

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О. Р. Семенова

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки бакалавров «Физика»
и «Нанотехнологии и микросистемная техника»*



Пермь 2019

УДК 548(075)

ББК 22.37я73

С302

Семенова О. Р.

С302 Кристаллофизика [Электронный ресурс]: учеб. пособие / О. Р. Семенова; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Электрон. дан. – Пермь, 2019. – 5,99 Мб; 179 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/seменова-kristallofizika.pdf>. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7944-3361-6

Рассмотрены основные физические свойства кристаллов и влияние на них точечной симметрии кристаллов. Раскрыты основные понятия и принципы кристаллофизики. Представлен математический аппарат кристаллофизики и его практическое применение. Даны определения тензоров разных рангов, законы их преобразования, их геометрическая интерпретация в отношении физических свойств кристаллов.

Предназначено для студентов направления подготовки бакалавров «Нанотехнологии и микросистемная техника», «Физика» физического факультета университета.

УДК 548(075)

ББК 22.37я73

*Издается по решению ученого совета физического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: кафедра «Металловедение, термическая и лазерная обработка металлов» ПНИПУ (зав. кафедрой, д-р техн. наук, профессор **Симонов Ю. Н.**);
начальник отдела интегральной оптики научно-технического центра ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», канд. физ.-мат. наук **Шевцов Д. И.**

ISBN 978-5-7944-3361-6

© ПГНИУ, 2019

© Семенова О. Р., 2019

Введение

Учебное пособие по данной теме могло бы служить разделом для любого учебника по физике твердого тела или кристаллографии, где описывались бы физические свойства кристаллов. Тем не менее кристаллофизика заслуживает специального изучения по той причине, что почти везде рассматриваются лишь отдельные физические свойства (чаще всего оптические) различных кристаллов. Однако в настоящее время кристаллофизика является логически замкнутой областью науки, имеющей свой предмет – физические свойства кристаллов – и свой специфический метод – симметрию, а также использующей хорошо развитый математический аппарат – тензорную алгебру.

Кристаллофизика – это наука о связи физических свойств кристаллов с их симметрией. Она возникла в начале XX в. в результате научных трудов Ф. Неймана, В. Фойгта, П. Кюри. Они сформулировали первые основные законы кристаллофизики, ввели понятие симметрии физических явлений как фундаментальных понятий кристаллофизики.

Хорошо известно, что физические свойства кристаллов – это измеряемые экспериментально свойства, а измерять их можно только с использованием измеряемых величин. Например, для измерения плотности кристалла требуется измерить его массу и объем, для измерения электрического сопротивления нужно измерить напряженность электрического поля и плотность электрического тока. Масса и объем от направления не зависят, и, следовательно, не зависит от направления и плотность, чего нельзя сказать о напряженности электрического поля и электросопротивлении кристаллов. Таким образом, в плане технического применения кристаллов существует несколько проблем, обусловленных их анизотропией: как описывать физические свойства кристаллов, которые могут зависеть от направления, как проводить измерения физических свойств, как связаны эти свойства с симметрией кристаллов. В данном учебном пособии излагаются подходы к решению этих задач.

Глава 1

Симметрия и физические свойства кристаллов

§ 1. Что изучает кристаллофизика?

Прежде чем дать ответ на поставленный вопрос, следует обратиться к разделу научного знания, посвященному изучению кристаллов. Одной из главных наук в этой области является кристаллография – наука о кристаллах, их образовании, морфологии, строении, симметрии и физико-химических свойствах. Задачами кристаллографии, начиная со второй половины XVIII в. и по настоящее время, являются: исследование геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов; изучение процессов зарождения, роста, растворения и дефектообразования в кристаллах; выращивание кристаллов для практических целей; экспериментальное определение внутреннего строения кристаллов; изучение взаимосвязи геометрии внешней формы кристаллов, их внутреннего строения и симметрии и физических свойств кристаллов.

В соответствии с перечисленными задачами кристаллографию подразделяют на *геометрическую кристаллографию*, *структурную кристаллографию* и *физическую кристаллографию*, именуемую *кристаллофизикой*.

Математическим аппаратом кристаллографии являются кристаллическая решетка, кристаллографическая симметрия, термодинамика, теория групп и матричное (тензорное) исчисление.

Основные экспериментальные методы кристаллографии, позволяющие решать поставленные задачи, — это оптическая и электронная микроскопия, дифракционные методы, спектроскопические методы, исследования дефектов роста, полиморфных пре-

вращений, механических, оптических, акустических и других свойств.

Для современной кристаллографии характерно комплексное изучение идеальной и реальной структуры кристаллов и пленок, процессов их роста и поиск новых свойств в целях практического применения. Кристаллографией исследуются также поликристаллы, керамики, некристаллические твердые тела (полимеры, жидкие кристаллы, квазикристаллы, стекла, жидкости и др.).

Рождение кристаллографии датируется 1669 г., когда датский ученый Н. Стенон открыл закон постоянства двугранных углов¹.

Итак, наука, являющаяся разделом кристаллографии и изучающая взаимосвязи геометрии внешней формы кристаллов, их внутреннего строения, анизотропии и кристаллографической симметрии с физическими свойствами кристаллов, называется *кристаллофизикой*. Отметим, что физические свойства могут зависеть (анизотропные свойства) и не зависеть (скалярные свойства) от направления и симметрии кристалла. Для количественного описания физических свойств в кристаллофизике используется матричное (тензорное) исчисление и теория групп.

В кристаллофизике кристалл рассматривается как однородная и анизотропная среда, свойства которой одинаковы в макроскопически различных точках и симметрически эквивалентных направлениях.

Кристаллофизика изучает также изменения свойств кристаллов при изменении его симметрии, структуры и термодинамических условий (в том числе при фазовых переходах), исследует дефекты кристаллов и их влияние на свойства, участвует в поиске новых кристаллических материалов.

По своим задачам кристаллофизика примыкает к физике твердого тела и кристаллохимии. Рождение кристаллофизики датиру-

¹Закон постоянства двугранных углов — первый основной эмпирический закон геометрической кристаллографии: углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны при данных температуре и давлении. Этот закон является следствием решеточного строения кристаллов, был открыт на кристаллах кварца SiO_2 и гематита Fe_2O_3 .

ется 1669 г., когда датский ученый Э. Бартолин открыл двулучепреломление в кальците CaCO_3 .

Кристаллохимия — это наука, изучающая закономерности пространственного расположения и химического взаимодействия атомов в кристаллах, взаимосвязи их состава и свойств со строением. Кристаллохимия возникла со становлением методов рентгеноструктурного анализа в 1912 г.

Задачами кристаллохимии становятся установление атомного строения кристаллов, описание типов химической связи в них, систематика структур; выяснение причин устойчивости структур, законов и правил их образования в зависимости от природы составляющих кристалл частиц; изучение закономерных связей между физико-химическими свойствами кристаллов, их строением и характером химической связи; моделирование и прогнозирование структур, использование кристаллохимической информации для направленного синтеза новых веществ и материалов.

Теоретическую базу кристаллохимии образуют кристаллическая решетка, пространственные группы симметрии, термодинамика и теория химической связи, а экспериментальную — дифракционные методы структурного анализа. В кристаллохимии наиболее широко используется геометрический подход (например, кристаллохимические радиусы, принцип плотной упаковки атомов и молекул), некоторые наиболее простые структуры удается предсказывать путем минимизации потенциальной или свободной энергии решетки.

Таким образом, все науки о кристаллах тесно связаны между собой. Определим место кристаллофизики среди них. Отцом отечественной кристаллофизики является академик А.В. Шубников (1887–1970). Он ввел понятие о симметрии математических величин и тем самым открыл новый подход к формулированию многих основных законов, устанавливающих связь симметрии кристаллов и явлений.

Приведенная схема на рис. 1.1 иллюстрирует классификацию наук, изучающих кристаллы, и место кристаллофизики среди этих наук.

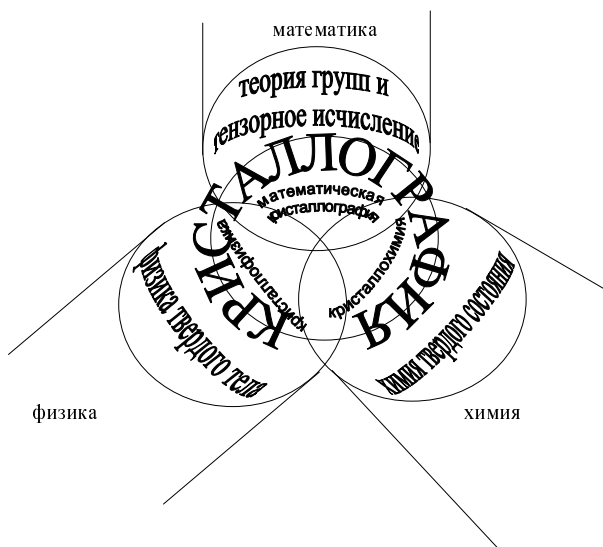


Рис. 1.1. Место кристаллофизики среди других наук

§ 2. Пределные группы симметрии

Исследование физических свойств кристаллов привело ученых к заключению о том, что в группы симметрии (точечные², пространственные³) кристалла как однородной непрерывной сре-

²Точечная группа симметрии (ТГС) — это группа симметрии, составленная только из закрытых операций симметрии, оставляющих неподвижной хотя бы одну особую (инвариантную) точку симметричной фигуры. Если особая точка — единственная, в ней пересекаются все элементы симметрии ТГС. В зависимости от сочетаний элементов симметрии выделяют семь семейств точечных групп, объединяемых в три категории. Все конечные точечные группы впервые выведены немецким ученым И.Ф.Х. Гесселем.

³Пространственная группа симметрии (федоровская группа) — это полный набор операций симметрии бесконечной трехмернопериодичной фигуры, например, кристаллической структуры. Пространственные группы (ПГ) всегда содержат трансляции и допускают только кристаллографические операции симметрии. Всего имеется 230 ПГ, которые делят по 32 кристаллографическим классам, 7 сингониям (системам) и 3 категориям.

ды может входить также, кроме известных элементов симметрии (таких как центр инверсии, поворотные и инверсионные оси симметрии, плоскость симметрии), новый характерный элемент симметрии — ось симметрии бесконечного порядка, которая имеет обозначение ∞ .

Примерами фигур, обладающих осями бесконечного порядка, могут служить любые тела вращения — конус, цилиндр, шар.

Фигура, имеющая ось симметрии бесконечного порядка, совмещается сама с собой при повороте ее вокруг такой оси на любой угол. Точечные группы симметрии таких фигур называют *предельными*, или *группами Кюри*.

Таким образом, можно дать определение. Предельные группы симметрии (группы Кюри) — это точечные группы симметрии с поворотными осями бесконечного порядка. Группы Кюри являются предельными обобщениями конечных ТГС при неограниченном возрастании порядка их осей симметрии, т. е. каждая предельная группа является надгруппой бесконечного множества ТГС. В трехмерном пространстве существуют *семь* групп Кюри (три из них являются *хиральными*), симметрия которых наглядно изображается семью телами вращения (см. рис. 1.2). Перечислим их (в скобках даны обозначения — международные):

- (а) хиральная группа вращающегося конуса (∞);
- (б) группа неподвижного конуса (∞m);
- (в) группа вращающегося цилиндра ($\infty / m = \overline{\infty}$);
- (г) хиральная группа скрученного цилиндра ($\infty 2$);
- (д) группа неподвижного цилиндра ($\infty / mm = \overline{\infty} m$);
- (е) хиральная группа шара с вращающимися точками поверхности (∞ / ∞);
- (ж) группа неподвижного шара ($\infty / \infty m$).

В соответствии с группами Кюри проводят классификацию ТГС, выделяя семь семейств точечных групп. Группы Кюри названы в честь нашедшего их П. Кюри (1884).

Рассмотрим каждую предельную группу отдельно.

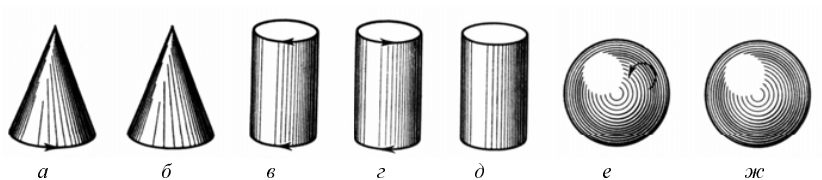


Рис. 1.2. Тела вращения, символизирующие группы симметрии П.Кюри: *a* – вращающийся конус; *б* – неподвижный конус; *в* – вращающийся цилиндр; *г* – скрученный цилиндр; *д* – неподвижный цилиндр; *е* – шар с вращающимися точками поверхности; *ж* – неподвижный шар

1. Хиральная группа вращающегося конуса (∞). Группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка (равномерно вращающийся круговой конус). Группа полярна⁴ и энантиоморфна⁵, потому что конус может вращаться вправо и влево. Очевидно, группа ∞ содержит в себе оси 1, 2, 3, 4 и 6, и, следовательно, кристаллы, которые содержат эти оси являются подгруппами ∞ (т.е. группа ∞ является предельной для кристаллографических групп 1, 2, 3, 4 и 6).
2. Группа неподвижного конуса (∞t). Группа ∞t имеет ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей, пересекающихся между собой по оси конуса (покоящийся круговой конус). Группа полярна, но не энантиоморфна. Физические явления, обладающие симметрией этой группы: сила, скорость, электрическое поле (изображаются векторной стрелкой (см. рис. 1.3)).
3. Группа вращающегося цилиндра ($\infty/m = \overline{\infty}$). В группе ∞/m содержатся одна ось бесконечного порядка, поперечная плоскость и центр инверсии (симметрия вращающегося цилиндра; торцы цилиндра неодинаковы, их можно различить,

⁴Ось называют полярной, когда ее концы кристаллографически различны и не могут быть совмещены друг с другом с помощью элементов симметрии.

⁵Энантиоморфные — правые и левые фигуры, которые можно совместить друг с другом только путем зеркального отражения.

глядя на цилиндр с торца: с одной стороны видно, что вращение — по часовой стрелке, с другой — против). Ось вращающегося цилиндра не полярна (оба конца можно совместить друг с другом путем отражения в поперечной плоскости симметрии). Два противоположно вращающихся цилиндра можно совместить друг с другом, перевернув один, поэтому энантиоморфных форм нет. Симметрией ∞/m обладают поле постоянного магнита и магнитное поле прямолинейного тока.

4. Хиральная группа скрученного цилиндра ($\infty 2$). Группа $\infty 2$ содержит ось ∞ и бесконечное число поперечных осей 2 (закручивающийся цилиндр). Ось неполярна, т. к. оба конца совмещаются друг с другом поворотом вокруг осей второго порядка. Такие оси называются *биаксиальными*. В этой группе возможен энантиоморфизм. Симметрия, соответствующая $\infty 2$, характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде.
5. Группа неподвижного цилиндра ($\infty/m\bar{m} = \infty/m$). Группа $\infty/m\bar{m}$ (неподвижный цилиндр) имеет одну ось ∞ порядка, одну поперечную и ∞ множество продольных плоскостей симметрии, ∞ множество осей 2, перпендикулярных оси ∞ , и центр инверсии. Ось ∞ — биполярна⁶. Это симметрия одноосного растягивающего или сжимающего механического усилия.
6. Хиральная группа шара с вращающимися точками поверхности (∞/∞). Группа ∞/∞ описывает симметрию шара, радиусы которого вращаются в одну сторону (если смотреть со стороны поверхности шара). Такой шар не имеет плоскостей

⁶Ось симметрии может соединять либо 2 совершенно одинаковых, либо 2 различных элемента ограничения, например, вершину и грань, ребро и грань, две грани, различные по форме и по размерам, и т.п. Оси симметрии, соединяющие одинаковые элементы ограничения кристалла, называются биполярными. Полярные оси соединяют различные элементы ограничения.

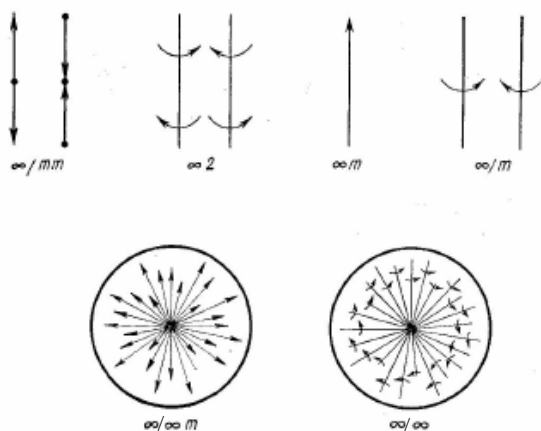


Рис. 1.3. Схематическое изображение предельных групп симметрии [1]

симметрии, но имеет множество осей ∞ порядка. Шар с симметрией ∞/∞ может иметь две энантиоморфные модификации: правую и левую. Это симметрия удельного вращения плоскости поляризации в изотропной среде.

7. Группа неподвижного шара ($\infty/\infty m$). Группа $\infty/\infty m$ имеет бесконечное множество осей ∞ порядка и плоскостей симметрии, центр инверсии (покоящийся шар). Это симметрия таких скалярных воздействий, как гидростатическое сжатие или однородный нагрев.

Структура и свойства предельных групп симметрии обобщены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Пределные группы симметрии

Группа Кюри	Геометрическая фигура	Элементы симметрии	Наличие энантиоморфных форм	Аксиальность	Физическое явление
∞	вращающийся конус	ось ∞ порядка	есть	ось полярна	кристаллы с единственными осями 1, 2, 3, 4 и 6
∞m	невращающийся конус	одна ось ∞ и бесконечное количество продольных плоскостей	нет	ось полярна	сила, скорость, электрическое поле
∞/m	вращающийся цилиндр	ось ∞ порядка, поперечная плоскость и центр инверсии	нет	ось аксиальная	магнитное поле
$\infty 2$	закручивающийся цилиндр	ось ∞ порядка и бесконечное число поперечных осей 2	есть	ось биаксиальная	удельное вращение плоскости поляризации в анизотропной среде
$\infty/m\bar{3}$	покоящийся цилиндр	ось ∞ порядка, поперечная и бесконечное множество продольных плоскостей симметрии, бесконечное число поперечных осей 2, центр инверсии	нет	ось биоплярная	одноосное растягивающее или сжимающее механическое напряжение
∞/∞	шар, у которого все радиусы вращаются в одну сторону	бесконечное число осей ∞ порядка	есть	—	шар изотропного вещества, вращающего плоскость поляризации (н-р, раствор сахара)
$\infty/\infty m$	покоящийся шар	бесконечное множество осей ∞ порядка и плоскостей симметрии, центр инверсии	нет	—	гидростатическое сжатие, однородный нагрев

§ 3. Соотношение точечных групп кристаллов и предельных точечных групп

Как видно из рис. 1.4, некоторые предельные точечные группы являются подгруппами других предельных точечных групп.

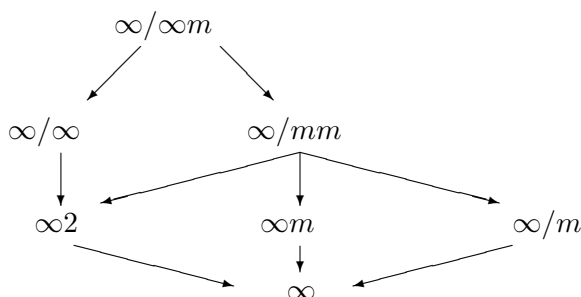


Рис. 1.4. Схема взаимных связей предельных групп симметрии

С учетом семи предельных групп получается всего 39 точечных групп симметрии, при этом 32 группы симметрии (класса) кристаллических многогранников являются подгруппами предельных групп.

I	II	III	IV	V	VI	VII
∞	∞t	∞/m	$\infty 2$	∞/mm	∞/∞	$\infty/\infty t$
1	t	$\bar{1}$	mmm	$42m$	23	$m\bar{3}$
2	$mm2$	$2/m$	222	$4/mmm$	432	$43m$
3	$4mm$	$4/m$	422	$3m$		$m3m$
4	$3m$	4	32	622		
6	$6mm$	$\bar{3}$	$\bar{6}m2$			
		$6/m$	$6/mmm$			
		$\bar{6}$				

Как было показано на рис. 1.4, предельная группа I входит в группу II, поэтому и кристаллические классы, входящие в I, будут относиться и к группе II. Это же относится к другим предельным группам (в таблице не отражено).

§ 4. Принципы Кюри и Неймана

Главная особенность физических свойств кристаллов находится в тесной связи с их анизотропией и симметрией. Из-за периодичности, определенных закономерностей и симметрии внутреннего строения в кристаллах возможно проявление ряда свойств, невозможных в изотропных материалах. И основная задача кристаллофизики состоит в установлении общих симметричных и термодинамических закономерностей для физических свойств кристаллов. К задачам кристаллофизики относятся также проблемы взаимной связи свойств кристаллов и их зависимости от внешних воздействий. Анизотропные физические свойства кристаллов очень чувствительны к влиянию внешних воздействий. Поэтому вариацией этих воздействий можно создавать кристаллы с заданными физическими свойствами, которые применяются в различных технических устройствах.

Итак, между симметрией кристалла (среды) и симметрией физических свойств всегда есть связь. И эта связь лежит в основе основного закона кристаллофизики, или принципа Неймана: *элементы симметрии любого физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла.*

Ясно, что физическое свойство может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл.

Влияние симметрии на все физические явления определяется общим принципом симметрии, или принципом Кюри: *когда различные воздействия или явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их диссимметрии (нарушение, расстройство симметрии) складываются. В результате остаются общие элементы симметрии.*

По принципу суперпозиции симметрии, кристалл, находящийся под влиянием внешнего воздействия, сохраняет те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла в отсутствие воздействия и для воздействия в отсутствие кристалла.

§ 5. Тензорное описание физических свойств кристаллов

Для описания физических свойств кристаллов, а также для аналитического представления их точечных групп симметрии в кристаллах выбираются ортогональные кристаллофизические (КФ) оси X_1, X_2, X_3 .

Для однозначного описания направлений и плоскостей кристаллов служат кристаллографические (КГ) координатные оси (X, Y, Z) , классифицирующие кристаллы по сингониям.

Для выбора кристаллофизической системы координат (СК) относительно кристаллографической пользуются следующими правилами:

- КГ и КФ СК правовинтовая;
- положительному направлению КГ-оси отвечает положительное направление соответствующей КФ-оси;
- углы между положительными направлениями соответствующих КГ- и КФ-осей меньше 90° .

Для кубической, тетрагональной и ромбической сингоний направления осей в КФ и в КГ СК совпадают.

Физические свойства кристаллов описываются скалярными, векторными и тензорными величинами. Если величина, описывающая свойство, является просто численной, т.е. не связана с направлением в пространстве и не изменяется при преобразовании координат, то она называется скаляром. Таковы, например, масса, плотность, температура, теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия. Векторы и тензоры являются анизотропными и в общем случае изменяют свое числовое значение при преобразовании координат. Одна векторная величина может быть функцией другой векторной величины.

Любая симметрическая операция КГ-класса переведет оси X_1, X_2, X_3 в новые X'_1, X'_2, X'_3 . Углы между новыми (X'_1, X'_2, X'_3) и старыми (X_1, X_2, X_3) осями определяются таблицей направляющих косинусов, элементами которой являются косинусы углов

между новыми и старыми координатными осями, т.е. $c_{ij} = \cos \alpha_{ij}$, α_{ij} — угол между X'_i и X_j :

	X_1	X_2	X_3
X'_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}
X'_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}
X'_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}

Компоненты векторной величины при переходе от одной системы координат к другой преобразуются по закону

$$A'_i = c_{ik} A_k,$$

где $i, k = 1, 2, 3$.

Компоненты тензора второго ранга —

$$a'_{ik} = c_{il} c_{km} a_{lm}.$$

Компоненты тензора третьего ранга —

$$a'_{ikl} = c_{im} c_{kn} c_{lp} a_{mnp},$$

$$a_{ikl} = c_{mi} c_{nk} c_{pl} a'_{mnp}.$$

Примеры физических свойств кристаллов и описывающие их тензоры приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Тензоры, описывающие свойства кристаллов

Тензор	Физическое свойство кристалла
тензор нулевого ранга (скаляр)	плотность, сжимаемость, теплоемкость
тензор первого ранга (вектор)	пироэлектрический коэффициент, теплота поляризации, электрокалорический коэффициент, электрическая поляризация при гидростатическом сжатии
тензор второго ранга (связывающий два вектора)	диэлектрические проницаемость, непроницаемость, восприимчивость, магнитные проницаемость и восприимчивость, удельные сопротивление и электропроводность, коэффициент теплопроводности, тепловое сопротивление, термоэлектрические коэффициенты
тензор второго ранга (связывающий скаляр и тензор второго ранга)	деформация при гидростатическом сжатии, тепловое расширение, термическое напряжение, термоэлектрические коэффициенты Пельтье
тензор третьего ранга (связывающий вектор и тензор второго ранга)	модуль прямого пьезоэлектрического эффекта, модуль обратного пьезоэлектрического эффекта, коэффициент электрооптического эффекта (линейного), коэффициент Холла
тензор четвертого ранга (связывающий два тензора второго ранга)	коэффициент магнитострикции, пьезоэлектрический коэффициент, пьезорезистивный коэффициент, коэффициенты упругости, электрооптический эффект (квадратичный), электрострикция, эффект Коттона–Мутона

§ 6. Полярный и аксиальный вектор

Для описания физических явлений в кристаллах основное значение имеют математические величины, так или иначе описывающие изменение некоторых свойств с изменением направления, т.е. характеризующие основное качество монокристаллов – их анизотропию. Такой простейшей математической величиной является *полярный вектор*. Полярный вектор, изображаемый стрелкой, выражает некую величину, имеющую кроме численного значения еще и направление, например, сила, скорость, поляризация. Численное значение в заданном масштабе определяется длиной стрел-

ки, а направление действия величины – направлением стрелки.

Но при более строгом рассмотрении придется признать, что вектор определяется не сам по себе, а в некоторой прямоугольной системе координат. При анализе физических свойств кристаллов используются правая кристаллофизическая система координат, жестко связанная с кристаллом.

В любой прямоугольной (кристаллофизической) системе координат XYZ значение вектора \mathbf{p} однозначно задается тремя его проекциями (компонентами) p_1, p_2 и p_3 на оси координат:

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2},$$

а направление – тремя направляющими косинусами:

$$\cos \alpha_1 = p_1/p, \cos \alpha_2 = p_2/p, \cos \alpha_3 = p_3/p.$$

При симметрических преобразованиях длина вектора не меняется, а новые компоненты вектора запишутся через старые в следующем виде:

$$p'_i = c_{ij}p_j. \quad (1.1)$$

Наоборот, старые компоненты вектора через новые выразятся таким образом:

$$p_i = c_{ji}p'_j. \quad (1.2)$$

Вектор – это направленная величина. Главным признаком такой величины считается ее полярность, т. е. неэквивалентность ее концов. Это учитывается в изображении полярного вектора одноконечной стрелкой. Однако сразу видно, что такое определение не является строгим. Зато теперь можно дать строгое определение полярного вектора, пользуясь выведенным законом преобразования его компонент при изменении системы координат.

