СГСЭ-ед. Внешнее электрическое поле лишь очень слабо меняет поляризацию пироэлектрического кристалла. Последний уже в отсутствие электрического поля поляризован практически до насыщения.

Длительные колебания температуры комнатного воздуха, даже если они небольшие, могут повести к появлению пыльных фигур вблизи лежащего кристалла турмалина. Так, если кристалл турмалина положить на лист белой бумаги в том месте комнаты, где воздух застывает, подвергаясь, однако, небольшим колебаниям температуры, то через несколько месяцев на бумаге у концов кристалла появляются тусклые грязные пятна. Дело в том, что под действием электрических сил частицы пыли устремляются к тем концам кристалла турмалина, где поле наиболее сильное, и оседают на бумагу вблизи этих концов.

При изменении температуры меняется объем кристалла, т. е. возникает его деформация. Такая деформация обычно сопровождается появлением пьезоэлектрических зарядов. Поэтому для наблюдения пироэлектричества в чистом виде надо производить нагревание при постоянном объеме и неизменной форме кристалла. Если при этом нет градиента температуры, то возникающая при таком нагревании поляризация кристалла называется *первичным* (или *истинным*) *пироэлектрическим эффектом*. Электризация же, возникающая при деформации кристалла в результате его нагревания, называется *вторичным пироэлектрическим эффектом*. Обычно вторичный эффект превосходит первичный. В некоторых кристаллах первичный эффект настолько мал, что его не удастся даже обнаружить. Наконец, заряды могут возникать при неоднородном нагревании, т. е. при наличии в кристалле градиента температуры. Это явление называют *третичным* (или *ложным*) *пироэлектрическим эффектом*. Дело в том, что неравномерное нагревание кристалла создает градиент температуры, который из-за теплового расширения вызывает появление неоднородных напряжений и деформаций. В результате этого появляются пьезоэлектрические заряды, которые (если опыт выполнен недостаточно тщательно) можно ошибочно принять за первичное или вторичное пироэлектричество.

2. Для возможности пироэлектрического эффекта, т. е. спонтанной поляризации кристалла, отсутствия одного только центра симметрии недостаточно. Действительно, в пироэлектрическом кристалле уже в отсутствие электрического поля должно существовать какое-то одно особенное направление, вдоль которого и устанавливается спонтанная поляризация. Такого особенного направления нет, например, в кристалле кварца. Все три электрических оси кварца X_1 , X_2 , X_3 (см. рис. 95) совершенно равноправны, и поэтому ни одна из них не выделяет особенное направление. Таким образом, *не всякий пьезоэлектрический кристалл является пироэлектрическим*. Однако *всякий пироэлектрический кристалл является также и пьезоэлектрическим*. Пироэлектрическими свойствами обладают десять из тридцати двух кристаллографических классов.

3. Помимо прямого существует *обратный пироэлектрический эффект*. Он состоит в том, что изменение электрического поля в отсутствие подвода или отвода тепла (адиабатический процесс) сопровождается изменением температуры пироэлектрического кристалла. Необходимость этого эффекта является следствием прямого пироэлектрического эффекта и законов термодинамики. Дейст-

вительно, напишем термодинамическое соотношение $du = T ds + E dP$ для единицы объема кристалла, предполагая, что во время процесса объем v сохраняется неизменным. Из этого соотношения следует

$$d(u - Ts - EP) = -s dT - P dE.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E.$$

Между величинами s , E , T при постоянном объеме имеется функциональная связь, а потому

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_T = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_E \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_s.$$

Введем далее удельную теплоемкость вещества при постоянных объеме и напряженности электрического поля:

$$c_{v, E} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, E}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{v, s} = -\frac{T}{c_{v, E}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v, E}. \quad (38.1)$$

Эта формула и устанавливает связь между прямым и обратным пьезоэлектрическими эффектами.

§ 39. Сегнетоэлектричество

1. Некоторые диэлектрические кристаллы в определенной области температур, называемой *полярной областью*, являются пьезоэлектриками, т. е. спонтанно поляризованы уже в отсутствие электрического поля. Однако на границах этой температурной области они испытывают фазовые превращения, переходя в новые кристаллические модификации, в которых спонтанная поляризация не наблюдается. Такие диэлектрики называются *сегнетоэлектриками*. От обычных пьезоэлектриков сегнетоэлектрики отличаются еще тем, что направление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике может быть изменено на противоположное уже сравнительно слабым электрическим полем, тогда как у обычных пьезоэлектриков этого не происходит даже в сильных полях. Прямая, параллельная вектору спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, называется его *полярной осью*. Существуют сегнетоэлектрики с одной полярной осью (например, *сегнетова соль*) и с несколькими полярными осями (например, *титанат бария*).

Кристаллическая модификация, в которой сегнетоэлектрик спонтанно поляризован, называется *полярной фазой*, а модификация, в которой спонтанной поляризации нет, — *неполярной фазой*. Температура T_k , при которой сегнетоэлектрик переходит из полярной фазы в неполярную (или обратно), называется *диэлектрической точкой Кюри* в честь Пьера Кюри, который ввел аналогичное понятие в учение о ферромагнетизме (см. §§ 74 и 79). Как правило,