Будем называть полярным вектором величину, компоненты которой в прямоугольной системе координат преобразуются в соответствии с формулами (1.1) и (1.2).

После строгого определения полярного вектора можно перейти к дальнейшему изучению его свойств. Введем понятие о симметрии математических величин. Тогда автоматически определяется симметрия тех физических явлений, которые эти математические величины описывают. Теперь не надо отдельно рассматривать симметрию поляризации, индукции, силы тяжести и т. п. Достаточно решить вопрос о симметрии полярного вектора.

Докажем, что симметрия полярного вектора отвечает группе ∞m .

Предположим сначала, что полярный вектор совпадает по направлению с осью Z , т. е. $p_1 = p_2 = 0$ и $p_3 = p$. Повернем вектор на произвольный угол α вокруг оси Z и посмотрим, действительно ли при этом каждая его компонента преобразуется в себя, как этого требует наличие в векторе оси бесконечного порядка. Поворот системы координат на угол α вокруг оси Z описывается матрицей косинусов⁷

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Подставляя их в формулы преобразования (1.1), убеждаемся в том, что действительно каждая компонента преобразуется в себя: $p'_1 = p'_2 = 0$ и $p'_3 = p$.

Итак, доказано, что ось Z , совпадающая по направлению с самим вектором, является осью бесконечного порядка вектора.

Докажем теперь, что продольная по отношению к вектору плоскость XZ есть плоскость симметрии вектора. В самом деле, если мы произведем отражение в этой плоскости, т. е. применим для формул преобразования матрицу косинусов

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

⁷Радиус-вектор поворачиваем по часовой стрелке, а СК – против часовой стрелки.

то будем опять иметь $p'_1 = p'_2 = 0$ и $p'_3 = p$. Как видим, в этом случае каждая компонента вектора опять преобразуется в себя. Значит, плоскость XZ есть действительно плоскость симметрии вектора. При наличии оси ∞ эта плоскость должна быть повторена бесконечное множество раз.

Легко убедиться, что наш вектор не имеет никаких других элементов симметрии и, в частности, что он не имеет поперечной плоскости симметрии. Действительно, если мы произведем отражение в поперечной плоскости, применив в формулах преобразования матрицу косинусов

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

то получим $p'_1 = p'_2 = 0$ и $p'_3 = -p$.

Как видим, третья компонента в результате описанной операции изменяет свой знак, т. е. не преобразуется а себя.

Итак, окончательно, полярный вектор обладает симметрией *от*. Название *полярный*, как видим, для него вполне оправдывается, так как он не содержит элементов симметрии с операциями, совмещающими начало вектора с его концом.

Аксиальный вектор изображается отрезком прямой с окружающей его круговой стрелкой. Принимается, что длина отрезка пропорциональна численному значению аксиального вектора; положение отрезка в пространстве соответствует положению оси аксиального вектора, а характер вращения задается направлением круговой стрелки.

Аксиальный вектор имеет определенные черты сходства и различия с полярным вектором.

Сходство полярного и аксиального векторов:

- 1) оба вектора изображаются отрезками прямой;
- 2) в обоих случаях мы можем отличить начало вектора, именуемое у полярного вектора отрицательным, а у аксиального

вектора — южным полюсом, от его конца — положительного и соответственно северного полюса;

- 3) в обоих случаях применимо разложение вектора на компоненты по правилу параллелограмма (параллелепипеда);
- 4) преобразование компонент обоих векторов при переходе к новой системе координат производится по одним и тем же формулам (1.1) и (1.2), если речь идет только об абсолютных значениях компонент, а не об их знаках.

Отличие в знаках перед направляющими косинусами в формулах (1.1) и (1.2) есть главное отличие аксиального вектора от полярного, что обусловлено его определением.

Рассмотрим векторное произведение двух полярных векторов \mathbf{p} и \mathbf{q} , представляющее собой аксиальный вектор \mathbf{g} .

При переходе к новой системе координат компоненты вектора \mathbf{g} преобразуются по закону

$$g'_i = \pm c_{ij} g_j. \quad (1.3)$$

И наоборот, старые компоненты вектора через новые выразятся таким образом:

$$g_i = \pm c_{ji} g'_j. \quad (1.4)$$

При этом знак «+» ставится при преобразовании из правой в правую или из левой в левую системы координат, а знак «−» — при преобразовании из правой в левую систему координат и наоборот.

Вопрос о симметрии аксиального вектора решается очень просто. Как и в случае полярного вектора, с помощью формул преобразования (1.3) и (1.4) можно показать, что аксиальный вектор имеет симметрию ∞/m (вспомним симметрию магнитного поля).

Докажем, что аксиальный вектор имеет ось симметрии бесконечного порядка, совпадающую с ним. Пусть вектор совпадает с осью Z . В этом случае весь вывод ничем не будет отличаться от

приведенного выше для полярного вектора, так как при повороте на угол α вокруг оси правая система координат остается правой.

Теперь надо доказать, что перпендикулярно оси имеется плоскость симметрии. В этом случае правая система координат плоскостью переводится в левую с помощью матрицы направляющих косинусов:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Так как $g_1 = g_2 = 0$, то достаточно доказать, что $g'_3 = g_3$. Из уравнения (1.3) следует: $g'_3 = -(c_{31}g_1 + c_{32}g_2 + c_{33}g_3) = g_3$, что и требовалось доказать.

§ 7. Скаляры и псевдоскаляры

Рассмотрим теперь с точки зрения симметрии скалярное произведение двух полярных векторов: $a = \mathbf{pq} = pq \cos(\widehat{pq})$. Скалярное произведение двух полярных векторов по определению есть скаляр, обычная ненаправленная величина (число), равная произведению абсолютных значений этих векторов, умноженному на косинус угла между ними. Скаляр может быть положительным, если $\cos(\widehat{pq}) > 0$, отрицательным, если $\cos(\widehat{pq}) < 0$, и равен нулю, если $\cos(\widehat{pq}) = 0$, т. е. когда векторы взаимно перпендикулярны.

Скалярное произведение выражается через компоненты образующих полярных векторов. В этом случае $a = p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3$. Можно показать, что при изменении системы координат из правой в правую, из левой в левую и из правой в левую знак скаляра не меняется, т. е.

$a' \equiv a$ (используя свойства скалярных произведений ортов КС). Следовательно, симметрия скаляра наивысшая – симметрия шара ($\infty/\infty m$).

Рассмотрим скалярное произведение полярного и аксиального векторов. В результате получим величину $\tilde{a} = \mathbf{pq} = pq \cos(\widehat{pq})$, которая при переходе к новой системе координат может поменять знак. Это т.н. *псевдоскаляр*.

Псевдоскаляром называют ненаправленную величину, которая в прямоугольной системе координат преобразуется в соответствии с уравнением

$$\tilde{a}' = \pm \tilde{a}.$$

При этом при переходе из правой (левой) в правую (левую) систему координат псевдоскаляр не изменяет своего знака, а при переходе из правой (левой) в левую (правую) систему координат изменяет свой знак.

Можно сразу же сказать, что псевдоскаляр имеет бесконечное число осей ∞ . Ведь при повороте на любой угол системы координат не происходит изменений ее «правизны», и поэтому весь вывод о наличии осей ∞ в псевдоскаляре не будет отличаться от такового для скаляра. Отражение в плоскости всегда сопровождается изменением системы координат из правой в левую, и, следовательно, в формуле преобразования псевдоскаляра изменится знак. А это означает в данном случае отсутствие тождества. Плоскостями симметрии псевдоскаляр не обладает! Следовательно, его симметрия описывается предельной группой ∞/∞ , а это сфера, в которой все радиусы закручены (псевдоскаляром описывается вращение плоскости поляризации света в изотропных средах).

Глава 2

Физические свойства кристаллов, описываемые тензором нулевого ранга и первого ранга

§ 1. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором нулевого ранга

Физические свойства кристаллов, описываемые тензорами нулевого ранга, т.е. скалярные, — это очень не многие физические свойства кристаллов. Скалярное свойство изотропно и обладает максимальной симметрией. Его указательной поверхностью¹ является сфера. Как уже упоминалось, скалярная величина определяется одним числовым значением и не зависит от выбора системы координат.

Плотность вещества зависит от типа структуры, коэффициента упаковки, атомной массы, валентностей и ионных (атомных) радиусов частиц. С увеличением коэффициента упаковки плотность вещества возрастает.

Плотность кристалла ρ , его относительная масса M_r , объем элементарной ячейки V и число молекул n в ней связаны соотношением $\rho = nM_r/(N_a V)$, где N_a — постоянная Авогадро. Вычисленная по этой формуле плотность ρ — это плотность идеального кристалла. Реальная плотность его обычно меньше этого значе-

¹Для построения указательной поверхности из какой-либо точки, взятой внутри кристалла и выбранной за начало координат, проводят радиусы-векторы по всем возможным направлениям, откладывая вдоль них измеренные относительные значения величин, характеризующих рассматриваемое свойство. Соединив концы этих векторов, получают поверхность, описывающую данное физическое свойство.

ния из-за наличия дефектов в структуре.

Объемный коэффициент теплового расширения α_p при постоянном давлении равен приращению удельного объема при нагревании на 1 К:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Коэффициент всестороннего сжатия β_T (коэффициент сжимаемости) при постоянной температуре характеризует изменение объема кристалла при изменении внешнего всестороннего давления:

$$\beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p}.$$

Коэффициенты α и β тем больше, чем меньше плотность упаковки в структуре. Порядок этих величин для кристаллов обычно 10^{-5} K^{-1} для α и $10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ для β .

Теплоемкость C характеризует изменение внутренней энергии с температурой:

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Теплоемкость меняется скачком при всяком фазовом переходе. На графике зависимости теплоемкости от температуры обнаруживаются пики в области сегнетоэлектрических и ферромагнитных фазовых переходов в случае изменения атомной упорядоченности в сплавах, при нарушении ориентации молекул в молекулярных кристаллах и т.п.

Температуры фазовых переходов — характерные физико-химические константы вещества.

Температура, или точка Кюри, T_k — это температура фазового перехода II рода, связанного с изменением свойств симметрии вещества. При T_k во всех случаях фазовых переходов исчезает какой-либо тип атомной упорядоченности. Вблизи T_k наблюдаются резкие аномалии физических свойств.

Объемный коэффициент теплового расширения α_V равен утроенному коэффициенту линейного теплового расширения α_L , т.е.

$$\alpha_V = 3\alpha_L = \frac{3}{l} \left(\frac{dl}{dT} \right)_p.$$

§ 2. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором первого ранга (векторные свойства)

Если в результате скалярного воздействия в кристалле возникает явление, описываемое вектором (или, наоборот, в результате векторного воздействия возникает скалярное явление), то, очевидно, проявившееся при этом свойство кристалла векторно.

Схема здесь такова:

$$\begin{aligned} \text{явление} &= \text{свойство} \times \text{воздействие}, \\ \text{вектор} &= \text{вектор} \times \text{скаляр}. \end{aligned}$$

Примером векторных свойств кристаллов является пьезоэлектрический эффект.

Пьезоэлектричество — это свойство некоторых диэлектрических кристаллов изменять величину электрической поляризации при изменении температуры. В результате нагревания или охлаждения пьезоэлектрического кристалла на его гранях появляются электрические заряды. Иначе говоря, в пьезоэлектрическом эффекте происходит прямое преобразование теплоты в энергию электрического поля.

По этой причине пьезоэлектрические кристаллы используют в качестве датчиков, регистрирующих изменение температуры с точностью вплоть до 10^{-9} °C, для изготовления чувствительных приемников инфракрасного излучения, для прямого преобразования тепловой энергии (например, солнечной) в электрическую.

Пьезоэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним полем, выделяют в особый класс *мягких пьезоэлектриков*, или *сегнетоэлектриков*.

Кристаллы пьезоэлектрических веществ – диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризацией. Каждая элементарная ячейка в таком кристалле имеет диполи с нескомпенсированным электрическим моментом

$$\mathbf{p} = q\mathbf{l},$$

где q – заряд; $|\mathbf{l}|$ – расстояние между равными, но противоположными по знаку зарядами.

Если диполи ориентированы одинаково, то кристалл оказывается электрически поляризованным. Спонтанная поляризация диэлектрика на единицу объема определяется как сумма дипольных моментов в единице объема:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_V \mathbf{p}.$$

Спонтанная поляризация кристалла численно равна поверхностной плотности зарядов σ на противоположных гранях кристалла площадью S , нормальных к направлению \mathbf{P} :

$$P = \frac{1}{V} \sum_V ql = \frac{\sum q}{S} = \sigma.$$

Если кристалл достаточно долго находится при постоянной температуре, то избыточные заряды на его поверхности компенсируются из-за собственной — хотя бы и ничтожно малой — проводимости кристалла и из-за взаимодействия с заряженными ионами воздуха, и кристалл в целом не обнаруживает электрической поляризации.

Если же температура всего кристалла однородно изменяется, тогда анизотропно меняются расстояния и углы между частицами, меняется существующая внутри кристалла спонтанная поляризация, смещаются электрические заряды диполей и в кристалле возникает постоянная поляризация вдоль определенного направления, называемого электрической осью. Таким образом, в результате изменения температуры ΔT , т. е. изотропного воздействия,

в кристалле появляется дополнительная электрическая поляризация $\Delta \mathbf{P}$, т. е. векторное свойство.

Уравнение пьезоэлектрического эффекта (с учетом нелинейного члена) имеет вид

$$\Delta P = \gamma \Delta T + \gamma_1 \Delta T^2,$$

где ΔP — приращение спонтанной поляризации кристалла; γ, γ_1 — коэффициенты пьезоэлектрического эффекта, являющиеся характерными константами вещества (обычно $\gamma_1 \ll \gamma$).

В дальнейшем ограничимся рассмотрением линейного пьезоэлектрического эффекта:

$$\Delta \mathbf{P} = \gamma \Delta T.$$

Поскольку ΔT — скаляр; а $\Delta \mathbf{P}$ — вектор; очевидно, γ — тоже вектор, характеризующий величину пьезоэлектрического эффекта. Симметрия свойства, описываемая этим вектором, должна соответствовать симметрии явления.

Вектор электрической поляризации, так же как и вектор напряженности однородного электрического поля, можно изобразить полярной стрелкой, симметрия которой отвечает предельной группе Кюри ∞m .

Когда диэлектрик поляризуется однородным электрическим полем, то симметрия действующего поля (т. е. симметрия полярной стрелки) влияет на симметрию явления, т. е. на поляризацию диэлектрика. В изотропном диэлектрике, помещенном в поле плоского конденсатора, вектор поляризации направлен вдоль этой полярной стрелки.

Но скалярное воздействие не может создать симметрию полярной стрелки, значит, эта симметрия должна существовать в самом кристалле. Отсюда следует, что вектор поляризации \mathbf{P} в случае пьезоэлектрического эффекта должен быть параллелен единичному полярному направлению в кристалле. Если же в кристалле нет такого направления, то ни пьезоэффекта, ни других векторных свойств у кристалла быть не может. Из 32 классов симметрии

полярные единичные направления могут существовать лишь в 10 классах симметрии, именно в тех, где есть либо одна-единственная ось симметрии, либо одна ось и продольные плоскости симметрии.

Пьезоэлектрический эффект может проявляться только в диэлектрических кристаллах, принадлежащих к одному из десяти полярных классов симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, т, тт², 3т, 4тт, 6тт.

Принадлежность кристалла к полярному классу симметрии является *условием необходимым*, но недостаточным для проявления пьезоэлектричества. Обратное заключение: *кристалл, обладающий полярной симметрией, является пьезоэлектриком – неверно*, так как, например, металлический кристалл не может быть пьезоэлектриком, даже если симметрия его полярна.

§ 3. Указательная поверхность пьезоэлектрического эффекта

Величина любого векторного свойства **A** максимальна вдоль полярной оси кристалла. По любому другому направлению в кристалле величина свойства определяется проекцией вектора **A** на это направление. Указательная поверхность пьезоэлектрического коэффициента, т. е. поверхность, радиусы-векторы которой пропорциональны величине γ в данном направлении, а значит, и плотности σ зарядов, имеет вид двух сфер, соприкасающихся в начале координат. Одна из сфер соответствует положительному концу вектора γ , другая – отрицательному, поэтому их удобно изображать двухцветными (рис. 2.1).

Такая форма указательной поверхности наглядно демонстрирует, что, во-первых, знаки возникающих зарядов на противоположных гранях пьезоэлектрика различны и, во-вторых, плотность зарядов меняется по закону $\sigma = \sigma_0 \cos \alpha$.

Фигура, изображенная на рис. 2.1, имеет плоскость симметрии, если учитывать только ее геометрию. Если же учесть и цвета (белый и черный), которые здесь символизируют положительный и отрицательный заряды, то видно, что между двумя сферами

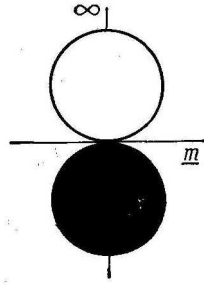


Рис. 2.1. Указательная поверхность пьроэффекта [2]

проходит плоскость антисимметрии \overline{m} . Символ антисимметрии указательной поверхности для пьроэффекта записывается в виде

$$\frac{\infty}{\overline{m}}.$$

Такую запись следует понимать так. Фигура обладает следующими элементами симметрии: осью ∞ порядка, плоскостью антисимметрии, перпендикулярной ей осью ∞ и ∞ -м множеством продольных осей симметрии.

Проведем вывод уравнения указательной поверхности, соответствующей векторному свойству.

Пусть задан вектор \mathbf{A} в кристаллофизической прямоугольной системе координат X_1, X_2, X_3 . Найдем величину свойства в направлении новой оси X'_3 (см. рис. 2.2).

Спроецируем \mathbf{A} на ось X'_3 . Согласно формуле $A'_i = c_{ik}A_k$ можно найти A'_3 (пусть $\mathbf{A}'_3 = (x_1, x_2, x_3)$ в старой СК):

$$A'_3 = c_{31}A_1 + c_{32}A_2 + c_{33}A_3, \quad (2.1)$$

здесь A_i – компоненты вектора \mathbf{A} по осям X_1, X_2, X_3 ; c_{ij} – направляющие косинусы оси X'_i относительно оси X_j :

$$\begin{aligned} c_{31} = \cos X'_3 \wedge X_1 &= \frac{x_1}{A'_3}, \quad c_{32} = \cos X'_3 \wedge X_2 = \frac{x_2}{A'_3}, \\ c_{33} &= \cos X'_3 \wedge X_3 = \frac{x_3}{A'_3}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

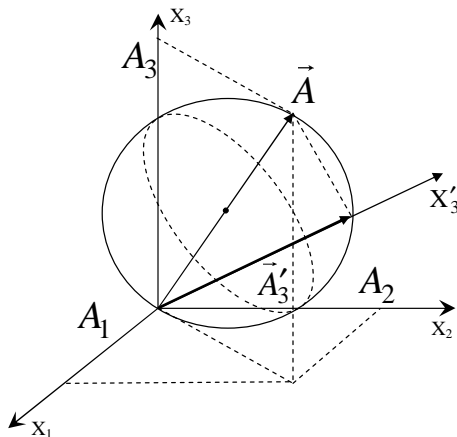


Рис. 2.2. К выводу указательной поверхности

Подставим (2.2) в (2.1) и получим

$$A'_3 = \frac{x_1}{A'_3} A_1 + \frac{x_2}{A'_3} A_2 + \frac{x_3}{A'_3} A_3.$$

Используя $|A'_3|^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$, приведем это выражение к виду

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = x_1 A_1 + x_2 A_2 + x_3 A_3,$$

$$(x_1 - \frac{1}{2} A_1)^2 + (x_2 - \frac{1}{2} A_2)^2 + (x_3 - \frac{1}{2} A_3)^2 = \frac{1}{4} (A_1^2 + A_2^2 + A_3^2).$$

Мы получили

$$(x_1 - \frac{1}{2} A_1)^2 + (x_2 - \frac{1}{2} A_2)^2 + (x_3 - \frac{1}{2} A_3)^2 = \frac{1}{4} (|\mathbf{A}|^2) -$$

уравнение сферы радиуса $|\mathbf{A}|/2$, центр сферы лежит на середине вектора \mathbf{A} .

Вектор полностью характеризуется тремя его компонентами. Значит, для того чтобы определить пирозлектрический коэффициент γ кристалла, в общем случае нужно измерить три его составляющие $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ по осям координат. Иначе говоря, нужно

знать модуль радиусов-векторов указательной поверхности и её расположение относительно осей симметрии кристалла. Если величина и ориентировка γ_{max} известны, то для вычисления векторного свойства кристалла по любому направлению достаточно знать $\cos \alpha$, где α – угол между γ_{max} и выбранным направлением.

Однако, зная симметрию кристалла, можно значительно упростить измерение векторного свойства, потому что расположение указательной поверхности относительно осей симметрии кристалла и число независимых параметров векторного свойства полностью определяются симметрией кристалла.

В классах 2, 3, 4, 6, $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ вектор любого полярного свойства должен совпадать с главной осью симметрии (с единичным полярным направлением в кристалле), и для полного знания свойства достаточно задать один его параметр A_3 , так как компоненты $A_1 = A_2 = 0$.

В классе симметрии m вектор \mathbf{A} должен быть расположен в плоскости симметрии, т. е. $\mathbf{A} = (0, A_2, A_3)$, но ориентировка его в плоскости неизвестна; для полного определения свойства нужно измерить два параметра.

Только в классе 1 вектор \mathbf{A} может располагаться произвольно, т. е. для полного его определения необходимо измерить три параметра: A_1, A_2, A_3 .

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- Векторными свойствами могут обладать только кристаллы, принадлежащие к одному из 10 полярных классов симметрии, в которых есть единичные полярные направления.
- Группа симметрии векторного свойства (∞m) включает в себя в качестве подгруппы все 10 полярных классов.
- Число независимых параметров, полностью определяющих векторное свойство, составляет: 3 – для триклинных кристаллов, 2 – для класса m моноклинной сингонии, 1 – для остальных.

Глава 3

Физические свойства кристаллов, описываемые тензором второго ранга

§ 1. Диэлектрическая проницаемость кристаллов

Физические свойства кристаллов, описываемые тензором второго ранга, начнем с изучения диэлектрической проницаемости, которая в кристаллах зависит от направления.

Сначала рассмотрим изотропный диэлектрик.

Поместим твердый диэлектрик в электрическое поле плоского конденсатора напряженностью \mathbf{E} . В диэлектрике возникнет смещение электрических зарядов, характеризуемое вектором электрического смещения (электрической индукции) \mathbf{D} или вектором поляризации \mathbf{P} . В изотропном диэлектрике диэлектрическая проницаемость ε и диэлектрическая восприимчивость \varkappa скалярны, а векторы \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{P} коллинеарны и связаны между собой соотношениями (в СИ)

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0(1 + \varkappa) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E},$$

где $\varepsilon = 1 + \varkappa$, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$.

Чтобы на опыте определить ε или \varkappa для изотропного диэлектрика, достаточно измерить емкость или заряд конденсатора с диэлектриком и без него и по известной формуле емкости плоского конденсатора вычислить единственное значение искомой величины.

В анизотропном диэлектрике в общем случае электрические заряды смещаются не по направлению приложенного электрического поля и векторы \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{P} не совпадают ни по модулю, ни

по направлению. Поле \mathbf{E} , направленное, например, вдоль какой-нибудь из осей координат, создаст в кристалле электрическое смещение \mathbf{D} , имеющее компоненты в общем случае по всем трем осям координат: $D_i = f(E_1, E_2, E_3)$. Обратно: любая из компонент вектора \mathbf{D} зависит от всех трех компонент вектора \mathbf{E} .

Ограничимся пока случаем, когда связь между \mathbf{D} и \mathbf{E} в анизотропном диэлектрике линейна. Кроме того, будем полагать температуру постоянной и внешнее поле статическим. Компоненты векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} в кристаллофизической системе координат записываются в виде

$$\begin{aligned} D_1 &= \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3, \\ D_2 &= \varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3, \\ D_3 &= \varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Девять величин ε_{ij} образуют симметричный тензор второго ранга, характеризующий диэлектрическую проницаемость кристалла:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix}. \quad (3.2)$$

Тензор ε_{ij} зависит от выбора системы координат. Переход от координатных осей X_1, X_2, X_3 в новые X'_1, X'_2, X'_3 осуществляется согласно

$$\varepsilon'_{ik} = c_{il}c_{km}\varepsilon_{lm}. \quad (3.3)$$

Поясним физический смысл каждой из компонент тензора ε_{ij} . Для этого зададим поле \mathbf{E} так, чтобы у него была составляющая только вдоль оси X_1 , т. е. $\mathbf{E} = (E_1, 0, 0)$. В этом случае система уравнений (3.1) принимает вид

$$D_1 = \varepsilon_{11}E_1, D_2 = \varepsilon_{21}E_1, D_3 = \varepsilon_{31}E_1. \quad (3.4)$$

Это значит, что под действием внешнего поля E_1 в кристалле возникает поле с вектором электрического смещения \mathbf{D} , имеющим

компоненты не только вдоль вектора \mathbf{E} , но и в поперечных направлениях. Первое из уравнений (3.4) характеризует *продольный эффект*: поле \mathbf{E} , направленное вдоль оси X_1 , вызывает электрическое смещение \mathbf{D} вдоль той же оси, как и в изотропной среде, а величина ε_{11} выражает количественное соотношение векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} . Второе и третье уравнения системы (3.4) описывают *поперечные эффекты*, **возможны лишь в анизотропной среде**: поле \mathbf{E} , заданное вдоль оси X_1 , вызывает индукцию \mathbf{D} в поперечных направлениях X_2 и X_3 , а коэффициенты ε_{21} и ε_{31} выражают здесь количественные соотношения соответственно E_1 и D_2 или E_1 и D_3 .

Смысл остальных компонент тензора (3.2) можно пояснить аналогично, задавая поле \mathbf{E} вдоль осей X_2 и X_3 .

Докажем, что тензор (3.2) является симметричным. Для этого рассчитаем работу сил электрического поля по электризации кристалла.

Если к плоскопараллельной кристаллической пластинке площадью S и толщиной h приложена разность потенциалов U и на ней возникают заряды с поверхностной плотностью $d\sigma$, то работа равна

$$dW = USd\sigma = E_n h S d\sigma, \quad (3.5)$$

где E_n – компонента напряженности поля, действующего по нормали к пластинке.

Работа, затрачиваемая батареей на создание электрического поля в кристалле объемом v , будет

$$dA = v E_i dD_i. \quad (3.6)$$

Приравнивая выражения (3.5) и (3.6), имеем

$$dW = v E_i dD_i. \quad (3.7)$$

Используем

$$\begin{aligned} E_i dD_i = E_i \varepsilon_{ij} dE_j = & (\varepsilon_{11} E_1 dE_1 + \varepsilon_{12} E_1 dE_2 + \varepsilon_{13} E_1 dE_3 + \\ & + \varepsilon_{21} E_2 dE_1 + \varepsilon_{22} E_2 dE_2 + \varepsilon_{23} E_2 dE_3 + \\ & + \varepsilon_{31} E_3 dE_1 + \varepsilon_{32} E_3 dE_2 + \varepsilon_{33} E_3 dE_3). \end{aligned} \quad (3.8)$$

И получим

$$\begin{aligned} dW = & v(\varepsilon_{11}E_1dE_1 + \varepsilon_{12}E_1dE_2 + \varepsilon_{13}E_1dE_3 + \\ & + \varepsilon_{21}E_2dE_1 + \varepsilon_{22}E_2dE_2 + \varepsilon_{23}E_2dE_3 + \\ & + \varepsilon_{31}E_3dE_1 + \varepsilon_{32}E_3dE_2 + \varepsilon_{33}E_3dE_3). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Найдем частные производные (3.9) по E_1 и E_2 :

$$\frac{1}{v} \frac{\partial W}{\partial E_1} = \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{21}E_2 + \varepsilon_{31}E_3; \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{v} \frac{\partial W}{\partial E_2} = \varepsilon_{12}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{32}E_3. \quad (3.11)$$

Работа (3.5) является функцией только независимых переменных E_1, E_2, E_3 . Для функций такого вида порядок дифференцирования не меняет результата, т. е.

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_1 \partial E_2} = \frac{\partial^2 W}{\partial E_2 \partial E_1}.$$

Поэтому, дифференцируя (3.10) по E_2 , а (3.11) по E_1 , получаем

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_1 \partial E_2} = \frac{\partial^2 W}{\partial E_2 \partial E_1} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}.$$

Выписывая и дифференцируя аналогичные выражения для E_1, E_2, E_3 , получим, что $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$, т.е. тензор диэлектрической проницаемости симметричный и имеет 6 независимых компонент.

Прежде всего заметим, что тензор ε_{ij} , как всякий симметричный тензор второго ранга, можно привести к главным осям, так что в нем останутся лишь три диагональные компоненты, а остальные будут равны нулю.

§ 2. Характеристическая поверхность

Чтобы наглядно представить анизотропию и симметрию физических свойств кристалла, описываемых тензором второго ранга, удобно воспользоваться геометрической интерпретацией этого тензора. Если какой-либо тензор A_{ij} симметричен, т. е. $A_{ij} = A_{ji}$; то тензор можно представить с помощью характеристической поверхности второго порядка (иногда ее называют квадрикой).

Известно, что общее уравнение поверхности второго порядка с центром, находящимся в начале декартовой системы координат, записывается как

$$s_{ij}x_ix_j = 1 \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (3.12)$$

При переходе от системы координат X_i к новой системе X'_i коэффициенты в уравнении (3.12) преобразуются так же, как компоненты тензора второго ранга. Поэтому если в общем уравнении поверхности второго порядка (3.12) в качестве коэффициентов подставить компоненты симметричного тензора второго ранга A_{ij} , то получим уравнение поверхности второго порядка, которое называется *характеристической поверхностью тензора второго ранга*.

Важным свойством поверхности второго порядка является то, что она обладает тремя взаимно перпендикулярными главными осями. Если отнести уравнение (3.12) к главным осям, то оно принимает вид

$$A_{11}x_1^2 + A_{22}x_2^2 + A_{33}x_3^2 = 1, \quad (3.13)$$

где A_{ii} – главные значения тензора второго ранга A_{ij} . Если величины A_{ii} положительны, то поверхность, определяемая уравнением (3.13), представляет собой эллипсоид, уравнение которого

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, \quad (3.14)$$

а длины полуосей: $a = 1/\sqrt{A_{11}}$, $b = 1/\sqrt{A_{22}}$, $c = 1/\sqrt{A_{33}}$.

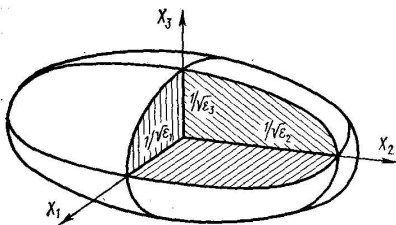


Рис. 3.1. Характеристическая поверхность тензора ε_{ij} [2]

Если A_{ij} – тензор, описывающий физическое свойство кристалла, то длины полуосей характеристического эллипсоида равны значениям (3.14), а длина r любого радиуса-вектора характеристической поверхности равна $1/\sqrt{a_r}$, где a_r – значение величины этого свойства в направлении r . Применяя это представление к тензору диэлектрической проницаемости ε_{ij} , находим, что его характеристическая поверхность – эллипсоид, длины главных полуосей которого соответственно равны: $1/\sqrt{\varepsilon_1}$, $1/\sqrt{\varepsilon_2}$, $1/\sqrt{\varepsilon_3}$ (рис. 3.1).

Уравнения (3.1) в главной системе координат принимают вид

$$D_1 = \varepsilon_1 E_1, D_2 = \varepsilon_2 E_2, D_3 = \varepsilon_3 E_3, \quad (3.15)$$

т. е. *главные оси в кристалле – это те направления, вдоль которых вектор воздействия и вектор возникающего явления совпадают по направлению*. Очевидно, ориентировка главных осей в кристалле задается его симметрией. Это означает, что форма характеристической поверхности кристалла зависит от его симметрии. Эта зависимость отражена в табл. 3.1.

§ 3. Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга

На примере диэлектрической проницаемости в предыдущих параграфах были показаны аналитическое описание и геометрическая интерпретация физических свойств кристаллов, описыва-

Таблица 3.1. Влияние симметрии кристалла на форму характеристической поверхности

Кристаллографическая категория	Значения компонент тензора	Форма поверхности
Высшая	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$	Сфера
Средняя	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$	Эллипсоид вращения
Низшая	$\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$	Трехосный эллипсоид

емых тензором второго ранга. Эти закономерности справедливы и для других свойств, описываемых тензорами второго ранга.

Свойства, описываемые тензором второго ранга, могут связывать между собой векторное воздействие и векторное явление. Например, диэлектрическая непроницаемость, диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость и магнитная непроницаемость, электропроводность, электрическое сопротивление, теплопроводность и т.п.

Свойства, описываемые тензором второго ранга, могут связывать также скалярное воздействие и явление, описываемое тензором второго ранга, или наоборот. Например, тепловое расширение, коэффициенты термоэлектрического эффекта Пельтье.

Как уже было доказано, все свойства кристаллов, описываемые тензорами второго ранга, кроме термоэлектричества, являются центросимметричными, т.е. для них компоненты $a_{ij} = a_{ji}$ и число независимых компонент тензора равно 6. На количество независимых компонент тензора влияет симметрия кристалла, это влияние отражено в табл. 3.2.

Чтобы определить главные значения компонент тензора, надо произвести такое число независимых измерений, какого число независимых компонент тензора в кристаллографическом классе симметрии данного кристалла. Экспериментальную трудность обычно представляет измерение поперечных компонент. Зная величину свойства по главным направлениям, можно рассчитать его для любого направления или же построить характеристическую

Таблица 3.2. Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга

Категория	Сингония	Число независимых переменных	Компоненты тензора
Высшая	Кубическая	1	$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{11} \end{pmatrix}$
Средняя	Ромбоэдрическая Гексагональная Тетрагональная	2	$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}$
Низшая	Ромбическая	3	$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}$
	Моноклинная	4	$\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{13} & 0 & a_{33} \end{pmatrix}$
	Триклинная	6	$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix}$

поверхность.

В предыдущей главе было показано, что симметрия кристалла накладывает определенные ограничения на векторные свойства кристаллов: нет полярных направлений – нет векторных свойств. Для физических свойств, описываемых тензором второго ранга, таких ограничений нет: кристаллы всех классов симметрии могут обладать физическими свойствами, которые описываются тензором второго ранга.

§ 4. Диэлектрические свойства кристаллического порошка

Пусть в конденсатор вставлена пластинка из поликристаллического материала (например, прессованного кристаллического порошка). Какова диэлектрическая проницаемость такой пластинки в направлении электрического поля, если тензор диэлектри-

ческой проницаемости кристаллического материала, из которого изготовлен порошок, известен и приведен к главным осям

$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix}?$$

Рассмотрим отдельный кристаллик, с которым связана кристаллофизическая система координат X_1, X_2, X_3 . В этой системе координат вектор \mathbf{n} , задающий направление напряженности электрического поля, имеет компоненты $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$. Поэтому $\mathbf{E} = (n_1 E, n_2 E, n_3 E)$. Тогда индукция электрического поля в этом кристаллике равна $D_i = \varepsilon_{ij} E_j$. Разложим \mathbf{D} на составляющие вдоль осей X_1, X_2, X_3 и спроектируем их на направление \mathbf{n} электрического поля¹. Индукция электрического поля в кристаллике равна

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{D}_1 + \mathbf{D}_2 + \mathbf{D}_3, \\ D &= n_1^2 E \varepsilon_1 + n_2^2 E \varepsilon_2 + n_3^2 E \varepsilon_3 = \varepsilon E, \end{aligned}$$

где ε – диэлектрическая проницаемость в направлении \mathbf{n} .

Если произвести усреднение по большому количеству кристалликов, то $n_1^2 = n_2^2 = n_3^2 = \alpha$ и для порошка получим

$$E\alpha(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) = E\varepsilon.$$

Это выражение должно быть справедливо для изотропного материала, поскольку физические свойства поликристаллов не зависят от направления, поэтому $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$. Получаем, что

$$E\alpha(3\varepsilon) = E\varepsilon, \quad \text{тогда} \quad \alpha = \frac{1}{3}.$$

Поэтому в результате для диэлектрической проницаемости порошка имеем

$$\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3).$$

¹Помним о том, что проекция вектора равна сумме проекций его составляющих.

§ 5. Оптические свойства кристаллов

Распространение электромагнитного поля в любой среде определяется уравнениями Максвелла

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}, \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0,\end{aligned}$$

уравнением Умова–Пойнтинга для потока энергии

$$\mathbf{P} = \frac{c}{4\pi} \mathbf{E} \times \mathbf{H}$$

и уравнениями связи, характеризующими свойства среды,

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad \mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}.$$

Здесь \mathbf{E} и \mathbf{H} – векторы напряженности электрического и магнитного полей; \mathbf{D} и \mathbf{B} – векторы электрического смещения и магнитной индукции тех же полей; \mathbf{J} – вектор плотности электрического тока; ε и μ – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости; σ – удельная электрическая проводимость; ρ – плотность зарядов; c – скорость света в вакууме.

В непроводящей среде в отсутствие свободных зарядов $\sigma = 0$ и $\rho = 0$.

В изотропной среде ε , μ и σ – скаляры, в анизотропной – тензоры второго ранга. Проницаемости ε и μ зависят от частоты поля. Для прозрачных диэлектриков для оптических частот можно принять $\mu = 1$.

Из уравнений Максвелла следует, что в непроводящей среде в оптическом диапазоне частот выполняются следующие основные условия:

- электромагнитное поле распространяется в пространстве в виде плоской волны;
- электромагнитные волны поперечны: \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{D} и \mathbf{B} нормальны к направлению распространения волны;

- векторы \mathbf{E} и \mathbf{H} взаимно перпендикулярны и колеблются в одной фазе;
- векторы \mathbf{E} , \mathbf{H} и \mathbf{P} образуют правую тройку векторов;
- векторы \mathbf{D} и \mathbf{H} лежат в плоскости волнового фронта.

В прозрачном диэлектрике, если $\mu = 1$, показатель преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$ (если n и ε измеряются на одинаковых частотах).

Если свет не поляризован, то векторы \mathbf{E} и \mathbf{H} , оставаясь все время взаимно перпендикулярными, могут непрерывно менять свои направления в плоскости, нормальной к направлению распространения волны. У линейно-поляризованного (плоскополяризованного) света направления векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} остаются постоянными, меняется во времени только величина этих векторов.

Плоскостью поляризации называют плоскость, в которой лежат векторы \mathbf{N} и \mathbf{H} , *направлением поляризации* – направление \mathbf{H} , а *плоскостью колебаний* – плоскость, в которой лежат векторы \mathbf{D} и \mathbf{N} , где \mathbf{N} – волновая нормаль, т. е. вектор нормали к фронту волны.

Волновой поверхностью называется геометрическое место точек, до которых за время t волна доходит в одинаковой фазе.

Волновым фронтом в момент t называется плоскость, касательная к волновой поверхности. Для волны, идущей от точечного источника в изотропной среде, волновая поверхность – сфера.

Вследствие несовпадения направлений векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} поляризованная плоская монохроматическая волна в кристалле характеризуется двумя тройками взаимно перпендикулярных векторов \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{N} и \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{P} (рис. 3.2). Скорость v_p , совпадающая по направлению с вектором Умова–Пойнтинга \mathbf{P} и равная скорости переноса энергии волной, называется *лучевой* скоростью волны (групповая скорость). Скорость v_N называют *нормальной* скоростью волны. Она равна скорости распространения фазы и фронта волны по направлению нормали \mathbf{N} к фронту (фазовая скорость). Величины v_p и v_N связаны соотношением

$$v_p = \frac{v_N}{\cos \alpha},$$

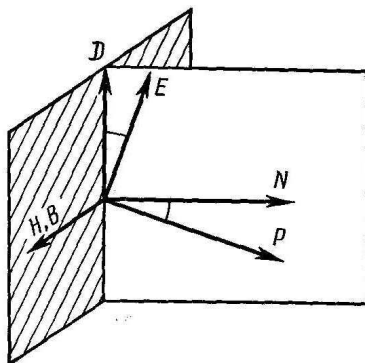


Рис. 3.2. Расположение векторов \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{N} , \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{P} в электромагнитной волне, распространяющейся в анизотропном прозрачном диэлектрике [2]

где α – угол между векторами \mathbf{D} и \mathbf{E} .

Нормальная и лучевая скорости волны определяются из уравнения Френеля — основного уравнения кристаллооптики:

$$\frac{N_x^2}{v_N^2 - v_x^2} + \frac{N_y^2}{v_N^2 - v_y^2} + \frac{N_z^2}{v_N^2 - v_z^2} = 0. \quad (3.16)$$

Здесь N_x , N_y и N_z – проекции вектора нормали \mathbf{N} на главные направления кристалла; $v_x = c/n_x$; $v_y = c/n_y$; $v_z = c/n_z$ – главные фазовые скорости волны; c – скорость света в вакууме; n_x , n_y , n_z – главные показатели преломления кристалла.

В анизотропной среде

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j, \quad E_i = \eta_{ij} D_j.$$

Диэлектрическая проницаемость ε и обратная ей диэлектрическая непроницаемость η – тензоры второго ранга, а значит, в общем случае в кристалле векторы \mathbf{D} и \mathbf{E} не коллинеарны. Условие ортогональности и однофазности векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} сохраняется и в анизотропной среде. Однако, поскольку $\mathbf{D} \perp \mathbf{H}$, а $\mathbf{E} \perp \mathbf{P}$, векторы

волновой нормали \mathbf{N} и потока энергии \mathbf{P} в общем случае не коллинеарны, а значит, и скорости – фазовая \mathbf{v}_N и групповая \mathbf{v}_p – тоже не коллинеарны.

В анизотропной среде луч (направление потока энергии) и нормаль к волновому фронту (направление распространения волнового фронта) в общем случае не совпадают. Векторы \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{P} составляют правую тройку ортогональных векторов, так же как и \mathbf{D} , \mathbf{H} , \mathbf{N} , но эти тройки не коллинеарны.

Электромагнитная волна в кристалле тоже поперечна, но в плоскости волнового фронта лежат только векторы электрического смещения \mathbf{D} , а векторы напряженности \mathbf{E} не обязательно находятся в этой плоскости (рис. 3.2).

§ 6. Оптические поверхности

Степень несовпадения векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} зависит от свойств среды, а именно от диэлектрической проницаемости ε или от обратного ей тензора диэлектрической непроницаемости η .

Как известно, вид тензора второго ранга, описывающего физическое свойство, зависит от категории кристалла. Отсюда следует, что симметрия оптических свойств кристалла всецело определяется его кристаллографической категорией.

Если из произвольной точки O кристалла провести по всем направлениям радиусы-векторы \mathbf{r} , модули которых $r = n = \sqrt{\varepsilon}$, где ε – диэлектрическая проницаемость в направлении \mathbf{r} , то концы векторов \mathbf{r} будут лежать на поверхности эллипсоида, называемого *оптической индикатрисой*. Оси симметрии этого эллипсоида определяют три взаимно перпендикулярных *главных направления* в кристалле, по которым направления векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} совпадают. У такого эллипсоида есть одно или несколько круговых центральных сечений. Если через данную точку O кристалла перпендикулярно к плоскости кругового сечения оптической индикатрисы провести прямую, то эта прямая будет *оптической осью* кристалла.

В кристаллах высшей категории, где все значения ε (или η) одинаковы и оптическая индикатриса – сфера, векторы \mathbf{D} и \mathbf{E}

всегда коллинеарны. В *отношении оптических свойств* (как и в отношении всех других свойств, характеризующих тензорами второго ранга) *кристаллы высшей категории изотропны*.

В кристаллах средней категории одно из главных направлений совпадает с главной осью симметрии кристалла. В этих кристаллах оптическая индикатриса — эллипсоид вращения и кристаллы имеют только одну оптическую ось, совпадающую с осью вращения эллипсоида. Такие кристаллы называют одноосными. Кристаллы низшей категории называются двухосными. Их оптическая индикатриса — трехосный эллипсоид, имеющий два круговых сечения и две оптические оси.

Заметим, что внешние электрические или механические воздействия, меняющие согласно принципу Кюри, симметрию кристалла, могут вызвать двойное лучепреломление и в кубических кристаллах.

Так как уравнение Френеля (3.16) — квадратное относительно v_N , то в любом направлении \mathbf{N} имеются два значения нормальной скорости волны v'_N и v''_N , совпадающие только в направлении оптических осей кристаллов. Если из точки O откладывать по всем направлениям \mathbf{N} векторы соответствующих им нормальных скоростей v'_N и v''_N , то концы векторов будут лежать на двух поверхностях, называемых *поверхностями нормалей*. В случае одноосного кристалла одна из поверхностей — сфера, вторая — оваллоид², который касается сферы в двух точках пересечения её с оптической осью. У двухосных кристаллов эти поверхности пересекаются в четырех точках, лежащих на двух оптических осях (*бинормальях*).

Аналогично геометрическое место точек, удалённых от точки O на расстояния v'_r и v''_r , называется *лучевыми поверхностями*, или *поверхностями волны*. Это волновая поверхность для волн, распространяющихся в кристалле от точечного источника, расположенного в точке O . Это также двойная поверхность. В од-

²Овалоид — замкнутая выпуклая поверхность. Часто под оваллоидом понимают регулярные замкнутые выпуклые поверхности с непрерывной кривизной.

ноосных кристаллах одна из поверхностей – сфера, вторая – эллипсоид вращения вокруг оптической оси Oz . Сфера и эллипсоид касаются друг друга в точках их пересечения с оптической осью. В положительных кристаллах эллипсоид вписан в сферу (рис. 3.3, слева), в отрицательных – сфера вписана в эллипсоид (рис. 3.3, справа). В двухосных кристаллах поверхности пересекаются друг с другом в четырех точках, попарно лежащих на двух прямых, пересекающихся в точке O (*бирадиали*).

Показатели преломления и скорости волн и лучей в кристалле – величины не тензорные, но их соотношения зависят в конечном счете от симметрии тензора диэлектрической проницаемости ϵ или диэлектрической непроницаемости η . Соответственно от симметрии тензоров ϵ и η зависит и форма волновых поверхностей в кристаллах.

В кристаллах *высшей* категории волновая поверхность – сфера. Кристаллы кубической сингонии оптически изотропны ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$; $n_1 = n_2 = n_3 = n$).

В кристаллах *средней* категории ($\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$; $n_1 = n_2 \neq n_3$, $n_1 = n_2 = n_o$, $n_3 = n_e$) волновая поверхность – двойная, состоящая из сферы и эллипсоида (рис. 3.3). Световая волна в этих кристаллах распадается на две: *обыкновенную волну* (o – ordinary), для которой скорость v_o и показатель преломления n_o не зависят от направления распространения волны, и *необыкновенную волну* (e – extraordinary), для которой скорость v_e и показатель преломления n_e в разных направлениях различны.

Сфера и эллипсоид касаются друг друга в двух точках, которые определяют направление *оптической оси*, совпадающей с главной осью симметрии кристалла. Волна, распространяющаяся вдоль оптической оси, не испытывает двойного преломления.

Кристаллы средней категории *оптически одноосны*. Принято считать одноосные кристаллы *оптически положительными*, если $n_e > n_o$, т. е. $v_e < v_o$, и *оптически отрицательными*, если $n_e < n_o$, т. е. $v_e > v_o$.

Названия обыкновенного и необыкновенного лучей связаны с законами их преломления.

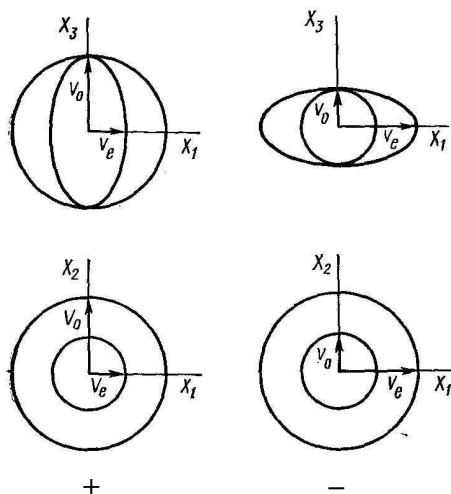


Рис. 3.3. Сечения волновой поверхности координатными плоскостями.

Слева – кристалл одноосный положительный, справа – одноосный отрицательный [2]

- (о) Обыкновенный луч подчиняется обычному закону Снеллиуса–Декарта: $n_o = \sin i / \sin r_o$, $n_o = \text{const}$, лучи падающий и преломленный и перпендикуляр к плоскости падения лежат в одной плоскости.
- (е) Необыкновенный луч ведет себя необычно: $n_e = \sin i / \sin r_e$, $n_e \neq \text{const}$, для разных направлений падения n_e имеет различные значения; кроме того, луч преломленный может не лежать в плоскости падения.

Лучи обыкновенный и необыкновенный поляризованы во взаимно перпендикулярных плоскостях: обыкновенный луч – в главной плоскости кристалла, необыкновенный луч – в перпендикулярной ей плоскости.

Главной плоскостью называется плоскость, проведенная через падающий луч и оптическую ось.

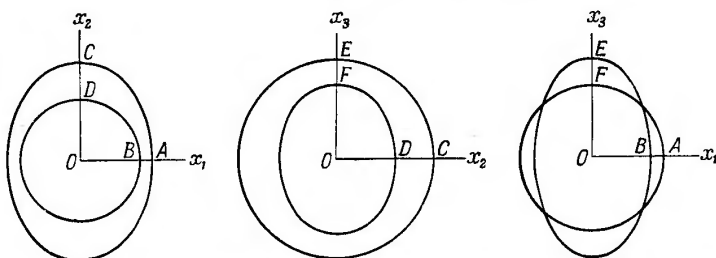


Рис. 3.4. Сечения волновой поверхности двуосных кристаллов координатными плоскостями [3]

В кристаллах *низшей* категории ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$; $n_1 \neq n_2 \neq n_3$) волновая поверхность представляет собой поверхность четвертого порядка. Сечения этой поверхности координатными плоскостями показаны на рис. 3.4.

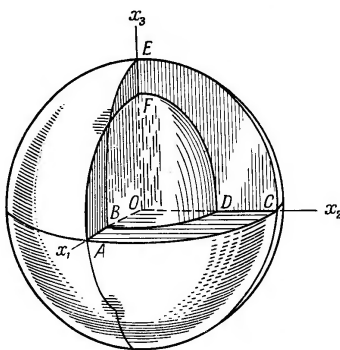


Рис. 3.5. Общий вид и сечение волновой поверхности двуосного кристалла [3]

Поверхность состоит из сфер и эллипсоидов, частично пересекающихся. В плоскости X_1OX_2 круг вписан в эллипс, а в плоскости X_2OX_3 , наоборот, эллипс вписан в круг. В плоскости X_1OX_3 круг и эллипс пересекаются в четырех точках, определяющих на-

правления *бирадиалей*, т. е. тех двух направлений RR в кристаллах низшей категории, вдоль которых лучевые скорости одинаковы. Кристаллы низшей категории *оптически двуосны*.

Из-за неколлинеарности фазовой и групповой скоростей направление, в котором групповые скорости равны $v' = v''$ (бирадиали), не совпадает с направлением, в котором фазовые скорости равны, т.е. $n' = n''$. Показатели преломления одинаковы для волн, распространяющихся вдоль двух направлений *бинормалей*. У одноосных кристаллов бирадиали совпадают с бинормальями, у двуосных же не совпадают, но лежат вместе с ними в плоскости оптических осей.

В двуосных кристаллах оба луча необыкновенные: лучи падающий и преломленный не обязательно лежат в одной плоскости и показатели преломления в разных направлениях различны. Плоскости колебаний зависят от направления лучей. Их тоже удобнее определять по оптической индикатрисе.

Итак, световая волна в кристалле раздваивается и поляризуется. В каждом направлении распространяются две плоскополяризованные волны с разными показателями преломления n' и n'' , и плоскости поляризации обеих волн взаимно перпендикулярны: $D_1 \perp D_2$. Значения n' и n'' и ориентировку плоскостей поляризации находят с помощью оптической индикатрисы.

§ 7. Оптическая индикатриса

Оптическая индикатриса – это характеристическая поверхность тензора диэлектрической непроницаемости, т. е. эллипсоид, определяемый уравнением

$$\eta_{ik}x_ix_k = 1. \quad (3.17)$$

Центральное сечение этого эллипсоида плоскостью волнового фронта представляет собой эллипс

$$\eta_{11}x_1^2 + \eta_{22}x_2^2 + 2\eta_{12}x_1x_2 = 1.$$

Поскольку тензор диэлектрической непроницаемости η является обратным тензору диэлектрической проницаемости ε , а показатель преломления и диэлектрическая проницаемость (в области оптических частот) связаны соотношением $n = \sqrt{\varepsilon}$, то, очевидно, уравнение (3.17) в главных осях можно записать в виде

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1. \quad (3.18)$$

Отсюда следует, что оптическая индикатриса – эллипсоид, полуоси которого равны значениям показателей преломления n_1, n_2, n_3 , измеренным вдоль главных осей кристалла. Центральное сечение оптической индикатрисы, нормальное к направлению распространения волны, – это эллипс, длины полуосей которого равны показателям преломления n' и n'' двух волн, распространяющихся вдоль этого направления. Направления полуосей этого эллипса определяют соответственно направления колебаний D_1 и D_2 этих волн.

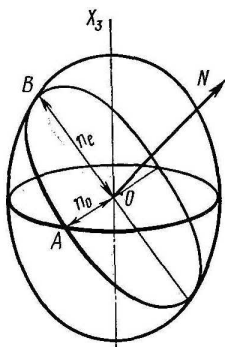


Рис. 3.6. К объяснению оптической индикатрисы одноосного кристалла [2]

Оптическая индикатриса одноосного кристалла показана на рис. 3.6; ON – направление распространения волны (нормаль к фронту волны). Центральное сечение, нормальное к ON , имеет

форму эллипса. Полуоси эллипса OA и OB по величине равны показателям преломления n' и n'' двух волн, распространяющихся по направлению ON . Соответственно нормальные скорости этих волн равны: $v'_N = c/n'$ и $v''_N = c/n''$. Для волны с показателем преломления n' плоскость колебаний проходит через OA и ON , для волны с n'' – через OB и ON . Векторы \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 этих волн также лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, причем им соответствуют два лучевых вектора \mathbf{P}_1 и \mathbf{p}_2 и два значения лучевой скорости $v'_p = v'_N / \cos \alpha$ и $v''_p = v''_N / \cos \alpha$.

Таким образом, *полуоси эллипса центрального сечения индикатрисы, нормального к направлению распространения волн, по величине равны показателям преломления, а по направлению отвечают направлениям колебаний для двух волн, распространяющихся вдоль волновой нормали.*

Зная величины полуосей оптической индикатрисы, ее форму и ориентацию в кристалле, можно определить скорости, показатели преломления и плоскости колебаний для волн, распространяющихся в кристалле в любом направлении.

Абсолютные значения полуосей оптической индикатрисы – характерные параметры вещества. Напомним, что они зависят от частоты колебаний электромагнитного поля. Форма и ориентировка индикатрисы полностью определяется симметрией кристалла.

Хотя форма и ориентация индикатрисы подчиняются тем же ограничениям, что и характеристическая поверхность для любого свойства, описываемого тензором второго ранга, но индикатриса не является характеристической тензорной поверхностью, поскольку n – не тензорная величина.

В кристаллах *высшей категории* $n_1 = n_2 = n_3$ оптическая индикатриса – сфера, все центральные сечения – окружности, все показатели преломления равны друг другу. Фазовая и групповая скорости одинаковы, нет двойного лучепреломления.

В кристаллах *средней категории* $n_1 = n_2 = n_o, n_3 = n_e$, поэто-

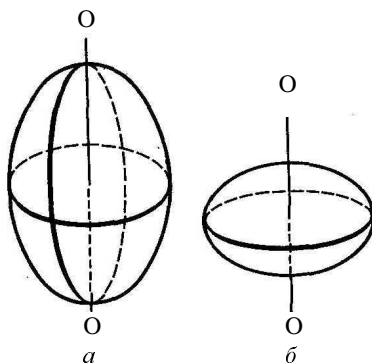


Рис. 3.7. Оптические индикатрисы одноосных кристаллов: *a* – оптически положительного; *б* – оптически отрицательного (ОО – оптическая ось) [2]

му уравнение оптической индикатрисы (3.18) принимает вид

$$\frac{x_1^2 + x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1. \quad (3.19)$$

Оптическая индикатриса – эллипсоид вращения, а ось вращения совпадает с главной осью симметрии кристалла. Главное сечение эллипсоида, нормальное к оси вращения, – круг. В направлении главной оси симметрии луч света не испытывает двойного преломления. Это единственная оптическая ось кристалла.

Для всех остальных направлений центральные сечения эллипсоида не круговые, а значит, полуоси эллипса неодинаковы. Во всех направлениях, кроме оптической оси, луч света претерпевает двойное преломление. В одноосных кристаллах показатель преломления n_o не зависит от направления, а n_e в разных направлениях различен. Разностью $n_e - n_o = \Delta n$ измеряется двойное лучепреломление кристалла. Оптическая индикатриса оптически положительных кристаллов ($n_e - n_o > 0$) имеет форму эллипсоида вращения, вытянутого вдоль оптической оси; оптически отрицательных кристаллов ($n_e - n_o < 0$) – сплюснутого эллипсоида вращения (рис. 3.7).

Сплюснутость или вытянутость эллипсоидов на рис. 3.7 сильно преувеличена. Различие n_o и n_e в видимой области спектра для большинства кристаллов не превышает долей процента.

В кристаллах *нижней категории* оптически двуосных $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ оптическая индикатриса имеет форму трехосного эллипсоида (см. формулу (3.18) и рис. 3.8).

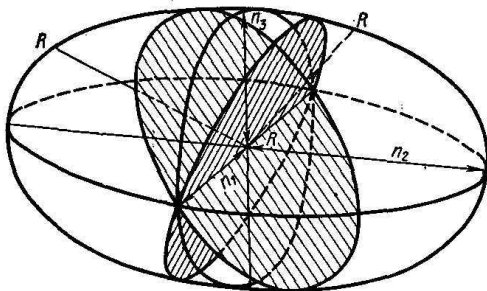


Рис. 3.8. Оптическая индикатриса двуосного кристалла (RR – бинормали) [2]

Из аналитической геометрии известно, что у такого эллипсоида есть два центральных круговых сечения. Перпендикулярно каждому из них проходит бинормаль, вдоль которой одинаковы показатели преломления: $n' = n''$.

Бинормали – это две оптические оси кристаллов нижней категории. Удвоенный угол между бинормалью и осью z называется *углом оптических осей*, его стандартное обозначение $2V$. Двуосный кристалл считается оптически положительным, если $2V < 90^\circ$, и оптически отрицательным, если $2V > 90^\circ$.

В кристаллах нижней категории оба показателя преломления необыкновенны. В кристаллографии часто пользуются условными стандартными обозначениями: n_g – показатель преломления в направлении оси y , n_m – показатель преломления в направлении оси x , n_p – показатель преломления в направлении оси z .

В таких обозначениях для оптически положительного кристалла выполняется $n_g - n_m > n_m - n_p$.

Вопрос о направлении колебаний волн в двуосном кристалле решается *теоремой Френеля*, согласно которой направления колебаний световых волн, т.е. векторов \mathbf{D} , соответствующих вектору \mathbf{N} , являются биссектрисами углов между следами плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{N} , двух плоскостей, каждая из которых содержит вектор \mathbf{N} и одну из оптических осей.

Таким образом, для полной характеристики оптических свойств кристаллов необходимо измерить следующие величины:

- n – у кристаллов высшей категории;
- n_o , n_e , оптический знак – у кристаллов средней категории;
- n_g , n_m , n_p , $2V$, оптический знак – у кристаллов низшей категории;
- для всех кристаллов, кроме кубических, необходимо знать ориентировку оптической индикатрисы по отношению к осям кристалла.

§ 8. Коническая рефракция

Рассмотрим различие между бинормальными и бирадиальными двуосного кристалла. На рис. 3.9 показано сечение координатной плоскостью X_1OX_3 поверхности нормалей (сфера и оваловид) и лучевой поверхности (сфера и эллипсоид) для двуосного кристалла. Четыре точки пересечения эллипса с кругом определяют направления бирадиалей RR (направления равных групповых скоростей). Проведя общую касательную к эллипсу и кругу и опустив на нее нормаль \mathbf{m} , находим точки пересечения «овала» с кругом, которые определяют направления бинормалей (направления равных фазовых скоростей).

Практически лучевые и нормальные (фазовые и групповые) скорости столь близки, что различие направлений бинормалей и бирадиалей не играет роли нигде, кроме своеобразного явления *конической рефракции*.

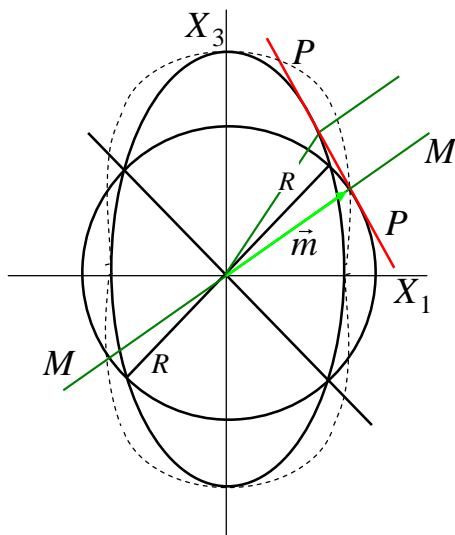


Рис. 3.9. Различие между бинормальями и бирадиальями двуосного кристалла

Наряду с обычным двупреломлением света на границе оптически анизотропных сред явления конической рефракции в оптически двуосных кристаллах представляют собой одну из наиболее ярких демонстраций несовпадения направлений групповой и фазовой скоростей света в кристаллах, при котором одному направлению вектора потока энергии (вектора Умова–Пойнтинга луча) может соответствовать целый конус волновых нормалей и, наоборот, одной волновой нормали – целый конус световых лучей.

В плоском сечении (рис. 3.9) каждой бинормали соответствуют два сопряженных луча. Переходя от сечения к объему, можно убедиться, что касательная плоскость PP касается двойной поверхности по окружности, а значит, одному направлению бинормали отвечает множество сопряженных лучей, образующих внутри пластинки полый конус, а на выходе из пластинки – полый цилиндр. Поэтому если вырезать пластинку двуосного кристалла

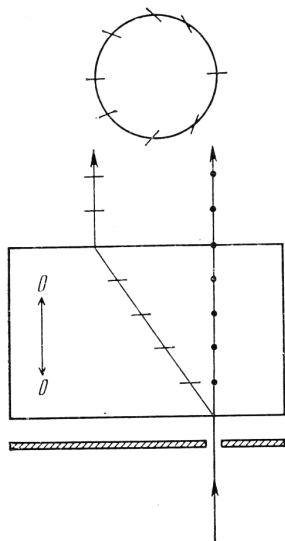


Рис. 3.10. Схема наблюдения внутренней конической рефракции:
 OO – направление оптической оси кристалла. Черточками и точками
показаны направления колебаний [7]

строго перпендикулярно к одной из оптических осей (бинормалей) и пропустить по нормали к этой пластинке узкий пучок естественного света, то луч разделится не на два луча, поляризованных взаимно перпендикулярно, а на бесконечное множество лучей, поляризованных линейно в разных азимутах (рис. 3.10). Луч света от точечного источника даст не одну точку, как было бы если бы он шел вдоль оптической оси одноосного кристалла, и не две точки, как было бы в случаях всех других направлений в одноосном или двuosном кристалле, а светлое кольцо, диаметр которого не меняется при удалении экрана от пластинки. Яркость кольца не одинакова: имеются положение максимальной яркости и темная полоска, соответствующая минимальной яркости. Если вращать анализатор вокруг направления луча, то темная полоска пробегает полный оборот по кольцу, показывая тем самым, что лучи

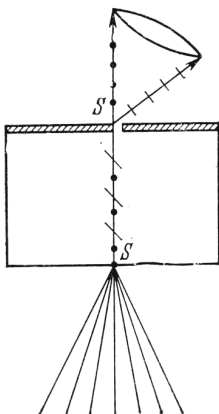


Рис. 3.11. Схема наблюдения внешней конической рефракции: SS – направление бирадиали кристалла. Черточками и точками показаны направления колебаний [7]

образующие кольцо, поляризованы линейно в разных азимутах. В этом и заключается явление *внутренней конической рефракции* (рис. 3.10).

Аналогичное явление *внешней конической рефракции* состоит в том, что одному направлению бирадиали соответствует бесчисленное множество волн, нормали к которым образуют полный конус (рис. 3.11). Для наблюдения внешней конической рефракции нужно пропустить луч света через пластинку, вырезанную строго перпендикулярно к бирадиали (рис. 3.11).

Открытие конической рефракции представляет собой пример научного предвидения. Оно было предугадано В. Гамильтоном в 1832 г. только на основании умозрительного анализа формы волновой поверхности кристаллов, построенной Френелем. Гамильтон предложил Ллойдю провести опытную проверку его заключения, и, действительно, годом позже (1833) Ллойд описал экспериментальное наблюдение внутренней и внешней конической рефракции на кристалле арагонита.

Арагонит принадлежит к числу немногих веществ, в которых

удается видеть явление конической рефракции; для большинства веществ угол конической рефракции настолько мал, что обнаружить это явление на опыте практически не удастся.

Угол внешней конической рефракции α можно определить по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = N_p N_g \sqrt{\left(\frac{1}{N_p^2} - \frac{1}{N_m^2} \right) \left(\frac{1}{N_m^2} - \frac{1}{N_g^2} \right)}.$$

В табл. 3.3 даны значения угла α для некоторых веществ.

Таблица 3.3. Угол конуса внешней конической рефракции α для некоторых веществ

Вещество	α	Вещество	α
Арагонит	$1^\circ 52'$	Сахар	$0^\circ 52'$
Сера	$7^\circ 11'$	Гипс	$0^\circ 18'$
Винная кислота	$3^\circ 54'$	Слюда	$0^\circ 59'$
Барит	$0^\circ 15'$	Топаз	$0^\circ 16'$

§ 9. Применение оптических свойств кристаллов

Прозрачность многих кристаллических материалов в видимой и невидимой областях спектра служит основанием для широкого применения их в оптике: из моно- и поликристаллических материалов изготавливают поляризаторы, призмы, окна различных приборов и установок, светопроводы.

Характерные области поглощения в спектре каждого кристаллического вещества зависят от собственных частот колебаний частиц в структуре, степени совершенства структуры и чистоты материала.

Многие диэлектрические кристаллы прозрачны в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Обычно у них сравнительно небольшие значения показателей преломления, малые коэффициенты отражения, оптические свойства слабо зависят от температуры. В технике используют двулучепреломление,

электрооптический³ и пьезооптический⁴ эффекты диэлектрических кристаллов. Материалы, обладающие двулучепреломлением в инфракрасной области спектра, используют для изготовления интерференционно-поляризационных фильтров, компенсаторов, оптических систем.

Полупроводниковые кристаллы в основном непрозрачны для волн в видимой и коротковолновой красной областях спектра, но многие из них пропускают волны из дальней инфракрасной области спектра. У таких кристаллов могут быть очень большие значения показателей преломления (до $n \approx 9$), а также очень сильная температурная зависимость оптических свойств.

Коэффициент пропускания τ кристалла – это отношение интенсивности светового потока I , прошедшего через кристалл, к интенсивности падающего светового потока I_0 :

$$\tau = I/I_0.$$

Падающий поток должен быть монохроматическим, параллельным и направленным перпендикулярно плоскопараллельной пластинке кристалла. Как правило, τ выражают в процентах. Свойства материала обычно характеризуются *спектральным пропусканием*, т.е. зависимостью $\tau(\lambda)$.

Коэффициент поглощения α – отношение интенсивности светового потока, поглощенного кристаллом, к интенсивности падающего светового потока.

Коэффициент отражения ρ равен интенсивности отраженного света к интенсивности падающего света.

Эти три характеристики связаны между собой:

$$\alpha + \rho + \tau = 1 -$$

³Электрооптический эффект – это изменение оптических свойств, т.е. показателя преломления, формы и оптической индикатрисы, под действием электрического поля.

⁴Пьезооптический эффект – это изменение оптических свойств материала под действием механической нагрузки.

и зависят от длины волны, степени поляризации падающего света, от качества обработки поверхности кристалла, его ориентировки и температуры.

Важнейшими оптическими характеристиками материалов являются: показатель преломления; дисперсия⁵ – зависимость показателя преломления от длины волны $dn/d\lambda$; температурная зависимость коэффициента пропускания $\tau(T)$; температурная зависимость коэффициента преломления.

§ 10. Принцип работы поляризационных призм из монокристаллов

Принцип устройства всех поляризационных призм из монокристаллов заключается в использовании явления двойного лучепреломления. Простейшая из таких призм – *призма Николя* или *николь* (см. рис. 3.12).

Призма Николя изготавливается из прозрачного кристалла исландского шпата (кальцита). Это кристалл тригональный, одноосный, оптически отрицательный, с очень сильным двойным лучепреломлением: $n_e = 1.486$, $n_o = 1.658$, $\Delta n = 0.172$. Призма из исландского шпата распиливается, как показано на рис. 3.12, по направлению АВ и склеивается канадским бальзамом, т. е. прозрачным клеем, у которого показатель преломления $n_{к.б.} = 1.54$. Таким образом, $n_e < n_{к.б.} < n_o$.

Естественный луч света, входя в призму Николя, испытывает двойное лучепреломление и разделяется на два луча – обыкновенный и необыкновенный; каждый из этих лучей линейно поляризован, плоскости их поляризации взаимно перпендикулярны. Дойдя до слоя канадского бальзама, т. е. среды с меньшим показателем преломления, обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение и полностью отклоняется в сторону. Наоборот, необыкновенный луч, у которого $n_e < n_{к.б.}$, проходит через слой канад-

⁵Кроме дисперсии показателей преломления наблюдаются также дисперсии двулучепреломления, угла оптических осей, оптического знака, ориентировки оптической индикатрисы.

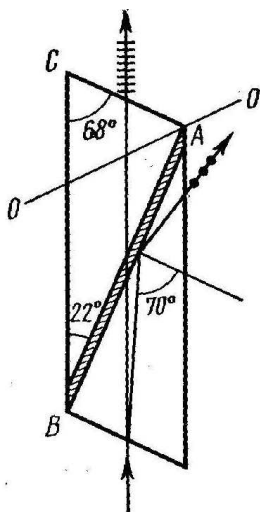


Рис. 3.12. Ход лучей в призме Николя: черточками и точками изображены направления световых колебаний, штриховкой – слой клея; OO – направление оптической оси кристалла [2]

ского бальзама и распространяется дальше.

Таким образом, николь пропускает один плоскополяризованный луч с интенсивностью, равной $\sim 1/2$ интенсивности падающего луча. Условие полного внутреннего отражения для обыкновенного луча выполняется лишь при определенных углах его падения на слой бальзама, поэтому апертура⁶ николя, т.е. допустимые значения угла падения лучей на николь, невелика – всего 28° ; лучи, падающие под углами больше 28° , не поляризуются полностью.

⁶Угловой апертурой оптического прибора называется угол между падающими лучами, максимально отклоненными от оптической оси, при которых еще не нарушается действие прибора.

§ 11. Процессы переноса в кристаллах

Явления переноса в кристаллах связаны с переносом вещества, электрического заряда и тепла в процессах диффузии, электропроводности и теплопередачи.

В качестве примера тензорного свойства кристаллов, характеризующего процесс переноса, рассмотрим явление теплопроводности – один из видов процесса переноса теплоты от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящего к выравниванию температуры.

Пусть внутри кристалла имеется точечный источник тепла, от которого по всем направлениям распространяется тепловой поток. Через некоторое время t в кристалле установится стационарное распределение температур.

Точки, в которых температура одинакова, образуют одинаковые замкнутые изотермические поверхности, имеющие форму эллипсоидов: трехосного в кристаллах низшей категории, эллипсоида вращения – в кристаллах средней категории, сферы – в кубических кристаллах.

Можно провести достаточно простой эксперимент для демонстрации формы изотермической поверхности (см. рис. 3.13). Если кристалл гексагональной сингонии (средняя категория) в форме призмы с правильным шестиугольником в основании покрыть равномерно парафином, а затем к боковой грани и основанию поднести горячую иглу, то будет наблюдаться следующая картина: фигура плавления на боковой грани является эллипсом, а на поверхности, перпендикулярной оси высшего порядка, фигура плавления – круг. Фигуры плавления в данном случае будут служить сечениями изотермической поверхности (эллипсоида вращения), соответствующими гранями кристалла.

Тепловой поток q в любой сплошной среде описывается уравнением теплопроводности

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx},$$

где λ – коэффициент теплопроводности, т.е. количество теплоты,

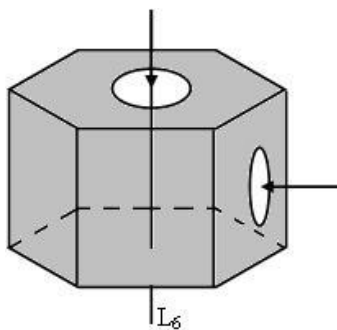


Рис. 3.13. Схема эксперимента

перенесенное за 1 сек. через поверхность площадью S , перпендикулярную направлению теплового потока при градиенте температуры, равном единице, на единицу длины.

В кристаллах тепловой поток в общем случае не параллелен градиенту температуры и равен

$$q_i = -\lambda_{ij} \frac{dT}{dx_j},$$

т.е. каждая компонента вектора теплового потока связана с каждой компонентой вектора $\frac{dT}{dx_j}$, а коэффициенты теплопроводности λ_{ij} – симметричный тензор второго ранга.

Изотермические поверхности представляют собой характеристические поверхности тензора коэффициентов теплопроводности в кристаллах средней категории, которые характеризуются отношением $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$, где λ_{\perp} – теплопроводность в плоскости (001); λ_{\parallel} – теплопроводность вдоль направления [001], т.е. вдоль главной оси симметрии.

Наибольшие значения коэффициента теплопроводности соответствуют обычно направлениям плотнейшей упаковки. Особенно резкая анизотропия теплопроводности наблюдается в слоистых и цепочечных структурах.

Рассмотрим несколько примеров.

Для слюды ($2/m$), структура которой характеризуется слоистостью вдоль (001), отношения коэффициентов теплопроводности следующие:

$$\frac{\lambda_{[100]}}{\lambda_{[001]}} = 5.8 \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_{[010]}}{\lambda_{[001]}} = 6.3.$$

У антимонита Sb_2S_3 , обладающего цепочечной структурой вдоль оси c ,

$$\frac{\lambda_{[100]}}{\lambda_{[001]}} = 0.47 \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_{[010]}}{\lambda_{[001]}} = 0.29.$$

В графите (класс $6/mmm$) теплопроводность вдоль слоев (0001) в 4 раза больше, чем по нормали к слоям.

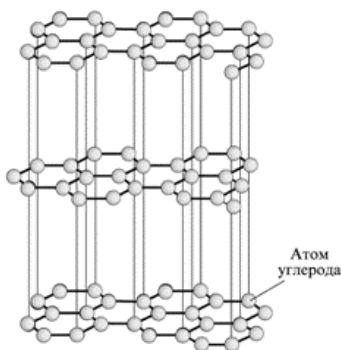


Рис. 3.14. Структура графита

В табл. 3.4 приведены отношения коэффициентов теплопроводности для некоторых кристаллов средней категории.

Теплопроводность кристаллов уменьшается при повышении температуры и меняется скачком при фазовом переходе I рода. Коэффициент теплопроводности сильно зависит от дефектности структуры.

Таблица 3.4. Отношение коэффициентов теплопроводности

Вещество	Сингония	$\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$
Графит	Гексагональная	0,25
Цинк	— —	0,94
Дигидрофосфат аммония ADP	Тетрагональная	1,35
Рутил	— —	1,56
Кальцит	Тригональная	0,86
Кварц	— —	0,64
Сапфир	— —	0,92

§ 12. Тензор напряжений

Рассмотрим тело, на которое действуют силы (см. рис. 3.15). В результате тело деформируется и переходит в напряженное состояние. Будем рассматривать лишь такие состояния твердых тел, при которых напряжения во всем теле однородны, все части тела находятся в состоянии статического равновесия, объемные силы и объемные моменты равны нулю.

Если разделить тело на две части, то одна часть действует на другую с силой \mathbf{P}_n (\mathbf{n} – нормаль к сечению с площадью S). Возможно неравномерное распределение силы \mathbf{P}_n по площади S , поэтому силовое воздействие можно охарактеризовать силой, действующей на площадку dS :

$$\mathbf{p}_n \equiv \frac{d\mathbf{P}_n}{dS},$$

или *вектором напряжения*.

Напряжение называют *однородным*, если силы, действующие на поверхность части тела определенной формы и ориентации, не зависят от положения этой части в теле. Состояние тела с однородными напряжениями называется *однородным напряженным состоянием*.

Рассмотрим левую часть тела и свяжем с ним кристаллофизическую систему координат (см. рис. 3.16).

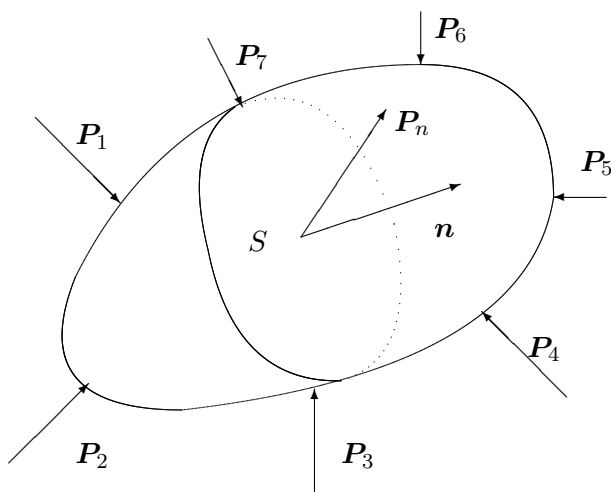


Рис. 3.15. Напряженное состояние произвольного тела

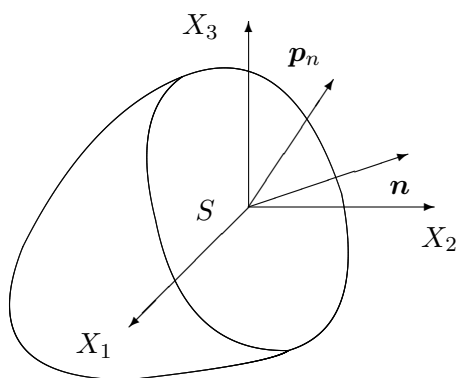


Рис. 3.16. К определению нормальной и касательной компонент механического напряжения

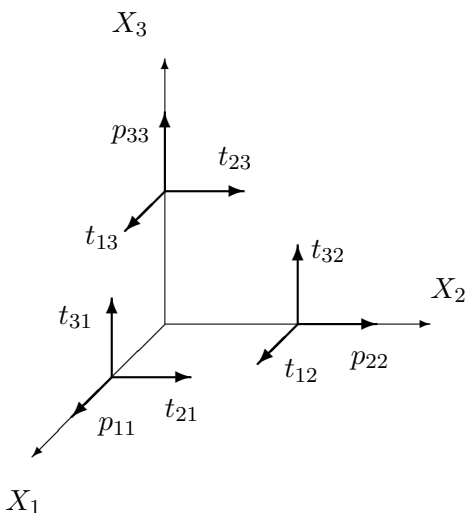


Рис. 3.17. Напряженное состояние единичного куба

Разложим напряжение \mathbf{p}_n на две составляющие:

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_{nn} + \mathbf{p}_{\tau n},$$

где \mathbf{p}_{nn} – нормальное напряжение (в направлении \mathbf{n}); $\mathbf{p}_{\tau n}$ – касательное (в направлении, ортогональном \mathbf{n}). Обозначим $\mathbf{p}_{nn} \equiv \pm \sigma_n$, а $\mathbf{p}_{\tau n} \equiv \mathbf{t}_n$. Знак «+» соответствует растягивающему усилию, а знак «−» – сжимающему.

Выделим внутри напряженного тела единичный куб с ребрами, параллельными осям X_1, X_2, X_3 . Размер куба настолько мал, что напряжения можно считать однородными. Напряжения, действующие на каждую грань, можно разложить на три компоненты (см. рис. 3.17).

Введем обозначение: t_{ij} – компонента силы, действующей в направлении оси X_i на площадку, нормальную к оси X_j .

Например, t_{12} представляет собой компоненту силы, действующей в направлении оси X_1 на площадку, которая перпендикулярна оси X_2 (т.е. на площадку в плоскости X_1X_3).

Компоненты p_{11}, p_{22}, p_{33} являются *нормальными* (т.е. растягивающими или сжимающими), компоненты $t_{12}, t_{21}, t_{13}, t_{31}, t_{23}, t_{32}$ – *сдвиговыми*, лежащими в плоскости тех площадок, на которые они действуют.

Если рассматриваемое тело находится в равновесии (может двигаться и вращаться, но не деформируется), то на противоположных гранях куба будут действовать такие же напряжения, но в противоположных направлениях. Другими словами, из условий однородности напряжения и статического равновесия следует, что нормальные и сдвиговые компоненты не создают моментов на гранях, к которым они приложены, а следовательно,

$$t_{12} = t_{21}, \quad t_{13} = t_{31}, \quad t_{23} = t_{32}.$$

Таким образом, в общем случае напряженное состояние тела описывается системой из шести компонент: трех нормальных и трех сдвиговых, которые образуют тензор второго ранга – *тензор механических напряжений*:

$$[t_{ij}] = \begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{12} & t_{22} & t_{23} \\ t_{13} & t_{23} & t_{33} \end{bmatrix}.$$

Докажем, что $[t_{ij}]$ является тензором.

Рассмотрим напряженное состояние элементарного тетраэдра, находящегося в равновесии (рис. 3.18). Грани тетраэдра OAB , OAC и OBC лежат в координатных плоскостях X_1X_2 , X_1X_3 и X_2X_3 соответственно.

Пусть \mathbf{p}_n – напряжение, действующее на грань ABC ($\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ – нормаль к грани ABC). Его можно разложить на составляющие по координатным осям:

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3,$$

т.е. $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3$ ортогональны соответствующим граням OBC , OAC и OAB .

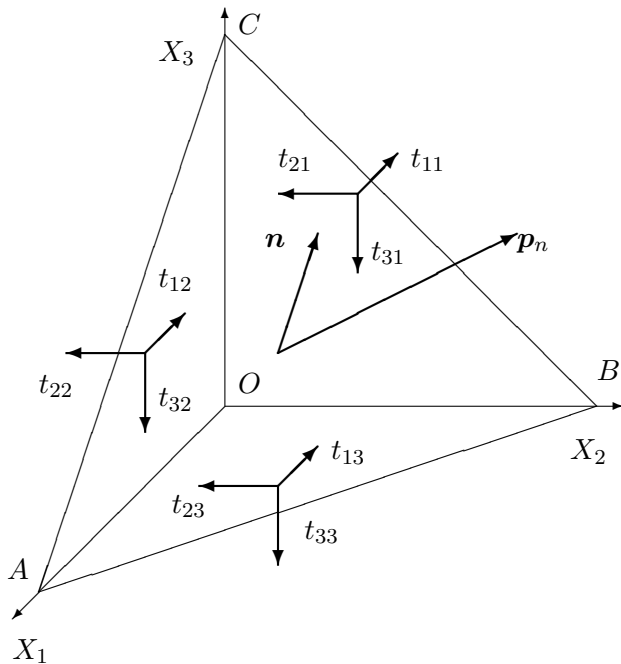


Рис. 3.18. К доказательству, что $[t_{ij}]$ является тензором

Полная сила, действующая на грань ABC , равна $\mathbf{p}_n S_{ABC}$, где S_{ABC} – площадь грани ABC .

Рассмотрим силы реакции, удерживающие тетраэдр в равновесии.

Каждая грань тетраэдра OAB , OAC и OBC является проекцией грани ABC на соответствующие координатные плоскости, т.е. $S_{OBC} = S_{ABC} n_1$; $S_{OAC} = S_{ABC} n_2$ и $S_{ABO} = S_{ABC} n_3$.

Силе $p_1 S_{ABC}$ противодействуют $t_{11} S_{OBC}$, $t_{12} S_{OAC}$ и $t_{13} S_{ABO}$. Поэтому

$$p_1 S_{ABC} = t_{11} S_{OBC} + t_{12} S_{OAC} + t_{13} S_{ABO}.$$

Откуда получаем, что

$$p_1 S_{ABC} = (t_{11} n_1 + t_{12} n_2 + t_{13} n_3) S_{ABC}.$$

Таким образом,

$$p_1 = t_{11}n_1 + t_{12}n_2 + t_{13}n_3,$$

$$p_2 = t_{21}n_1 + t_{22}n_2 + t_{23}n_3,$$

$$p_3 = t_{31}n_1 + t_{32}n_2 + t_{33}n_3$$

или

$$p_i = t_{ij}n_j.$$

В матричной форме записывают $p = tn$.

Мы выразили компоненты вектора \mathbf{p}_n через компоненты вектора \mathbf{n} с помощью девяти величин t_{ij} . Так как \mathbf{p}_n и \mathbf{n} являются полярными векторами, то $[t_{ij}]$ – тензор второго ранга.

Рассмотрим вектор \mathbf{p}_n , который разложен на нормальную и тангенциальную составляющие

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_{nn} + \mathbf{p}_{\tau n}.$$

Тогда

$$p_n^2 = p_{nn}^2 + p_{\tau n}^2 = \sigma_n^2 + t_n^2. \quad (3.20)$$

Нормальная компонента σ_n характеризует напряженное состояние тела в направлении \mathbf{n} . Поэтому воспользуемся формулой определения свойства в заданном направлении:

$$t(\mathbf{n}) = n_i n_k t_{ik}.$$

То есть

$$\sigma(\mathbf{n}) = n_i n_k t_{ik} = n_1^2 \sigma_{11} + n_2^2 \sigma_{22} + n_3^2 \sigma_{33} + 2n_1 n_2 t_{12} + 2n_2 n_3 t_{23} + 2n_1 n_3 t_{13}.$$

Тензор механических напряжений — симметричный, и его можно привести к главным осям:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix},$$

поэтому

$$\sigma(\mathbf{n}) = n_i n_k \sigma_{ik} = n_1^2 \sigma_{11} + n_2^2 \sigma_{22} + n_3^2 \sigma_{33} = n_i^2 \sigma_i.$$

В случае симметричного тензора

$$p_n^2 = \tilde{n} \tilde{t} t n = n_j^2 \sigma_j^2.$$

Из (3.20) выразим t_n^2 :

$$\begin{aligned} t_n^2 &= p_n^2 - \sigma_n^2 = n_j^2 \sigma_j^2 - (n_i^2 \sigma_i)(n_k^2 \sigma_k) = n_1^2 \sigma_1^2 + n_2^2 \sigma_2^2 + n_3^2 \sigma_3^2 - \\ &\quad - (n_1^2 \sigma_1 + n_2^2 \sigma_2 + n_3^2 \sigma_3)(n_1^2 \sigma_1 + n_2^2 \sigma_2 + n_3^2 \sigma_3) = \\ &= n_1^2 \sigma_1^2 + n_2^2 \sigma_2^2 + n_3^2 \sigma_3^2 - n_1^4 \sigma_1^2 - n_2^4 \sigma_2^2 - n_3^4 \sigma_3^2 - \\ &\quad - 2n_1^2 n_2^2 \sigma_1 \sigma_2 - 2n_2^2 n_3^2 \sigma_2 \sigma_3 - 2n_1^2 n_3^2 \sigma_1 \sigma_3 = \\ &= n_1^2 \sigma_1^2 (1 - n_1^2) + n_2^2 \sigma_2^2 (1 - n_2^2) + n_3^2 \sigma_3^2 (1 - n_3^2) - \\ &\quad - 2n_1^2 n_2^2 \sigma_1 \sigma_2 - 2n_2^2 n_3^2 \sigma_2 \sigma_3 - 2n_1^2 n_3^2 \sigma_1 \sigma_3. \end{aligned}$$

Так как $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$, то $1 - n_1^2 = n_2^2 + n_3^2$, $1 - n_2^2 = n_1^2 + n_3^2$ и $1 - n_3^2 = n_1^2 + n_2^2$.

Получаем, что

$$\begin{aligned} t_n^2 &= n_1^2 \sigma_1^2 (n_2^2 + n_3^2) + n_2^2 \sigma_2^2 (n_1^2 + n_3^2) + \\ &+ n_3^2 \sigma_3^2 (n_1^2 + n_2^2) - 2n_1^2 n_2^2 \sigma_1 \sigma_2 - 2n_2^2 n_3^2 \sigma_2 \sigma_3 - 2n_1^2 n_3^2 \sigma_1 \sigma_3 = \\ &= (\sigma_1 - \sigma_2)^2 n_1^2 n_2^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 n_1^2 n_3^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 n_2^2 n_3^2. \end{aligned}$$

Таким образом, полное напряжение, перпендикулярное направлению \mathbf{n} , если тензор напряжений в главных осях, равно

$$t_n^2 = (\sigma_1 - \sigma_2)^2 n_1^2 n_2^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 n_1^2 n_3^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 n_2^2 n_3^2.$$

Обратимся к частным случаям.

1. Октаэдрические напряжения (плоскости типа $\{111\}$)

Рассмотрим плоскость (111) , нормаль к этой плоскости

$\mathbf{n} = (1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$, поэтому

$$\sigma(\mathbf{n}) = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3),$$

$$t_n = \frac{1}{3}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]^{1/2}.$$

2. • Линейнонапряженное состояние (если растяжение (+) или сжатие (−) происходит вдоль оси X_1)

$$\begin{bmatrix} \pm\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

- Плосконапряженное состояние (если растяжение (+) или сжатие (−) происходит перпендикулярно плоскости X_1X_2)

$$\begin{bmatrix} \pm\sigma & 0 & 0 \\ 0 & \pm\sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

- Объемнонапряженное состояние (гидростатическое сжатие)

$$\begin{bmatrix} -\sigma & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma \end{bmatrix}.$$

Тензоры второго ранга, описывающие физические свойства кристалла, такие как диэлектрическая проницаемость, тепловое расширение и пр., являются *материальными тензорами*. Их симметрия и ориентировка характеристической поверхности определяется симметрией кристалла.

В отличие от этих тензоров тензор механических напряжений является *полевым тензором* (тензором воздействия). Он не описывает свойств кристалла и не связан с симметрией кристалла. Тензор механических напряжений зависит от внешней силы, а характеристическая поверхность задается направлением этой внешней силы.

§ 13. Тензор деформаций

Начнем знакомство с понятием «деформация» с одномерного случая. Рассмотрим струну, зафиксированную в начале координат O . Растянем струну и проследим за элементом $P - Q$. После растяжения произвольная точка P перейдет в P' (рис. 3.19):

$$OP = x; OP' = x + u.$$

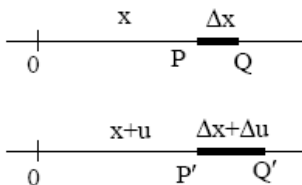


Рис. 3.19. Одномерная деформация [3]

Изменение смещения u с координатой x может быть изображено так (рис. 3.20):

$$P \rightarrow P'; Q \rightarrow Q'; PQ = \Delta x; P'Q' = \Delta x + \Delta u.$$

При изучении деформации интересуются не абсолютным смещением точек, а их смещением друг относительно друга. Деформация отрезка PQ определяется как отношение приращения его длины к первоначальной длине, т. е.

$$\frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta u}{\Delta x}.$$

Деформация в точке P определяется выражением

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}.$$

Таким образом, деформация является безразмерной величиной, определяется как производная смещения по координате. Для однородной деформации e – константа.

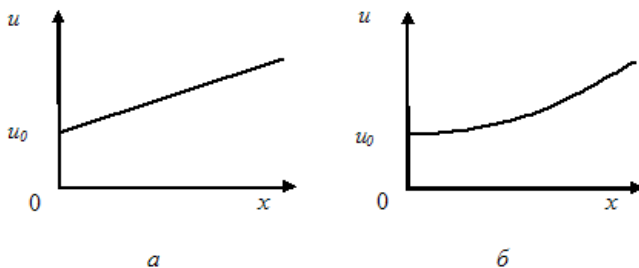


Рис. 3.20. Зависимость смещения u от координаты x для однородного a и неоднородного b растяжения

Рассмотрим деформацию растяжимой плоской пластинки (рис. 3.21). Выберем начало координат. Будем ограничиваться рассмотрением малых смещений.

Пусть точка P с координатами (x_1, x_2) переходит в точку P' с координатами $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$. Вектор \mathbf{u} есть смещение точки P . Чтобы найти деформацию в этой точке пластики введем четыре величины:

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}; e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}; e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}; e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \text{ или } e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

(e_{ij} – безразмерные величины, очень малые по сравнению с единицей).

Для определения их геометрического смысла рассмотрим точку Q , лежащую вблизи P :

$$\overrightarrow{PQ} = \overrightarrow{\Delta x}.$$

После деформации Q переходит в Q' , вектор

$$\overrightarrow{P'Q'} = \overrightarrow{\Delta x} + \overrightarrow{\Delta u},$$

где $\overrightarrow{\Delta u}$ – разность смещений двух точек P и Q .

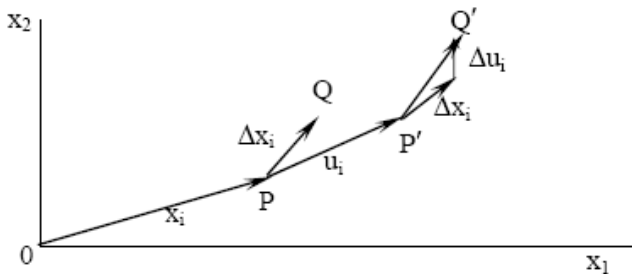


Рис. 3.21. Двумерная деформация. Индекс i подразумевает две компоненты вектора соответствующих величин [3]

Тогда

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2; \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2,\end{aligned}$$

или

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j.$$

Так как $\overrightarrow{\Delta u}$ и $\overrightarrow{\Delta x}$ являются векторами, то e_{ij} – тензор второго ранга.

Рассмотрим теперь две ориентации вектора $\overrightarrow{\Delta x}$ – параллельную оси X_1 ($\overrightarrow{PQ_1}$) и параллельную оси X_2 ($\overrightarrow{PQ_2}$). Найдём, как деформируется прямоугольник с вершиной в точке P (рис. 3.22). В первом случае, т.е. для PQ_1 $\Delta x_2 = 0$, тогда

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{11} \Delta x_1; \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{21} \Delta x_1.\end{aligned}$$

Отсюда видно, что e_{11} определяет растяжение на единицу длины отрезка PQ_1 , спроектированного на OX_1 , а e_{21} определяет пово-

Возникает вопрос: правильно ли описывает тензор $[e_{ij}]$ деформацию в точке P ? Утвердительный ответ можно дать только тогда, когда при отсутствии искажений все компоненты этого тензора равны нулю.

Рассмотрим поворот пластинки как жесткого тела в этой плоскости против часовой стрелки на малый угол φ . Тогда

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -\varphi \\ \varphi & 0 \end{bmatrix}.$$

Форма пластинки не искажается, но и компоненты тензора не равны нулю. Поэтому тензор $[e_{ij}]$ называют *тензором малых смещений*. Компоненты e_{kk} этого тензора определяют деформацию относительного удлинения (растяжения-сжатия) вдоль оси X_k , а компоненты e_{ij} определяют поворот линейного элемента, параллельного оси X_i , в сторону оси X_j вокруг третьей оси.

Для того чтобы отделить собственно деформацию тела от его вращения как целого, тензор $[e_{ij}]$ делят на симметричную и антисимметричную части:

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij}.$$

Антисимметричная часть

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji})$$

описывает вращение тела как целого. Этот тензор антисимметричен, т.е. $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$.

Симметричный тензор

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji})$$

представляет собой собственно тензор деформаций:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} \end{bmatrix}.$$



Рис. 3.23. Иллюстрация компонент тензора деформации [3]

Такое разделение $[e_{ij}]$ на две части можно проиллюстрировать. Диагональные компоненты $[\varepsilon_{ij}]$ представляют собой растяжение на единицу длины вдоль осей X_1 и X_2 .

Компонента ε_{12} измеряет тензорную деформацию сдвига.

Если в недеформированном теле два линейных элемента расположены параллельно X_1 и X_2 , то после деформации угол между ними будет равен $\pi/2 - 2\varepsilon_{12}$ (рис. 3.23, средний рисунок).

При однородной двумерной деформации:

- 1) прямая остается прямой;
- 2) параллельные линии остаются параллельными;
- 3) все прямые линии, параллельные между собой, удлиняются или сокращаются в одинаковой степени;
- 4) эллипс переходит в другой эллипс.

Определение деформации трехмерного тела вводится аналогично предыдущим рассуждениям.

Компоненты тензора малых смещений определяются следующим образом:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j},$$

где e_{11} , e_{22} , e_{33} – растяжения на единицу длины, параллельные осям X_1, X_2, X_3 соответственно; e_{12} – поворот вокруг оси X_3 в сторону X_2 линейного элемента, параллельного X_1 ; e_{21} – поворот вокруг оси X_3 в сторону X_1 линейного элемента, параллельного X_2 , и т.д.

Если тело вращается без деформации, то соответствующий тензор $[e_{ij}]$ антисимметричен. Выберем начало координат на оси вращения

$$u_i = e_{ij}x_j.$$

При чистом вращении смещение \mathbf{u} любой точки перпендикулярно ее радиусу-вектору \mathbf{x} . Из скалярного произведения $u_i x_i = 0$ следует

$$e_{ij}x_j x_i = 0, \text{ т. е.}$$

$$\begin{cases} e_{ij} = 0, & \text{если } i = j; \\ e_{ij} = -e_{ji}, & \text{если } i \neq j. \end{cases}$$

Это условие антисимметричности.

Тензор деформации $[\varepsilon_{ij}]$ определяется как симметричная часть $[e_{ij}]$,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji})$$

представляет собой собственно тензор деформаций:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix}.$$

Диагональные компоненты описывают удлинение (растяжение-сжатие). Другие компоненты – деформацию сдвига.

Если деформация однородна, то все компоненты $[\varepsilon_{ij}]$ будут константами. Тензор деформаций является симметричным, его можно привести к главным осям. Сдвиговые компоненты при этом исчезают.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix}.$$

Таким образом, любую симметричную конфигурацию деформации можно свести к растяжению-сжатию вдоль трех взаимно перпендикулярных осей.

Разберем геометрический смысл главных деформаций $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$. Для этого рассмотрим единичный куб с ребрами, параллельными главным осям. При деформации прямые углы между ребрами сохраняются, а длины ребер становятся равными

$$(1 + \varepsilon_1), (1 + \varepsilon_2), (1 + \varepsilon_3).$$

Определяющим свойством главных осей служит то, что они являются тремя взаимно перпендикулярными направлениями в теле, которые при деформации остаются взаимно перпендикулярными.

Так как мы имеем дело с малыми деформациями, то относительное изменение объема единичного куба

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V' - V}{V} = (1 + \varepsilon_1)(1 + \varepsilon_2)(1 + \varepsilon_3) - 1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3.$$

Таким образом, сумма диагональных компонентов тензора деформаций (шпур тензора), приведенного к главным осям, представляет собой относительное изменение объема кристалла. Заметим, что $\Delta V/V$ является инвариантом, т.е. не меняется при переходе в другую систему координат.

Рассмотрим частные случаи деформаций.

- Плоская деформация (одна из компонент тензора равна нулю)

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

- Чистый сдвиг

$$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Если тензор деформаций, описывающий чистый сдвиг, привести к главным осям, то он представляет собой тензор вида

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Найдем относительное изменение объема при чистом сдвиге:

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = -\varepsilon + \varepsilon = 0,$$

т.е. при чистом сдвиге объем не меняется.

Подобно тензору напряжений, тензор деформаций не является материальным тензором и не подчиняется принципу Неймана.

Однако деформация может быть вызвана изменением температуры. В этом случае воздействие является ненаправленным (скаляром) и результирующая деформация должна согласовываться с симметрией кристалла. Иначе говоря, только в случае теплового расширения тензор деформации связан с симметрией кристалла, чему и посвящен следующий параграф.

§ 14. Тепловое расширение

Все кристаллы (и жидкости, за очень малым исключением) при увеличении температуры в той или иной степени расширяются. На первый взгляд очевидное явление должно иметь достаточно простое объяснение и описание. Увеличение температуры тела приводит к увеличению его внутренней энергии и, как следствие, к увеличению энергии колебаний атомов, влекущее за собой увеличение амплитуды колебаний атомов, т.е. росту межатомных расстояний. Но природа этого явления при детальном рассмотрении достаточно сложная. Увеличение амплитуды колебаний атомов не всегда приводит к увеличению среднего расстояния между ними.

Если бы колебания атомов были строго гармоническими, то каждый атом настолько же приближался бы к одному из своих

соседей, насколько удалялся от другого, и увеличение амплитуды его колебаний не привело бы к изменению среднего межатомного расстояния, а значит, и к тепловому расширению.

Увеличение средних расстояний между атомами кристалла может быть обусловлено многими причинами. Таковыми являются асимметричная зависимость потенциальной энергии от смещения атомов из положения равновесия, изменения величин сил межатомного взаимодействия при увеличении температуры, перегруппировки разных атомов, изменение преимущественных ориентаций их электронных облаков и некоторые другие причины.

Если кристалл рассматривать как совокупность невзаимодействующих осцилляторов, то в этом случае потенциальная энергия возрастает пропорционально квадрату отклонения осциллятора от положения равновесия, а параметры, описывающие жесткость решетки, не меняются при увеличении отклонений осцилляторов от положения равновесия. Такой подход называют гармоническим приближением. В гармонической модели не учитывается взаимодействие осцилляторов-фононов друг с другом. В гармоническом приближении выполняется закон Гука, можно вычислить теплоемкость, а тепловое расширение необъяснимо.

Учет ангармонизма колебаний атомов приводит к тому, что силовые постоянные, характеризующие величину сил межатомной связи, зависят от амплитуды колебаний, а значит, и частота начинает зависеть от амплитуды смещений. Ангармонизм ведет и к возникновению таких явлений, как тепловое расширение и взаимодействие фононов [4].

В гармоническом приближении зависимость потенциальной энергии от смещения $U(u)$ – параболическая функция:

$$U(u) = U_0 + \frac{\beta u^2}{2}, \quad (3.21)$$

т.е. атом является гармоническим осциллятором и колеблется в симметричной потенциальной яме (рис. 3.24). При увеличении амплитуды колебаний атом переходит на все более высокие уровни энергии $U = U_T$. На каждом возбужденном уровне, соответствующ-

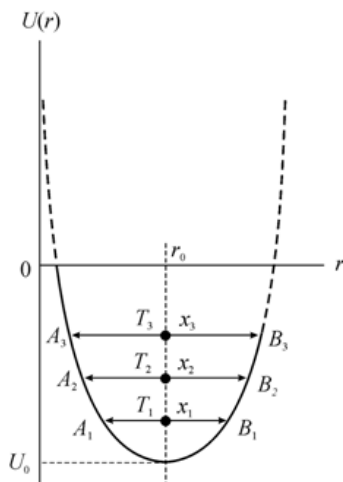


Рис. 3.24. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ними в гармоническом приближении ($T_1 < T_2 < T_3$) [5]

щем определенной температуре (T_1 , T_2 и т.д.), расстояние между ветвями параболы (расстояния $|A_1B_1|$, $|A_2B_2|$ и т.д.) определяет удвоенную амплитуду колебаний. Однако значение $r_0 = x_1 = x_2 = x_3 = \dots$ остается постоянным, т. е. среднее положение атома в решетке при гармонических колебаниях не меняется.

Иначе обстоит дело при учете в разложении потенциальной энергии слагаемого, содержащего куб смещения (u^3). При температуре T_1 атом будет отклоняться так же, как и в случае параболической потенциальной ямы, влево до точки A_1 и вправо до точки B_1 на одинаковые расстояния (рис. 3.25).

При некоторой достаточно заметной температуре (на рисунке это температуры T_4 , T_5 и т. д.) отклонения атома от положения равновесия r_0 влево и вправо не равны и средние значения x_4 , x_5 и т. д. будут отвечать значениям r , отличным от равновесного r_0 . Потенциальная энергия при увеличении r меняется медленнее,

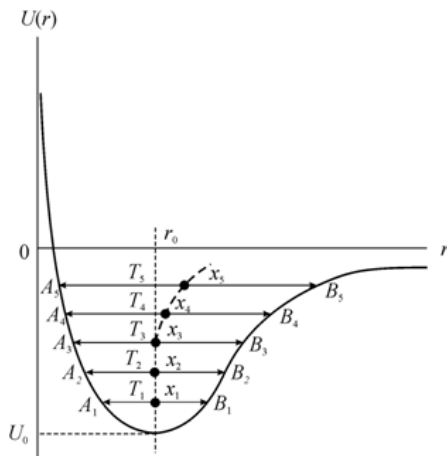


Рис. 3.25. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с учетом ангармонизма колебаний ($T_1 < T_2 < T_3 \dots$) [5]

чем по гармоническому закону, и

$$U(-u) - U_0 > U(u) - U_0.$$

Ограничиваясь третьей производной, потенциальную энергию $U(u)$ можно представить в виде

$$U(u) = U_0 + \frac{\beta u^2}{2} - \frac{\gamma u^3}{3}, \quad (3.22)$$

где коэффициент $\gamma > 0$. Коэффициент γ в уравнении (3.22) определяет степень отклонения $U(r)$ от параболической зависимости и называется коэффициентом ангармонизма. Сила, действующая на осциллятор при его отклонении от положения равновесия в ангармоническом приближении, будет иметь вид

$$F(u) = -\frac{\partial U}{\partial u} = -\beta u + \gamma u^2. \quad (3.23)$$

Таким образом, при увеличении амплитуды колебаний осциллятора с возрастанием температуры наблюдается увеличение среднего

по времени значения его равновесной координаты, т. е. происходит тепловое расширение твердого тела.

Для описания теплового расширения твердого тела можно воспользоваться приближенной моделью, в которой решетка заменена на совокупность ангармонических осцилляторов.

Для прикладных расчетов часто используют эмпирический закон о тепловом расширении тел при температурах вблизи комнатной:

$$L = L_0 [1 + \alpha(T - T_0)]. \quad (3.24)$$

Здесь L_0 – длина тела при $T = T_0$, а L – длина тела при заданной температуре T . Параметр α называют коэффициентом линейного теплового расширения или просто коэффициентом теплового расширения, который в физике определяется как

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}.$$

Свяжем коэффициент теплового расширения α с коэффициентом ангармонизма γ . Относительное изменение размера тела при нагревании равно отношению среднего значения отклонения атома от равновесного положения $\langle u \rangle$ к значению равновесного расстояния между соседними атомами r_0 :

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\langle u \rangle}{r_0} = \alpha(T - T_0). \quad (3.25)$$

Найдем величину среднего значения отклонения атома от положения равновесия $\langle u \rangle$:

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u w(u) du, \quad (3.26)$$

где функция $w(u)$ представляет собой вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину смещения u . Согласно распределению Больцмана эта вероятность равна

$$w(u) = A \exp \left(-\frac{U(u) - U_0}{k_b T} \right) = A \exp \left(-\frac{\beta u^2}{2k_b T} + \frac{\gamma u^3}{3k_b T} \right), \quad (3.27)$$

где A – коэффициент нормировки.

Поскольку γ – малая величина, то разложив $\exp\left(\frac{\gamma u^3}{3k_b T}\right)$ в ряд и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, можно записать

$$w(u) = A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_b T}\right) \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_b T}\right). \quad (3.28)$$

Коэффициент нормировки A в уравнении (3.27) найдем из условия

$\int_{-\infty}^{\infty} w(u) du = 1$. Тогда

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_b T}\right) \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_b T}\right) du = 1. \quad (3.29)$$

Второй интеграл в выражении (3.29) будет равен нулю, поскольку подынтегральная функция нечетная.

Обозначим $\frac{\beta}{2k_b T} = a^2$, тогда, пользуясь

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{a},$$

получим

$$A = \frac{a}{\sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi k_b T}}. \quad (3.30)$$

Среднее значение отклонения атома от положения равновесия будет равно:

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_b T}\right) \left(u + \frac{\gamma u^4}{3k_b T}\right) du = \\ &= \frac{a}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_b T}\right) \left(\frac{\gamma u^4}{3k_b T}\right) du = \\ &= \frac{a}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\gamma}{3k_b T}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \\ &= \frac{a}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\gamma}{3k_b T}\right) \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5} = \frac{\gamma}{\beta^2} k_b T, \end{aligned} \quad (3.31)$$

т.к.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5}.$$

Таким образом, среднее смещение атомов от положения равновесия при нагревании пропорционально температуре и коэффициенту ангармонизма γ и обратно пропорционально квадрату коэффициента квазиупругой силы. Подставив (3.31) в формулу (3.25), получим

$$\alpha = \frac{\gamma k_b}{\beta^2 r_0}. \quad (3.32)$$

Уравнение (3.32) свидетельствует о том, что коэффициент теплового расширения α прямо пропорционален постоянной ангармонизма γ , причем знаки их совпадают. Знак α определяется характером асимметрии потенциальной энергии $U(r)$ вблизи положения равновесия. Если ветвь при $r < r_0$ меняется круче, чем при $r > r_0$, то при нагревании тело расширяется, если наоборот, то сжимается. Если ветви симметричны, размеры тела не изменяются.

Формула (3.25) справедлива для поликристаллических тел, и α в этом случае средний коэффициент линейного теплового расширения. Монокристаллы же обладают анизотропией свойств, а следовательно, и коэффициент линейного расширения для различных направлений внутри кристалла в общем случае будет иметь различные значения.

Как уже упоминалось, деформация является не свойством кристалла, а реакцией на внешнее воздействие, поэтому тензор деформации (как и тензор напряжения) в общем случае согласуется не с симметрией кристалла, а с симметрией внешнего воздействия. Но если внешнее воздействие изотропно, тогда вызванная им деформация, согласно принципу Неймана, должна согласовываться с симметрией кристалла. Примером этого является тепловое расширение кристаллов, т. е. деформация, возникающая при изменении температуры твердого тела.

При нагревании любое твердое тело деформируется. Однородное изменение температуры – воздействие скалярное, поэтому вызванная им деформация должна согласовываться с симметрией

кристалла. В первом приближении все компоненты тензора деформаций в данном случае пропорциональны малому изменению температуры ΔT :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T,$$

где коэффициенты теплового расширения α_{ij} – постоянные, образующие симметричный тензор второго ранга. Его можно привести к главным осям:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{bmatrix}.$$

Компоненты $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ – это *главные коэффициенты теплового расширения (линейные)*. Они численно равны изменению относительной единицы длины кристалла вдоль главных осей тензора теплового расширения при нагревании кристалла на один кельвин:

$$\varepsilon_{11} = \alpha_{11} \Delta T, \varepsilon_{22} = \alpha_{22} \Delta T, \varepsilon_{33} = \alpha_{33} \Delta T.$$

Для деформации, вызванной нагреванием кристалла, характерно то, что кристалл расширяется неодинаково вдоль трех главных осей. Если вырезать из кристалла сферу, то в результате теплового расширения сфера превратится в эллипсоид. По принципу Неймана форма и ориентировка этого эллипсоида зависят от симметрии кристалла.

Для кристаллов кубической сингонии $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$, т. е. кристаллическая сфера расширяется по всем направлениям одинаково, не меняя своей формы. Тепловое расширение кристаллов кубической сингонии можно полностью охарактеризовать одним значением коэффициента линейного теплового расширения, измеренным в любом направлении.

Для кристаллов средней категории $\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$. Шар, вырезанный из такого кристалла, при нагревании примет форму эллипсоида вращения, ось вращения которого совпадает с главной осью симметрии. Если же вырезать из кристалла куб (с ребрами, параллельными главным осям), то в результате теплового

расширения он примет форму параллелепипеда с квадратным основанием.

Чтобы полностью охарактеризовать тепловое расширение кристалла средней сингонии, нужно определить значения двух коэффициентов теплового расширения: α_{33} и $\alpha_{11} = \alpha_{22}$, т. е. коэффициентов вдоль главной оси (α_{\parallel}) и в плоскости, нормальной к главной оси в любом направлении (α_{\perp}) (табл. 3.5).

В кристаллах низшей категории $\alpha_{11} \neq \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$ шар при нагревании примет форму трехосного эллипсоида, а куб – форму параллелепипеда, который только для ромбической сингонии останется прямоугольным.

Основные особенности теплового расширения кристаллов разных сингоний сведены в табл. 3.5. В табл. 3.6 приведены некоторые характерные значения коэффициентов теплового расширения (в области комнатных температур). Из данных табл. 3.6 видно, что кварц, например, при нагревании расширяется вдоль оси c в полтора раза меньше, чем в сечении, перпендикулярном оси c (эллипсоид теплового расширения сплюснут), а у турмалина, наоборот, расширение вдоль оси c более чем в два раза превышает поперечное расширение (эллипсоид вытянут).

Особенно интересны случаи, когда главные коэффициенты теплового расширения одного и того же кристалла имеют разные знаки. Таковы, например, значения α у графита, кальцита, альфа-урана.

Шар, вырезанный из такого кристалла, при нагревании тоже превращается в эллипсоид, расширяясь при этом в одном направлении ($\alpha_{11} > 0$) и сжимаясь в другом ($\alpha_{22} < 0$), как показано на рис. 5.1. Значит, есть направление, вдоль которого $\alpha = 0$, – направление нулевого расширения. Вырезанная из кристалла пластинка, нормаль к которой совпадает с таким направлением, обладает по толщине нулевым температурным коэффициентом расширения, т. е. не меняет толщины при нагревании. Такие кристаллы удобно использовать при изготовлении эталонов.

Если известны главные коэффициенты теплового расширения, то коэффициент по любому направлению можно найти по уравне-

Таблица 3.5. Симметрия теплового расширения кристаллов

Сингония	Форма эллипсоида коэффициентов теплового расширения	Число независимых параметров	Независимые параметры
Кубическая	Сфера	1	α
Ромбоэдрическая, гексагональная, тетрагональная	Эллипсоид вращения	2	α_{\parallel} и α_{\perp} (по отношению к оси c)
Ромбическая	Трехосный эллипсоид	3	$\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ вдоль главных кристаллографических осей
Моноклинная		4	α вдоль оси b , два значения α вдоль двух взаимно перпендикулярных осей эллипсоида в плоскости (010), угол между одной из этих осей и осью a или c
Триклинная		6	три значения α вдоль трех главных осей, три угла между этими осями и осями координат

Таблица 3.6. Коэффициенты теплового расширения кристаллов

Сингония	Вещество	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$ вдоль оси:		
		X_1	X_2	X_3
Кубическая	Алмаз	0.87		
	NaCl	36.0		
	ZnS (сфалерит)	39.2		
Сингонии средней категории	Цинк	14		55
	Графит	– 1.3		17.2
	Кварц	14		9
	Кальцит	– 5.2		26.6
	Турмалин	3.79		9.05
	AgI	0.65		– 3.97
Ромбическая	TiO ₂ (брукит)	14.49	19.20	22.05
	Альфа-уран	21.7	– 1.5	23.2
	Арагонит	9.87	15.88	32.40
	Сегнетова соль	58.3	35.5	42.1
Моноклинная	Гипс	20.81	41.63	1.57
	Нафталин	212.8	40.3	6.15
	Ортоклаз	19	2	2.5

нию характеристической поверхности коэффициентов теплового расширения:

$$\alpha_{ij}x_i x_j = 1.$$

Коэффициент α'_n по любому направлению, заданному вектором $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, находится по формуле

$$\alpha'_n = \alpha_{ij}n_i n_j.$$

Определив значения α'_n по любому направлению, можно построить указательные поверхности коэффициентов теплового расширения.

Рассмотрим ромбоэдрический кристалл кальцита CaCO_3 , у которого коэффициент α_{33} положителен, а α_{11} отрицателен (см. табл. 3.6). Коэффициент теплового расширения в произвольном направлении обозначим через α'_{33} . Тогда, учитывая, что для данной системы $\alpha_{11} = \alpha_{22}$, имеем

$$\alpha'_{33} = n_1 n_1 \alpha_{11} + n_2 n_2 \alpha_{22} + n_3 n_3 \alpha_{33} = \alpha_{11}(n_1^2 + n_2^2) + \alpha_{33}n_3^2.$$

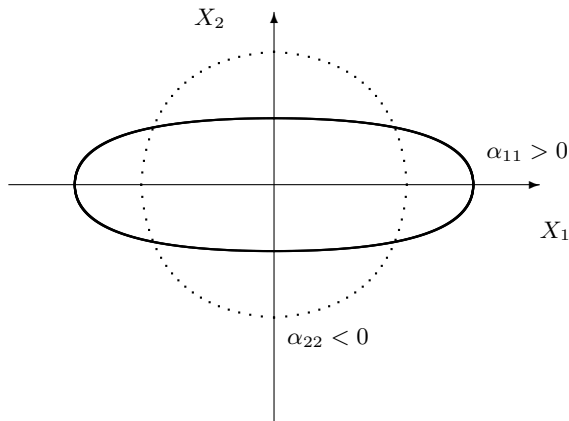


Рис. 3.26. К объяснению понятия направления нулевого расширения кристалла

Учитывая, что

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1,$$

получаем

$$\alpha'_{33} = \alpha_{11}(1 - n_3^2) + \alpha_{33}n_3^2 = \alpha_{11} + (\alpha_{33} - \alpha_{11})n_3^2.$$

Тогда направление нулевого расширения ($\alpha'_{33} = 0$) будет характеризовать величина

$$n_3^2 = \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{11} - \alpha_{33}}.$$

Этой величине n_3 отвечает угол $64^\circ 43'$. Около оси 3-го порядка имеется конус направлений, вдоль которых расширение нулевое. Указательная поверхность для α_{ij} представляет собой поверхность вращения вокруг оси X_3 ; ее сечение изображено на рис. 3.27 (масштаб не соблюден).

На рис. 3.28 приведены сечения указательных поверхностей коэффициентов теплового расширения для тетрагональных кристаллов KDP и ADP. В тетрагональной сингонии это поверхности

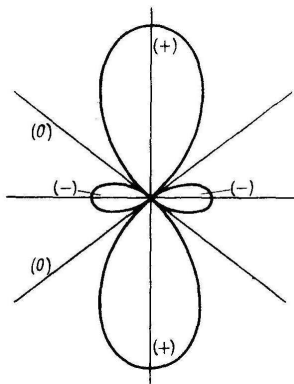


Рис. 3.27. Сечение указательной поверхности коэффициента теплового расширения кристалла кальцита [6]

вращения вокруг оси 4. В ромбической сингонии это уже не поверхность вращения, коэффициенты по осям X_1 и X_2 различны (см. рис. 3.29).

На рис. 3.29,а показана модель указательной поверхности коэффициентов теплового расширения в ромбическом кристалле арагонита. Полную симметрию этой поверхности и распределение числовых значений (в $10^{-6}K^{-1}$) коэффициентов теплового расширения легко видеть из рис. 3.29,б. Линии уровней соединяют те точки (т. е. те направления в пространстве), по которым коэффициент теплового расширения имеет одинаковые значения.

В общем случае коэффициенты теплового расширения кристаллов являются функциями температуры и анизотропия коэффициентов тоже меняется при изменении температуры (пример на рис. 3.30)⁸.

⁸Shackelford J.F. Introduction to Material Science for Engineers // Upper Saddle River. New Jersey: Prentice Hall, 2000. 877 p.

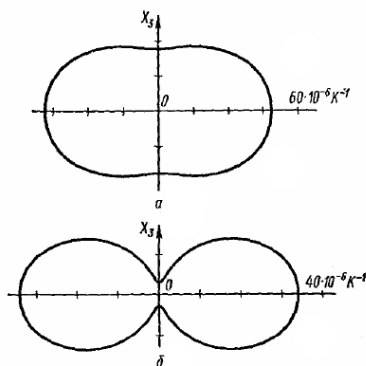


Рис. 3.28. Сечения указательных поверхностей коэффициентов теплового расширения кристаллов дигидрофосфата калия KDP (а) и аммония ADP (б) [2]

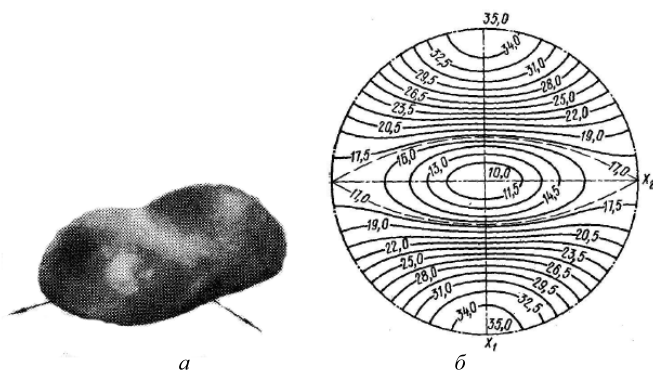


Рис. 3.29. Модель а верхней половины указательной поверхности коэффициентов теплового расширения кристалла арагонита (CaCO_3) и ее стереографическая проекция б.

Нижняя половина поверхности является зеркальным отражением верхней [2]

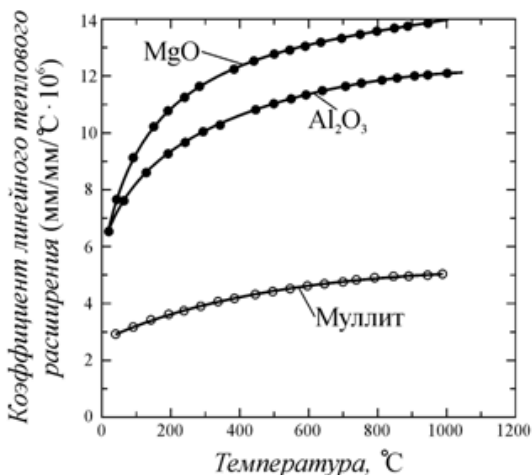


Рис. 3.30. Коэффициент линейного теплового расширения как функция температуры для трех оксидов MgO , Al_2O_3 и муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$)

§ 15. Методы определения коэффициентов теплового расширения

Определение коэффициентов теплового расширения проводят с помощью дилатометрического анализа. Дилатометры (от лат. *dilato* – расширяю) – приборы, измеряющие изменения размеров тела, вызванные воздействием температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений или каких-либо других факторов. Наиболее важная характеристика дилатометра – его чувствительность к абсолютному изменению размеров тела.

Распространение получили оптико-механические, ёмкостные, индукционные, интерференционные, рентгеновские, радиорезонансные дилатометры. В оптико-механическом дилатометре изменение размеров исследуемого образца вызывает смещение светового указателя (рис. 3.31). Изменение длины образца определяют либо на основе предварительной калибровки прибора, либо из

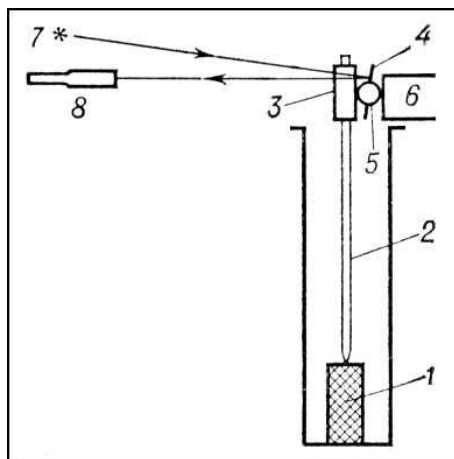


Рис. 3.31. Схема оптико-механического дилатометра: 1 — исследуемый образец; 2 — штук; 3 — зажим; 4 — зеркало, прикрепленное к валлику 5; 6 — магнит, притягивающий зажим; 7 — источник света; 8 — зрительная труба

геометрических соотношений. Чувствительность дилатометра $\sim 10^{-6}$ – 10^{-7} см.

В ёмкостных дилатометрах изменение размеров исследуемого образца приводит к изменению ёмкости конденсатора, который служит в них датчиком (иногда поверхность образца является одной из пластин конденсатора). Для определения изменения размеров образца по изменению ёмкости прибор предварительно калибруется. Чувствительность таких дилатометров $\sim 10^{-9}$ см.

В индукционных дилатометрах изменение размера образца вызывает взаимное смещение катушек индуктивности, что приводит к изменению их взаимной индуктивности. Для определения изменения размеров образца индукционного дилатометра осуществляют предварительную калибровку прибора. Чувствительность прибора $\sim 10^{-9}$ см.

В интерференционном дилатометре, основанном на принципе Физо (рис. 3.32), получают интерференционную картину при

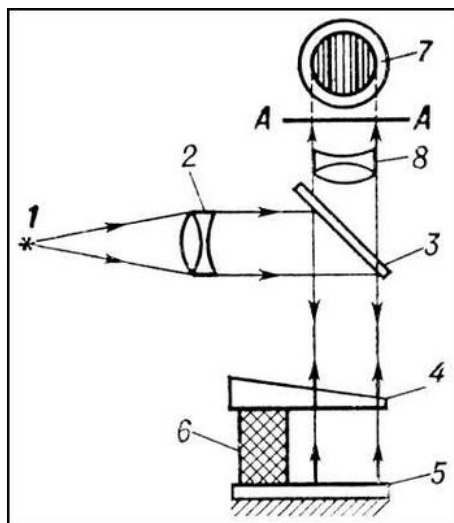


Рис. 3.32. Схема интерференционного дилатометра: 1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — полупрозрачное зеркало; 4 — нижняя плоскость верхней пластины; 5 — верхняя плоскость нижней пластины; 6 — исследуемый образец; 7 — интерференционная картина в плоскости AA; 8 — линза, позволяющая наблюдать интерференционную картину

освещении монохроматическим светом двух оптических пластин, между которыми расположен исследуемый образец. Поскольку интерференционная картина получается при наложении пучков света, отражённых только от нижней плоскости верхней пластины и от верхней плоскости нижней (остальные картины убираются из поля зрения специальным расположением пластин), то сдвиг интерференционных полос происходит только при изменении длины образца. По сдвигу полос и длине световой волны рассчитывают изменение длины образца. Чувствительность прибора $\sim 10^{-8}$ см.

Рентгеновским дилатометром (по существу установкой для рентгеноструктурного анализа) измеряют изменение параметров кристаллической решётки исследуемого тела по рентгенограммам, снятым одним из известных способов. Чувствительность дилато-

метра в пересчете на макроразмеры $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} см.

В радиорезонансных дилатометрах датчиком служит полый резонатор, который может быть изготовлен из исследуемого материала или иметь упругую стенку, соединенную с образцом. В обоих случаях при изменении размеров исследуемого образца изменяется объём резонатора, что приводит к изменению резонансной частоты. По сдвигу резонансной частоты рассчитывается изменение размеров образца. Чувствительность прибора доведена до 10^{-12} см.

Конструкция дилатометров, как правило, предусматривает возможность изменения внешних физических воздействий на исследуемый образец (в частности, изменение температуры образца и её стабилизацию). Особое внимание при измерениях уделяется учёту расширения (сжатия) окружающих образец тел, например, передающих звеньев и других частей дилатометров.

§ 16. Пример определения главных коэффициентов теплового расширения тетрагонального кристалла

Одним из методов измерения коэффициентов теплового расширения является метод дифракции рентгеновских лучей при больших брэгговских углах⁹. Если в результате изменения температуры на величину ΔT межплоскостные расстояния d изменяются на величину δd , это приводит к изменению брэгговского угла на $\delta\theta$. Из формулы Вульфа–Брэгга следует, что

$$\frac{\delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \delta\theta.$$

Таким образом, при данном относительном изменении межплоскостного расстояния d величина $\delta\theta$ может быть велика, если $\operatorname{ctg} \theta$ мал, т.е. если θ близок к 90° . В большинстве экспериментов θ выбирают в интервале 80 – 85° . Но при этом часто оказывается

⁹Для понимания материала данного параграфа рекомендуем познакомиться с методами дифракционного структурного анализа.

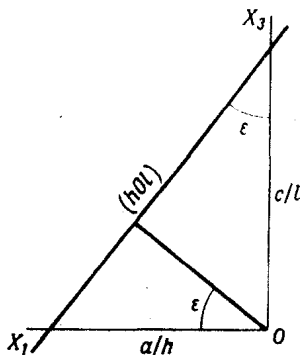


Рис. 3.33. Схема, иллюстрирующая соотношение угла наклона нормали к плоскости $(h0l)$ к оси X_1 с индексами h и l [6]

невозможным использовать плоскости с индексами $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$, для которых можно было бы непосредственно определять главные коэффициенты α_{11} , α_{22} , α_{33} . В некоторых случаях можно найти плоскости $(hk0)$, $(0kl)$, $(h0l)$, отвечающие большим θ , но чаще всего необходимо использовать плоскости (hkl) .

Рассмотрим сначала случай, когда в тетрагональном кристалле две плоскости с индексами $(h0l)$ — обозначим их как $(h_1 0 l_1)$ и $(h_2 0 l_2)$ — дают рефлексы при соответствующих углах. Векторы нормалей к этим плоскостям лучше всего охарактеризовать с помощью обратной решетки (рис. 3.33). Если a , c — стороны элементарной ячейки кристалла, а a^* , c^* стороны обратной элементарной ячейки, то

$$a^* = \frac{1}{a} \quad \text{и} \quad c^* = \frac{1}{c}.$$

Вектор нормали к плоскости $(h0l)$ равен $ha^* + lc^*$, а его декартовы компоненты составляют ha^* , 0 и lc^* . Направление этого вектора примем за ось X'_3 .

Если n_1 и n_3 — направляющие косинусы нормали к плоскости

(h_0l) , то

$$n_1 = \frac{ha^*}{\sqrt{h^2a^{*2} + l^2c^{*2}}} \text{ и } n_3 = \frac{lc^*}{\sqrt{h^2a^{*2} + l^2c^{*2}}}.$$

С другой стороны, можно записать (рис. 3.33)

$$\frac{la}{hc} = \frac{lc^*}{ha^*} = \operatorname{tg} \varepsilon; \quad n_1 = \cos \varepsilon; \quad n_3 = \sin \varepsilon.$$

Для симметричного тензора 2-го ранга

$$\alpha'_{33} = \alpha_{11}n_1^2 + \alpha_{22}n_2^2 + \alpha_{33}n_3^2.$$

В нашем случае $n_2 = 0$, поэтому

$$\alpha'_{33} = \alpha_{11}n_1^2 + \alpha_{33}n_3^2. \quad (3.33)$$

Для двух разных плоскостей (h_10l_1) и (h_20l_2) находим два значения α'_{33} , подстановка которых в (3.33) дает два уравнения, из которых найдутся α_{11} и α_{33} .

Глава 4

Физические свойства кристаллов, описываемые тензором третьего ранга

§ 1. Пьезоэлектрический эффект

Под действием механического напряжения или деформации в кристалле возникает электрическая поляризация

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_V \mathbf{p},$$

величина и знак которой зависят от приложенного напряжения. Это явление называют *пьезоэлектрическим эффектом*.

Обратный пьезоэлектрический эффект — это механическая деформация кристалла, вызываемая приложенным электрическим полем, причем величина и тип деформации зависят от величины и знака поля.

Кристаллы, обладающие пьезоэлектрическим эффектом, применяют в качестве преобразователей электрической энергии в механическую и обратно.

При пьезоэлектрическом эффекте возникшее в кристаллах электрическое поле можно охарактеризовать вектором электрической поляризации \mathbf{P} , вектором электростатического смещения \mathbf{D} или вектором \mathbf{E} , а действующее на кристалл механическое усилие — тензором механических напряжений $[t_{ij}]$ или тензором деформаций $[\varepsilon_{ij}]$. Таким образом, тензорное воздействие вызывает векторное явление (или обратно), и, следовательно, связывающее их свойство кристалла должно быть тензором третьего ранга согласно схеме:

$$\text{реакция} = \text{свойство} \times \text{воздействие}$$

или

вектор (тензор 1 ранга) = тензор III ранга \times тензор II ранга.

В общем случае (пока без учета влияния симметрии кристалла) каждая компонента вектора \mathbf{P} связана с каждой компонентой тензора $[t_{ij}]$ соотношением

$$P_i = d_{ijk} t_{jk}. \quad (4.1)$$

Входящие в эти уравнения 27 коэффициентов d_{ijk} образуют тензор третьего ранга — так называемый *тензор пьезоэлектрических модулей*. Из-за симметрии тензора механических напряжений $[t_{ij}]$ его компоненты $t_{ij} = t_{ji}$. Поэтому $d_{ijk} = d_{ikj}$ и число независимых компонент тензора d_{ijk} сокращается до 18.

Компонента тензора d_{ijk} записывается с помощью сокращенных матричных обозначений, которые вводятся по схеме

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3 \\ 23 \text{ или } 32 \rightarrow 4, \\ 13 \text{ или } 31 \rightarrow 5, 12 \text{ или } 21 \rightarrow 6, \end{aligned}$$

2-я и 3-я строчки определяются «правилом девятки»: *сумма двух неодинаковых индексов и третьего, их заменяющего, должна равняться 9*, т. е. $(2+3)+4=9$, $(3+1)+5=9$, $(1+2)+6=9$. В этой записи компоненты тензора напряжений t_{ij} принимают вид

$$\begin{bmatrix} t_{11} & t_{12} & t_{13} \\ t_{12} & t_{22} & t_{23} \\ t_{13} & t_{23} & t_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} t_1 & t_6 & t_5 \\ t_6 & t_2 & t_4 \\ t_5 & t_4 & t_3 \end{bmatrix}.$$

Аналогично можно записать компоненты тензора любого ранга.

В тензоре d_{ijk} пьезоэлектрических модулей запишем теперь:

$$d_{i11} \rightarrow d_{i1}, d_{i22} \rightarrow d_{i2}, d_{i33} \rightarrow d_{i3},$$

а для компонент $d_{ijk} = d_{ikj}$ примем обозначения:

$$2d_{i23} = d_{i4}, 2d_{i31} = d_{i5}, 2d_{i12} = d_{i6};$$

например,

$$d_{123} = \frac{1}{2}d_{14}, d_{131} = \frac{1}{2}d_{15}.$$

В сокращенных матричных обозначениях уравнение (4.4) записывается так:

$$P_i = d_{ij}t_j, \quad (4.2)$$

где $i = 1, 2, 3$ и $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Матричные обозначения компактнее тензорных, но надо помнить, что они не преобразуются как компоненты тензора. Для того чтобы проводить тензорные преобразования, нужно сначала перейти от сокращенной, матричной записи к записи тензорной. Запишем матрицу пьезомодулей в новом сокращенном виде:

	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}

§ 2. Физический смысл компонент матрицы пьезомодулей

Что такое d_{14} ? Прежде всего перейдем от сокращенной записи к полной: $d_{14} = d_{123} + d_{132}$, т. е. $P_1 = (d_{123} + d_{132})t_{23}$. Если в кристалле коэффициент $d_{14} \neq 0$, значит, под действием сдвигового напряжения t_{23} , действующего в направлении оси X_2 к площадке, нормальной к оси X_3 (или в направлении X_3 к площадке, нормальной к X_2), возникает электрическая поляризация, характеризуемая составляющей вектора P_1 , направленной вдоль оси X_1 . Таков смысл пьезомодуля d_{14} . Однако этот смысл изменится, если изменить кристаллографическую систему координат.

Анализируя таким способом все 18 пьезомодулей, приходим к выводу, что они характеризуют *четыре типа пьезоэлектрических эффектов* (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Четыре типа пьезоэлектрических эффектов

Поляризация	Напряжение					
	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
P_1	$L_{эф}$	$T_{эф}$	$T_{эф}$	L_s	T_s	T_s
P_2	$T_{эф}$	$L_{эф}$	$T_{эф}$	T_s	L_s	T_s
P_3	$T_{эф}$	$T_{эф}$	$L_{эф}$	T_s	T_s	L_s

Здесь t_1, \dots, t_6 — компоненты тензора напряжений, а $L_{эф}$, $T_{эф}$, L_s , T_s — коэффициенты пьезоэлектрических эффектов.

Коэффициенты $L_{эф}$ и $T_{эф}$ характеризуют электрическую поляризацию, вызванную напряжениями сжатия или растяжения, а коэффициенты L_s и T_s поляризацию, вызванную напряжениями сдвига (рис. 4.1).

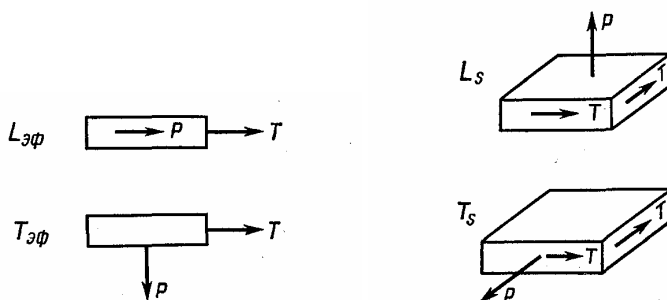


Рис. 4.1. К объяснению компонент пьезомодулей [2]

Коэффициенты $L_{эф}$, т. е. пьезомодули d_{11}, d_{22}, d_{33} , характеризуют связь между растягивающим (или сжимающим) напряжением и поляризацией в том же направлении.

В поперечных эффектах $T_{эф}$ — поляризация, перпендикулярная вызывающей ее деформации растяжения (сжатия), определяется пьезомодулями $d_{12}, d_{13}, d_{21}, d_{23}, d_{31}, d_{32}$.

Эффекты типа L_s — это эффекты продольного сдвига: поляризация параллельна оси сдвига и нормальна к плоскости сдвига.

Сюда относятся пьезомодули d_{14}, d_{25}, d_{36} .

Наконец, эффекты типа T_s — это эффекты поперечного сдвига: сдвиговое напряжение вызывает поляризацию в плоскости сдвига, поперечную к оси сдвига; связь между вектором поляризации и сдвиговым напряжением определяется пьезомодулями $d_{15}, d_{16}, d_{24}, d_{26}, d_{34}, d_{35}$.

Физический смысл и числовое значение компонент пьезомодуля зависят от принятого расположения осей.

§ 3. Влияние симметрии на вид матрицы пьезомодулей

В случае пьезоэлектрического эффекта полярный вектор электрической поляризации \mathbf{P} возникает в результате воздействия центросимметричного неполярного тензора напряжений. По принципу Неймана это возможно только в том случае, если в кристалле имеются полярные направления. Очевидно, пьезоэлектрический эффект может возникнуть только в кристаллах, лишенных центра симметрии.

В 11 классах из 32 совсем нет полярных направлений, а значит, в кристаллах этих классов не может возникать пьезоэлектрический эффект.

Докажем, что наличие центра инверсии приведет к отсутствию пьезоэлектрического эффекта.

Матрица преобразования центром симметрии

$$\bar{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix},$$

т. е. преобразование в центре симметрии

$$d'_{qlm} = C_{qi} C_{lj} C_{mk} d_{ijk} \quad (4.3)$$

всегда даст

$$d'_{ijk} = -d_{ijk}.$$

Но свойство кристалла при симметрическом преобразовании не меняется: $d_{ijk} = -d_{ijl} = 0$.

В кристаллах, принадлежащих к нецентросимметричным классам, некоторые пьезомодули могут обратиться в нуль из-за симметрии кристалла. Чем выше симметрия, тем меньше число независимых пьезомодулей.

Влияние симметрии на вид матрицы пьезомодулей определяется общим положением, следующим из принципа Неймана: *никакое симметричное преобразование, свойственное кристаллу, не может изменить физические свойства кристалла.*

Для нахождения вида матрицы пьезомодулей у нецентросимметричных кристаллов пользуются методом Фуми (метод прямой проверки): *компоненты тензора третьего ранга при переходе к новой системе координат преобразуются аналогично произведению трех координат произвольной точки*¹:

$$x'_i x'_j x'_k = C_{il} C_{jm} C_{kn} x_l x_m x_n.$$

Преобразуя поочередно каждый из 18 независимых пьезомодулей, можно найти вид матрицы пьезомодулей для любого класса симметрии: если после преобразования симметрии знак пьезомодуля изменяется на обратный, то этот пьезомодуль должен быть равен нулю; если знак останется неизменным, модуль остается в матрице пьезомодулей.

Метод прямой проверки нельзя применять для тригональных (ромбоэдрических) и гексагональных кристаллов, для которых приходится пользоваться более общим аналитическим методом (4.3).

Обратим внимание на то, что вид матрицы зависит от кристаллографической установки, т.е. от расположения кристаллографических осей.

Так, например, для кристалла класса 2 моноклинной сингонии 10 пьезомодулей равны нулю, но какие именно – зависит от ориентации осей.

¹Отметим, что преобразуются пьезомодули из тензорного вида.

- Если ось 2 направлена вдоль оси X_2 , то вид матрицы пьезомодулей такой:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix}.$$

- Если ось 2 направлена вдоль оси X_3 , то вид матрицы пьезомодулей следующий:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}.$$

Интересен тот факт, что в классе 432 кубической сингонии нет центра симметрии и направления $\langle 111 \rangle$ полярны, т. е. симметрия не налагает запрета на существование пьезоэлектричества. Но оказывается, что если провести все симметричные преобразования, входящие в класс 432, то все 18 пьезомодулей обращаются в нуль. Поэтому хотя в классе 432 нет центра симметрии, но пьезоэлектричество в нем тоже невозможно. Практически, однако, это не играет никакой роли, потому что веществ, кристаллизующихся в этом классе, почти нет.

Итак, пьезоэлектрическими свойствами не могут обладать кристаллы, принадлежащие к классам, имеющим центр симметрии, а также к классу 432 кубической сингонии. Пьезоэлектрический эффект может наблюдаться у диэлектрических кристаллов, принадлежащих к одному из 20 остальных классов. Влияние симметрии существенно упрощает матрицы пьезоэлектрических модулей: одни из общего числа модулей обращаются в нуль, другие оказываются численно равными друг другу или вдвое большими, иногда с обратным знаком. Только у триклинных кристаллов класса 1 в матрицу входит 18 независимых пьезомодулей.

§ 4. Указательные поверхности пьезоэффекта

Как и другие физические свойства, пьезоэлектрический эффект можно наглядно представить с помощью указательных поверхностей, в которых радиусами-векторами служат различные пьезоэлектрические коэффициенты.

На рис. 4.2 показаны сечения указательных поверхностей продольного пьезоэлектрического эффекта в сульфиде кадмия (класс $6mm$) (а) и титанате бария (класс $4mm$) (б). Длина каждого радиуса-вектора пропорциональна заряду, возникающему в кристалле под действием направленной вдоль этого радиуса-вектора единичной силы на единичную площадку, нормальную к силе. Симметрия этих поверхностей вращения ∞/\overline{m} . Если учесть знаки $+$ и $-$, то видна и плоскость антисимметрии (0001) .

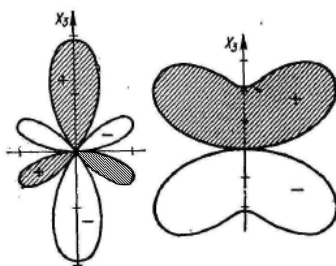


Рис. 4.2. Сечения указательных поверхностей вращения для продольного пьезоэффекта [2]

Симметрия указательной поверхности должна согласовываться с симметрией кристалла.

Например, на стереографической проекции изолиний указательной поверхности продольных пьезоэлектрических модулей d'_{33} в сульфате лития класса 2 (рис. 4.3) видно, что симметрия кристалла является подгруппой симметрии поверхности, отвечающей классу симметрии $mm2$.

Наглядность представления указательных поверхностей на стереографической проекции можно видеть на рис. 4.4, где указа-

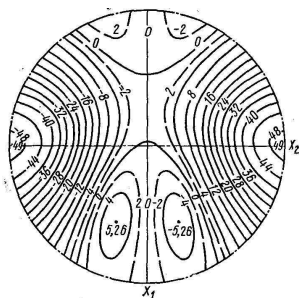


Рис. 4.3. Стереографическая проекция указательной поверхности продольного пьезоэлектрического эффекта в кристалле сульфата лития (симметрия поверхности $mm2$; вдоль плоскости X_1X_3 проходит плоскость антисимметрии, что видно по изменению знаков [2])

тельная поверхность продольных пьезоэлектрических модулей d'_{33} турмалина (класс $3m$) дана в разных ориентировках: на рис. (а) – в центре проекции ось X_3 [001], а на рис. (б) – ось X_2 [210]; на рис. (в) показано сечение этой указательной поверхности вращения плоскостью X_2X_3 .

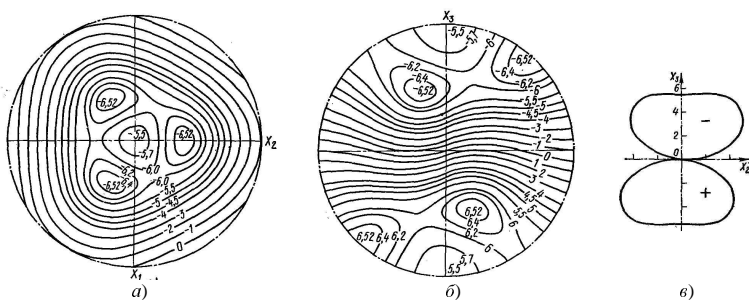


Рис. 4.4. Указательная поверхность продольного пьезоэффекта в кристалле турмалина (числовые значения даны в 10^{-12} Кл/Н) [2]

По сечению легко определить, что группа симметрии этой поверхности $\bar{3}m$. Точечная группа $3m$, к которой относится кристалл

турмалина, является подгруппой $\bar{3}m$ в соответствии с принципом Неймана: точечная группа кристалла должна быть подгруппой группы симметрии свойства. С учетом знаков $+$ и $-$ эта поверхность также обладает плоскостью антисимметрии (0001).

§ 5. Взаимная связь пьезоэлектрических коэффициентов

Электрическая поляризация кристаллов при прямом пьезоэлектрическом эффекте может быть вызвана не только приложенным механическим напряжением t_{ij} согласно (4.4), но и механической деформацией ε_{ij} кристалла:

$$P_i = e_{ijk}\varepsilon_{jk}.$$

Пьезоэлектрический эффект можно характеризовать поляризацией \mathbf{P} или напряженностью \mathbf{E} электрического поля возникших зарядов:

$$E_i = g_{ijk}t_{jk}, \quad E_i = h_{ijk}\varepsilon_{jk}.$$

Пьезоэлектрические коэффициенты e, h, g тоже составляют тензоры третьего ранга. Матрицы коэффициентов g не отличаются от d , а для h и e есть отличия в нескольких классах.

Коэффициенты d, e, h, g взаимосвязаны, их можно выразить друг через друга. Каждым из них удобно пользоваться для характеристики определенных эффектов или приборов.

Например,

- (d) для работы телефонов и громкоговорителей, где используется механическая деформация, возникающая под действием электрического поля, удобен коэффициент d ;
- (g) в микрофонах, гидростатических приемниках, где действует электрическое поле, обусловленное механическим напряжением, применяют коэффициент g ;

- (h) в звукооснимателях или профилографах, где измеряется напряженность электрического поля, возникающего в результате деформации, целесообразнее применять коэффициент h ;
- (e) в излучателях, где воздействием является электрическое поле, а эффектом — механическое напряжение, используют коэффициент e .

Если электризация кристалла при механическом воздействии, т. е. прямой пьезоэлектрический эффект, описывается уравнением (4.4)

$$P_i = d_{ijk} t_{jk},$$

то обратный пьезоэлектрический эффект, т. е. изменение формы кристалла под действием приложенного электрического поля, подчиняется уравнению

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_k.$$

Механическое напряжение и электрическая поляризация в случае прямого пьезоэлектрического эффекта связаны теми же коэффициентами, что и электрическое поле и механическая деформация в случае обратного эффекта. Такие же обратные соотношения существуют и для остальных уравнений, описывающих пьезоэлектрический эффект.

§ 6. Примеры пьезоэлектрических кристаллов

Кварц SiO_2 , естественный и выращенный искусственно, является важнейшим пьезоэлектрическим кристаллом. Пьезокварцевые пластинки используются для стабилизации частот от 1 кГц до 200 МГц, для генерации и приема ультразвука, для резонаторов высокой добротности², для фильтров с высокой избирательностью, для измерения механического давления.

²Добротность колебательной системы — это отношение энергии, запасенной в системе, к средней энергии, теряемой ею за время, равное $1/(2\pi)$ периода колебаний.

По матрице пьезомодулей для класса 32

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

видно, что при любом однородном напряжении компонента поляризации по оси X_3 всегда равна нулю, так как ось X_3 , т. е. ось 3 в классе 32, не полярна. «Электрическими осями» в кварце являются его полярные оси 2. Пьезоэлектрические свойства кварца характеризуются двумя пьезомодулями d_{11} и d_{14} . Пьезомодуль d_{11} определяет продольный пьезоэлектрический эффект; он связывает поле, параллельное полярной оси симметрии 2, например, оси X_1 , с деформацией растяжения-сжатия вдоль того же направления $P_1 = d_{11}t_1$. При этом перпендикулярно полю, вдоль оси X_2 , имеет место равная, но противоположная по знаку деформация: $d_{12} = -d_{11}$; кроме того, поле, параллельное оси X_2 , вызывает сдвиг в плоскости X_1X_2 : $d_{26} = -2d_{11}$.

Пьезомодуль d_{14} описывает связь между полем, перпендикулярным главной оси симметрии 3, но образующим произвольные углы с остальными осями, и деформацией сдвига в плоскости, нормальной к направлению поля.

Таким образом, уравнения прямого пьезоэлектрического эффекта для кварца имеют вид

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{11}t_1 - d_{11}t_2 + d_{14}t_4; \\ P_2 &= -d_{14}t_5 - 2d_{11}t_6; \\ P_3 &= 0; \end{aligned}$$

а уравнения обратного пьезоэлектрического эффекта для кварца –

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= d_{11}E_1; \\ \varepsilon_2 &= -d_{11}E_1; \\ \varepsilon_3 &= 0; \\ \varepsilon_4 &= d_{14}E_1; \\ \varepsilon_5 &= -d_{14}E_2; \\ \varepsilon_6 &= -2d_{11}E_2. \end{aligned}$$

Кварц – кристалл твердый (твердость 7 по Моосу, твердость напильника), нерастворимый в воде, стойкий по отношению ко многим кислотам, имеет малый коэффициент теплового расширения ($\alpha_1 = 14 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_3 = 9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Одно из самых ценных свойств кварца — это термостабильность, т. е. независимость пьезоэлектрических и упругих характеристик от температуры в очень широком интервале: от самых низких температур и вплоть до $+573^\circ C$, где происходит полиморфный переход α -кварца из класса 32 в высокотемпературную β -модификацию с симметрией 622.

В структуре кварца спиральные группы тетраэдров ориентированы по оси симметрии 3. Каждый из ионов кислорода одновременно связан с двумя ионами кремния, так что на один ион кремния приходится по два иона кислорода в соответствии с химической формулой SiO_2 . Положительные ионы кремния чередуются с отрицательными ионами кислорода (рис. 4.5). Если приложить внешнее давление вдоль плоскости (0001) параллельно или перпендикулярно электрической оси X_1 , то ионы смещаются так, что образуются электрические диполи и с обеих сторон электрической оси на поверхностях, нормальных к ней, появляются разноименные заряды. Изменение знака усилия вызывает перемену знака зарядов.

В противоположность этому усилия, приложенные в кварце вдоль оси 3, не создают электрических диполей из-за симметрии структуры.

Сегнетова соль (рис. 4.6) — один из самых распространенных пьезоэлектрических кристаллов — принадлежит к классу 222. Ни одна из осей 2 в сегнетовой соли не полярна, поэтому нормальные напряжения вдоль осей X_1 , X_2 , X_3 не вызовут пьезоэффекта, все коэффициенты $L_{эф}$, $T_{эф}$ и T_s равны нулю. Но если приложить к кристаллу одно из сдвиговых напряжений, то две из осей симметрии 2 исчезают, а оставшаяся ось 2 становится единственной и полярной, вдоль нее и возникает электрическая поляризация P .

У сегнетовой соли очень высоки значения пьезоэлектрических модулей, поэтому из нее изготавливают высокочувствительные при-

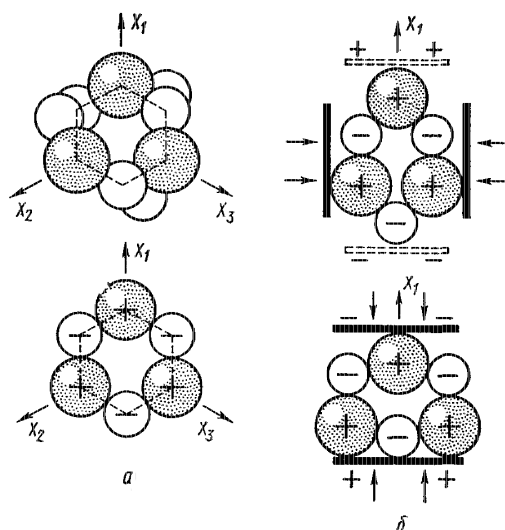


Рис. 4.5. Схема структуры кварца в направлении оси 3 *а* и схема возникновения пьезоэлектрического эффекта при деформациях, параллельной или перпендикулярной полярной оси 2 *б* [2]

емники звукового давления и звукосниматели. Однако кристаллы сегнетовой соли отличаются малой механической прочностью, резкой анизотропией тепловых и упругих коэффициентов, гигроскопичностью, сильной и неравномерной температурной зависимостью электрических параметров; кроме того, применять их можно практически лишь до 40°C , так как выше этой температуры сегнетова соль обезживается, а при 55°C плавится в своей кристаллизационной воде. Кристаллы сегнетовой соли массой до десятков килограммов выращиваются из водных растворов.

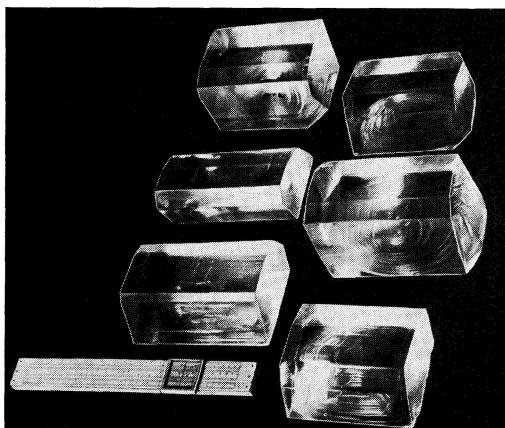


Рис. 4.6. Кристаллы сегнетовой соли, выращенные из водных растворов [2]

§ 7. Пьезоэлектрические текстуры

Согласно принципу Неймана пьезоэлектрический эффект может иметь место в любой анизотропной среде, где нет центра инверсии. Как показал А. В. Шубников, такая среда не обязательно должна быть монокристаллом. Пьезоэлектрические свойства проявляются в однородных, нецентросимметричных, анизотропных средах, симметрия которых описывается предельными группами Кюри ∞ , ∞mm и $\infty 2$; матрицы пьезомодулей для них можно рассчитать по тем же правилам, что и для точечных кристаллографических классов симметрии (см. табл. 4.2); при этом ось X_3 кристаллофизической системы координат совмещается с осью симметрии бесконечного порядка в среде.

Пьезоэффект принципиально возможен еще в средах с симметрией ∞/∞ , но расчет показывает, что для этого случая тензор пьезомодулей состоит только из нулевых компонент. Анизотропные среды осуществляются практически в виде пьезоэлектрических текстур, т. е. поликристаллических агрегатов, в которых мел-

Таблица 4.2. Матрицы пьезоэлектрических модулей текстур

Симметрия	Пьезомодули
∞	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
∞mm	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\infty 2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

кие кристаллики имеют одинаковую ориентацию. В технике в качестве таких текстур наиболее широко применяются пьезокерамики из титаната бария и изоморфных ему сегнетоэлектрических кристаллов ZrTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_3$ и т. п. Благодаря совершенному изоморфизму этих веществ удается синтезировать кристаллы с различными соотношениями концентраций двух или трех компонент, чем достигается оптимальное сочетание свойств. Однородная ориентация электрических осей кристалликов создается путем поляризации керамики при выдержке в сильном электрическом поле; при надлежащем подборе технологического режима возникающие пьезоэлектрические свойства сохраняются в керамике и после снятия поля. Поляризованная керамика принадлежит к группе симметрии ∞mm .

Даже и в наилучших пьезокерамиках все же наблюдается некоторый разброс направлений полярных осей отдельных монокристаллов, поэтому средние значения пьезомодулей у керамики могут оказаться меньше, чем у составляющих ее монокристаллов. Неоспоримыми преимуществами пьезокерамики по сравнению с монокристаллами являются ее технологичность и дешевизна. Изготовление пьезокерамики несравненно проще, чем выращивание монокристаллов. Кроме того, из керамики удастся изготавливать изделия любой формы — линзы, цилиндры и т. п., которые чрезвычайно сложно готовить из монокристаллов. Пьезокерамики стойки к действию влаги, к механическим нагрузкам и атмосферным воздействиям.

§ 8. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов

Сегнетоэлектрические кристаллы — это такие пьезоэлектрики, которые в некотором интервале температур электризуются самопроизвольно (спонтанно), без наложения внешнего поля, а направление вектора спонтанной поляризации \mathbf{P} в них можно изменить внешним электрическим полем \mathbf{E} .

Все диэлектрические кристаллы независимо от того, к какому из 32 классов симметрии они принадлежат, поляризуются в электрическом поле, причем поляризация и напряженность внешнего электрического поля связаны соотношением

$$P_i = \varepsilon_{ij} E_j,$$

где ε — диэлектрическая восприимчивость.

Среди них только кристаллы, относящиеся к одному из 20 пьезоэлектрических классов, обладают пьезоэлектрическим эффектом:

$$P_i = d_{ijk} t_{jk}.$$

В число этих двадцати классов входят 10 пьезоэлектрических классов. Принадлежащие к ним кристаллы обладают спонтанной поляризацией, которая обнаруживается при изменении температуры и описывается уравнением

$$P_i = \gamma_i \Delta T. \quad (4.4)$$

Среди пьезоэлектриков выделяется особая группа сегнетоэлектриков, или «мягких пьезоэлектриков», с обратимой поляризацией и нелинейной зависимостью поляризации от напряженности внешнего электрического поля. По аналогии с ферромагнетиками сегнетоэлектрики называют также ферроэлектриками.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков нелинейно зависит от напряженности внешнего электрического поля и может достигать очень высоких значений, до 10^{-3} – 10 Кл/м². Для того чтобы получить такие же значения поляризации в обычных диэлектриках, например, в щелочногалоидных кристаллах, надо было

бы приложить внешнее поле напряженностью $E \approx 10^5$ кВ/см, что вообще невозможно, ибо это намного превосходит величину электрического поля, разрушающего кристалл (электрического пробоя).

Микроскопической причиной сегнетоэлектричества является наличие внутри вещества атомных (или молекулярных) диполей. Эти диполи ориентируются внешним электрическим полем и остаются ориентированными после снятия поля; переключение направления поля на противоположное приводит к обратной ориентации диполей. Принципиальное отличие сегнетоэлектричества от ферромагнетизма состоит в том, что свободные электрические заряды могут экранировать электрические поля, создаваемые электрическими диполями, а это затрудняет прямое наблюдение статической поляризации.

Поляризацию обычно измеряют по так называемой петле гистерезиса. Образец помещают между пластинами конденсатора, на которые подается переменное напряжение E . На экране осциллографа регистрируется кривая зависимости заряда, возникающего на пластинах, а тем самым и электрической поляризации (поскольку заряд, отнесенный к единице площади поверхности пластин, является мерой вектора электрической поляризации \mathbf{P}), от напряжения (поля) \mathbf{E} . Петля гистерезиса, представленная на рис. 4.7, характеризуется двумя величинами: остаточной поляризацией P_r (любого знака), имеющейся даже при нулевом поле E , и коэрцитивным полем E_c , при котором вектор поляризации изменяет направление на обратное. Площадь петли гистерезиса равна работе электрических сил, затрачиваемой в пределах одного цикла перехода сегнетоэлектрика между двумя эквивалентными состояниями поляризации противоположного знака.

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика резко зависит от температуры. Она обращается в нуль при температуре Кюри, при которой происходит фазовый переход сегнетоэлектрика из полярной сегнетоэлектрической фазы в неполярную параэлектрическую. В параэлектрической фазе в кристалле существует только индуцированная поляризация.

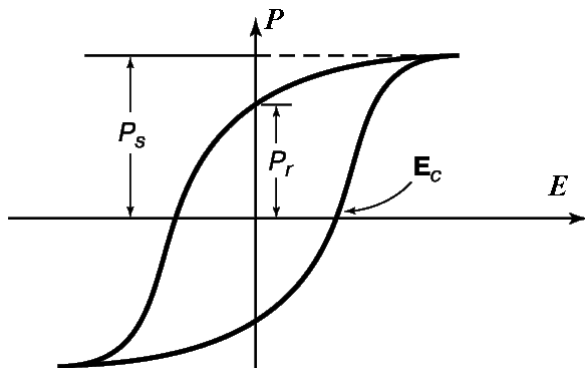


Рис. 4.7. Петля гистерезиса для сегнетоэлектрика, демонстрирующая характерную связь между вектором поляризации \mathbf{P} и электрическим полем \mathbf{E} ; E_c – коэрцитивное поле, при котором вектор поляризации меняет направление на обратное

Диэлектрическая проницаемость у сегнетоэлектриков имеет очень большие значения и тоже зависит и от напряженности поля, и от температуры. При температуре Кюри T_K диэлектрическая проницаемость, связанная с направлением спонтанной поляризации, проходит через резкий максимум. Кроме того, наблюдается существенная частотная зависимость диэлектрической проницаемости, особенно при высоких частотах внешнего поля.

В отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрический кристалл разбивается на *домены* – области, внутри каждой из которых векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В свою очередь, домены взаимно ориентированы так, что в целом кристалл оказывается неполяризованным.

Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на расстояниях порядка межатомных, т. е. являются силами ближнего действия. Поэтому стенки между сегнетоэлектрическими доменами тонкие, порядка

нескольких межатомных расстояний, в отличие от стенок ферромагнитных доменов, которые могут достигать до сотен межатомных расстояний из-за наличия в ферромагнетиках дальнедействующих сил диполь-дипольного взаимодействия.

Существование доменов объясняется стремлением кристалла к минимуму свободной энергии. Допустим, что идеальный изолированный сегнетоэлектрический кристалл, находящийся в вакууме, поляризован однородно, так что векторы поляризации \mathbf{P}_r каждой единицы объема кристалла направлены одинаково. На внешней поверхности кристалла появляются поверхностные заряды, которые, в свою очередь, должны создать внешнее деполяризующее поле. Энергия этого поля пропорциональна объему кристалла. Деполяризующее поле стремится разрушить однородную поляризацию, в результате чего кристалл разбивается на домены, т. е. области, в которых векторы поляризации антипараллельны. Это состояние энергетически выгоднее, потому что при этом уменьшается деполяризующее поле. Однако процесс разделения на домены не будет продолжаться бесконечно, потому что растут затраты энергии на образование доменных стенок. Стабильная конфигурация доменов устанавливается при достижении энергетического баланса между процессами образования доменных стенок и деполяризующего поля. Линейные размеры доменов обычно порядка 10^{-4} см, но могут достигать и до 0.1 см.

В отсутствие внешнего поля векторы спонтанной поляризации в разных доменах ориентированы по различным кристаллографическим направлениям, предопределяемым симметрией кристалла.

Ось, вдоль которой направлен вектор спонтанной поляризации, называется *сегнетоэлектрической осью*. Конечно, это направление может быть только одним из полярных направлений кристалла. У однодоменных или одноосных сегнетоэлектриков есть лишь одно направление сегнетоэлектрической оси: например, у триглицинсульфата (ТГС), принадлежащего к классу 2, единственной сегнетоэлектрической осью является ось 2.

В однодоменных сегнетоэлектриках могут существовать только домены с антипараллельным расположением векторов спон-

танной поляризации, так называемые 180-градусные домены.

У многоосных сегнетоэлектриков поляризация может возникать с равной вероятностью по нескольким эквивалентным кристаллографическим направлениям; примером может служить титанат бария, у которого роль сегнетоэлектрических осей играют три оси четвертого порядка.

Симметрия доменной структуры сегнетоэлектриков определяется принципом Кюри. При фазовом переходе в точке Кюри, когда кристалл переходит из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую, меняется его симметрия.

Разбитый на домены кристалл в целом имеет макроскопическую симметрию, такую же, какую он имел в параэлектрической фазе.

Рассмотрим эти закономерности на примере двух широко распространенных сегнетоэлектриков.

Сегнетова соль имеет верхнюю и нижнюю температуры Кюри: $+24^{\circ}\text{C}$ и -18°C . Этот кристалл в параэлектрической фазе принадлежит к классу 222, в сегнетоэлектрической – к классу 2. Конфигурация доменов такова, что в целом кристалл имеет симметрию параэлектрической фазы, т. е. 222, хотя каждый домен имеет симметрию 2; все домены 180-градусные. Конфигурации доменов сегнетовой соли показаны на рис. 4.8.

Титанат бария BaTiO_3 — представитель сегнетоэлектриков, имеющих в параэлектрической, высокотемпературной, фазе структуру типа перовскита. При 120°C титанат бария переходит в сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу с симметрией $4mm$. Полярное направление в тетрагональной фазе параллельно одной из осей 4-го порядка исходного кристалла. Этот фазовый переход легко описать на основании принципа Кюри: на симметрию кристалла $m\bar{3}m$ накладывается электрическое поле \mathbf{E} с симметрией ∞m в направлении оси 4. Результирующая симметрия будет $4mm$.

Фазовый переход типа смещения в BaTiO_3 заключается в очень малом смещении ионов Ti (0.006 нм) и O (0.009 нм), но при этом малом смещении возникает электрический диполь, т.е. спонтанная поляризация в направлении одной из осей 4 кубической фазы.

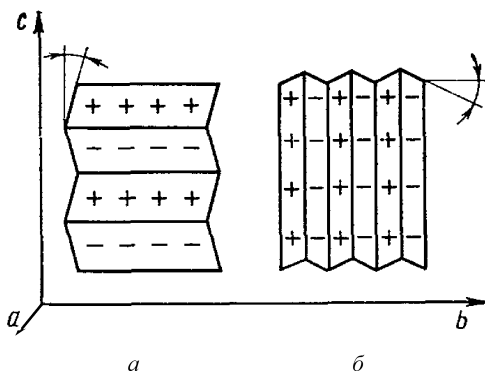


Рис. 4.8. Два типа конфигурации доменов в кристалле сегнетовой соли: *a* – домены со стенками, параллельными осям *a* и *b*; *б* – домены со стенками, параллельными осям *c* и *a*. Стрелками обозначен спонтанный сдвиг доменов [2]

Поскольку этих осей в кубической ячейке было три, в сегнетоэлектрическом BaTiO_3 может быть шесть направлений спонтанной поляризации – параллельные и антипараллельные, т.е. могут быть и 180-градусные, и 90-градусные домены (рис. 4.9). Конфигурация их такова, что в целом, с учетом доменов, кристалл отвечает симметрии класса $m\bar{3}m$, т. е. параэлектрической фазе. Изменения симметрии при всех фазовых переходах тоже подчиняются принципу Кюри. При каждом фазовом переходе диэлектрическая проницаемость меняется скачком (рис. 4.10).

Доменные стенки (рис. 4.11) можно увидеть с помощью электронного микроскопа, методом напыленных порошков или по фигурам травления, а также в поляризованном свете по двулучепреломлению.

Все сегнетоэлектрики в сегнетоэлектрической фазе обладают пьезоэлектрическими свойствами: переходя в параэлектрическую фазу, кристалл сохраняет пьезоэлектрические свойства или теря-

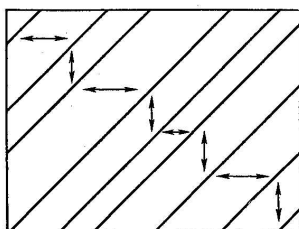


Рис. 4.9. Схема доменной структуры титаната бария в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе. Стрелками указаны направления поляризации [2]

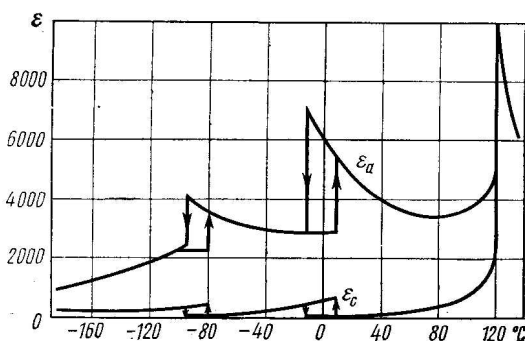


Рис. 4.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария, измеренной в направлении осей a (ϵ_a) и c (ϵ_c) в тетрагональной фазе. Противоположно направленными стрелками отмечены измерения ϵ при нагревании и охлаждении; ясно виден диэлектрический гистерезис [2]

ет их в зависимости от его симметрии в параэлектрической фазе. Так, титанат бария, переходя при 120°C в параэлектрическую фазу с симметрией $m\bar{3}m$, перестает быть пьезоэлектриком, а сегнетова соль, испытывая переход из сегнетоэлектрической фазы, ромбической класса 222, в параэлектрическую моноклинную класса 2, остается пьезоэлектриком.

Величина пьезоэффекта в сегнетоэлектриках очень велика, на

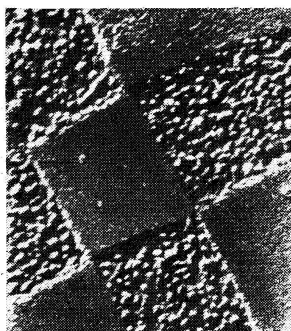


Рис. 4.11. Поверхность монокристалла титаната бария с доменными стенками. Увеличение $300\times$ [2]

порядок (и более) выше, чем в кварце, поэтому сегнетоэлектрические кристаллы широко используются в пьезоэлектрических устройствах.

При фазовом переходе I рода величина спонтанной поляризации сегнетоэлектрического кристалла меняется скачком, поэтому и пьезомодуль, связывающий механическое напряжение с электрической поляризацией, возрастает скачком.

Глава 5

Физические свойства кристаллов, описываемые тензором четвертого ранга

§ 1. Упругие свойства кристаллов. Закон Гука

Основным законом теории упругости твердых тел в области малых деформаций является закон Гука: *деформация, возникающая в теле под действием силы, пропорциональна этой силе*. Линейная связь между напряжением σ и деформацией ε для твердых тел существует лишь в области малых деформаций ($\varepsilon \ll 1$). Если прекращается действие силы, упругие деформации и напряжения исчезают, форма тела полностью восстанавливается.

Закон Гука был установлен на опыте, но для простых ионных структур он может быть также выведен из теории решетки М. Борна в предположении, что силы взаимодействия частиц в кристалле являются центральными.

Для изотропных тел закон Гука выражается формулой

$$\varepsilon = s\sigma \text{ или } \sigma = c\varepsilon.$$

Здесь σ — напряжение; ε — деформация; величины c и s характеризуют упругие свойства твердого тела; c — *жесткость*, или константа упругости, s — *податливость*, или *упругий модуль*. Величины c и s называют также упругими постоянными.

Для выяснения физического смысла величин c и s подыскиваем одинаковым напряжением σ на два твердых тела, различных по своим упругим свойствам. При $\sigma = \text{const}$ имеем

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{s_1}{s_2},$$

т. е. тело деформируется тем меньше, чем больше его s или чем меньше его s . Итак, чем больше s , тем жестче кристалл, а чем больше s , тем кристалл податливее, т. е. тем легче поддается механической деформации.

В анизотропных телах напряжение характеризуется тензором σ_{kl} , деформация — тензором ε_{ij} . Каждая компонента тензора ε_{ij} связана с каждой компонентой тензора σ_{kl} соотношением (законом Гука)

$$\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl} \quad \text{или} \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl}. \quad (5.1)$$

В каждое из девяти таких уравнений входит по девять коэффициентов s_{ijkl} , образующих тензор четвертого ранга, который состоит из 81 компоненты. Коэффициенты c_{ijkl} также образуют тензор четвертого ранга.

Докажем, что s_{ijkl} и c_{ijkl} образуют тензоры четвертого ранга, т.е. их компоненты преобразуются по правилу

$$T'_{ijkl} = C_{im}C_{jn}C_{ko}C_{lp}T_{mnop}.$$

Имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{ij} &= C_{ik}C_{jl}\varepsilon_{kl}, \\ \varepsilon_{kl} &= s_{klmn}\sigma_{mn}, \\ \sigma_{mn} &= C_{om}C_{pn}\sigma'_{op}. \end{aligned}$$

Эти три уравнения связаны следующим образом:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &\rightarrow \varepsilon \rightarrow \sigma \rightarrow \sigma'; \\ \varepsilon'_{ij} &= C_{ik}C_{jl}s_{klmn}C_{om}C_{pn}\sigma'_{op}; \\ \varepsilon'_{ij} &= s'_{ijop}\sigma'_{op}, \end{aligned}$$

поэтому, сравнивая коэффициенты, находим

$$s'_{ijop} = C_{ik}C_{jl}C_{om}C_{pn}s_{klmn}.$$

Заменяя индексы суммирования ($o \rightarrow k, p \rightarrow l, k \rightarrow m, l \rightarrow n, m \rightarrow o, n \rightarrow p$), получим

$$s'_{ijkl} = C_{im}C_{jn}C_{ko}C_{lp}s_{mnop},$$

а это есть закон преобразования тензора четвертого ранга.

Уравнения (5.1) означают, что деформация кристалла зависит не только от направления, но и вида приложенного напряжения. Так, например, одноосное растягивающее напряжение, которое в изотропном теле вызвало бы только растяжение вдоль той же оси (и поперечное сокращение), в кристалле может вызвать растяжения, сжатия и сдвиги в любых направлениях в зависимости от симметрии этого кристалла.

В силу симметричности тензоров ε_{ij} и σ_{kl} ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ и $\sigma_{kl} = \sigma_{lk}$) для тензоров упругих постоянных s_{ijkl} и c_{ijkl} справедливы следующие равенства:

$$\begin{aligned} s_{ijkl} &= s_{jikl} = s_{ijlk}, \\ c_{ijkl} &= c_{jikl} = c_{ijlk}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

благодаря чему число независимых компонент этих тензоров сокращается до 36.

Из термодинамических соображений следует (см. ниже), что если деформирующие силы консервативны, то коэффициенты s_{ijkl} и c_{ijkl} симметричны также и относительно перестановки пар индексов, т. е.

$$s_{ijkl} = s_{klij} \text{ и } c_{ijkl} = c_{klij}, \quad (5.3)$$

Опираясь на физический смысл упругих модулей s_{ijkl} , получим еще один вывод. Приложим к кристаллу различные простые напряжения. Если бы было приложено сдвиговое напряжение σ_{12} , то, учитывая, что в отсутствие объемных моментов напряжение σ_{12} не может быть приложено без σ_{21} , получим

$$\varepsilon_{11} = s_{1112}\sigma_{12} + s_{1121}\sigma_{21} = (s_{1112} + s_{1121})\sigma_{12}.$$

Коэффициенты s_{1112} и s_{1121} всегда появляются вместе. Если не принимать во внимание объемные моменты, то невозможно представить себе эксперимент, при котором можно было бы отделить s_{1112} от s_{1121} , или в более общем случае $s_{ijkl} = s_{ijlk}$.

Поэтому, чтобы избежать появления произвольных постоянных, считают равными две компоненты: $s_{ijkl} = s_{ijlk}$. Вместе с тем,

если бы было приложено одноосное растягивающее напряжение параллельно X_3 (σ_{33}), то компоненты деформации задавались бы в виде

$$\varepsilon_{11} = s_{1133}\sigma_{33},$$

$$\varepsilon_{22} = s_{2233}\sigma_{33} \text{ и т.д.,}$$

$$\varepsilon_{12} = s_{1233}\sigma_{33} \text{ и}$$

$$\varepsilon_{21} = s_{2133}\sigma_{33}.$$

Но из определения тензора деформации следует $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$, поэтому $s_{1233} = s_{2133}$ и в общем виде $s_{ijkl} = s_{jikl}$.

Из-за условий (5.2) и (5.3) число независимых компонент тензоров s_{ijkl} и c_{ijkl} сокращается до 21. В дальнейшем покажем, что вследствие симметрии кристаллов матрицы этих тензоров еще значительно упрощаются и число независимых компонент в тензоре упругих свойств кристалла тем меньше, чем выше симметрия кристалла. Ввиду симметричности индексов s_{ijkl} и c_{ijkl} представим уравнения (5.1) в матричной записи:

$$\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j \text{ и } \sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j. \quad (5.4)$$

В силу условий (5.2) и (5.3) при этом оказывается, что, например, все индексы 1223, 2123, 1232, 2312 можно обозначить как 46; из-за этого для тензоров четвертого ранга приходится вводить дополнительное правило:

$$\begin{cases} s_{mn} = s_{ijkl}, & \text{если } m \text{ и } n \text{ равны } 1, 2, 3; \\ s_{mn} = 2s_{ijkl}, & \text{если } m \text{ или } n \text{ равны } 4, 5, 6; \\ s_{mn} = 4s_{ijkl}, & \text{если и } m \text{ и } n \text{ равны } 4, 5, 6. \end{cases}$$

Множители 2 и 4 вводятся в определение s_{ij} потому, что таким путем удастся избежать появления этих множителей в уравнении $\varepsilon_i = s_{ij}\sigma_j$ и его можно записать в компактной форме.

Таким образом, s_{ijkl} можно записать в виде матрицы s_{mn} :

	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	σ_5	σ_6
ε_1	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}	s_{15}	s_{16}
ε_2	s_{21}	s_{22}	s_{23}	s_{24}	s_{25}	s_{26}
ε_3	s_{31}	s_{32}	s_{33}	s_{34}	s_{35}	s_{36}
ε_4	s_{41}	s_{42}	s_{43}	s_{44}	s_{45}	s_{46}
ε_5	s_{51}	s_{52}	s_{53}	s_{54}	s_{55}	s_{56}
ε_6	s_{61}	s_{62}	s_{63}	s_{64}	s_{65}	s_{66}

Матрица s_{mn} и аналогичная ей для c_{mn} с двухиндексными обозначениями¹ не являются тензорами второго ранга и вообще тензорами. Их компоненты не преобразуются как компоненты тензора. Чтобы преобразовать их как компоненты тензора, надо вернуться к четырехиндексным обозначениям.

§ 2. Физический смысл компонент тензора упругих постоянных

Каждая из компонент тензора s_{mn} характеризует связь между определенными компонентами напряжений и деформаций (рис. 5.1); s_{11}, s_{22}, s_{33} связывают нормальные (растягивающие или сжимающие) напряжения с параллельными им деформациями продольного удлинения (растяжения-сжатия). Эти коэффициенты всегда больше нуля.

Компоненты $s_{12}, s_{13}, s_{23}, s_{21}, s_{31}, s_{32}$ характеризуют связь между нормальным напряжением и деформацией поперечного сжатия (или растяжения). Эти компоненты обычно меньше нуля.

Компоненты s_{44}, s_{55}, s_{66} связывают напряжения сдвига (касательные) с деформацией сдвига, параллельного приложенному напряжению.

Компоненты $s_{24}, s_{34}, s_{35}, s_{15}, s_{16}, s_{26}, s_{51}, s_{61}, s_{62}, s_{42}, s_{43}, s_{53}$ связывают нормальные напряжения с деформациями сдвига в плоскости, параллельной напряжению, или, наоборот, деформацию растяжения-сжатия с параллельным оси касательным напряжением.

Компоненты $s_{14}, s_{25}, s_{36}, s_{41}, s_{52}, s_{63}$ связывают нормальные на-

¹Для c_{ijkl} множители 2 и 4 вводить не нужно.

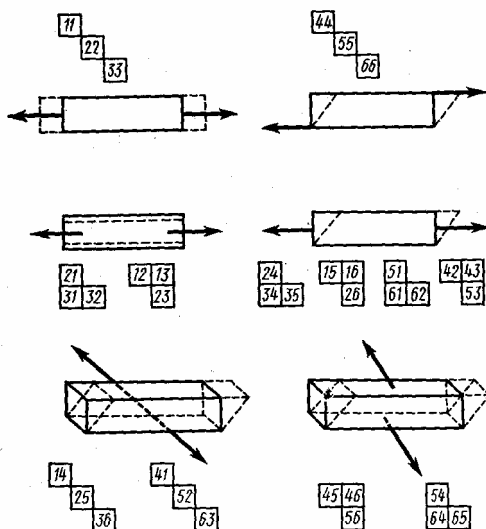


Рис. 5.1. К объяснению физического смысла компонент тензора упругого модуля. Стрелками показаны направления приложенного напряжения, пунктиром — вызванные им деформации; в квадратах указаны матричные индексы компонент [2]

пряжения с деформациями сдвига, параллельного напряжению, или, наоборот, сдвиговые напряжения с деформацией сжатия-растяжения параллельно оси сдвига.

Компоненты s_{45} , s_{46} , s_{56} , s_{54} , s_{64} , s_{65} связывают напряжения сдвига с деформациями сдвига в перпендикулярном направлении.

При изменении правил кристаллографических установок меняется и смысл компонент.

§ 3. Влияние симметрии кристаллов на тензоры упругих постоянных

Зависимость упругих свойств кристалла от его симметрии можно исследовать методом, использованным при исследовании свойств,

описываемых тензорами второго и третьего рангов.

Зададим действующее на кристалл напряжение и найдем полученную деформацию. Проведем затем симметричное преобразование, свойственное данному кристаллу. Никакое преобразование симметрии не может изменить свойств кристалла. Поэтому после преобразования заданному напряжению σ должна соответствовать та же деформация ε , т. е. коэффициент, характеризующий связь ε и σ , не должен измениться.

Последовательное применение операций симметрии позволяет найти таким путем матрицу упругих коэффициентов, соответствующую данному классу симметрии.

Заметим, что никакие операции симметрии не могут обратить в нуль все компоненты тензора упругости s_{ijkl} или c_{ijkl} (поскольку тензоры σ_{ij} и ε_{ij} центросимметричны), т. е. упругость — свойство, присущее кристаллам всех 32 классов. Оказывается, что 21 независимая константа в тензоре упругости имеется только в классе 1 триклинной сингонии. Для всех остальных классов часть коэффициентов обращается в нуль. Число независимых переменных в матрице тензора упругих постоянных тем меньше, чем выше симметрия кристалла. По симметрии упругих свойств кристаллы делятся на 10 классов.

Для изотропного тела константы c и s являются обратными величинами, т. е. $c = 1/s$, но для анизотропного тела обратными являются тензоры c_{ijkl} и s_{ijkl} , а не их отдельные соответствующие компоненты. В связи с этим для кубической сингонии можно найти связь между упругими постоянными

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \\ c_{12} &= -\frac{s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}, \\ c_{44} &= 1/s_{44} \end{aligned} \tag{5.5}$$

и обратно:

$$\begin{aligned} s_{11} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \\ s_{12} &= -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Для остальных сингоний формулы преобразования еще сложнее.

Для кубической сингонии удобно пользоваться не самими коэффициентами, а несколькими их сочетаниями, имеющими простой физический смысл:

- $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$ — мера сопротивления деформации, вызванной гидростатическим давлением (ее называют объемной упругостью или сопротивлением сжатию);
- $C' = (c_{11} - c_{12})/2$ — мера сопротивления деформации, вызванной напряжением, приложенным в плоскости $\{110\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$ (для ОЦК-решеток эта величина равна нулю);
- $C = c_{44}$ — мера сопротивления деформации, вызванной напряжением, приложенным в плоскости $\{100\}$ в направлении $\langle 100 \rangle$.

Соотношения (5.5) и (5.6) часто выражают в виде

$$\begin{aligned} s_{11} + 2s_{12} &= \frac{1}{(c_{11} + 2c_{12})}, \\ s_{11} - s_{12} &= \frac{1}{c_{11} - c_{12}}, \\ c_{44} &= 1/s_{44}. \end{aligned}$$

Отношение $A = C/C'$ называют *фактором анизотропии*. В изотропном теле $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$, т. е. $A = 1$.

Анизотропию упругих свойств монокристаллов можно изобразить с помощью указательных поверхностей (см. рис. 5.2).



Рис. 5.2. Модель верхней половины указательной поверхности модуля упругости кристалла кремния. Нижняя половина модели зеркально симметрична [2]

§ 4. Постоянные упругости изотропных тел

Матрица упругих модулей изотропного тела имеет вид

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}.$$

Упругие свойства изотропных тел полностью описываются двумя независимыми коэффициентами: c_{11} и c_{12} или s_{11} и s_{12} ; третий коэффициент c_{44} (s_{44}) не является независимым, потому что $c_{44} = (c_{11} - c_{12})/2$ и соответственно $s_{44} = (s_{11} - s_{12})/2$. Первые 9 членов матрицы не равны нулю; это означает, что если растягивать изотропное тело вдоль одной из осей кристаллофизической системы координат, то возникает и поперечное сжатие по двум другим осям.

При этом коэффициент c_{12} , определяющий упругость изотропного тела по этим осям, одинаков.

Коэффициенты s_{mn} (или c_{mn}) записывают в виде соотношений

$$s_{11} = \frac{1}{E}, -\frac{s_{12}}{s_{11}} = \nu, \frac{1}{s_{44}} = G,$$

где E — модуль Юнга, G — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона.

§ 5. Энергия деформирования кристалла

Условие (5.3) $s_{ijkl} = s_{klij}$ можно доказать на основе термодинамических соображений. Рассмотрим упругую деформацию кристалла единичного объема при условии, что процесс деформирования является обратимым и изотермическим, т.е. нет рассеяния энергии. Из первого начала термодинамики

$$dQ = dU + dA = TdS$$

для изотермического процесса следует соотношение

$$dU = TdS - dA,$$

где dU — изменение внутренней энергии, dS — изменение энтропии, T — термодинамическая температура, dA — элементарная произведенная работа. Изменение свободной энергии

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - dA.$$

Для случая деформации $\varepsilon_m = s_{mn}\sigma_n$ для механического напряжения σ_m имеем

$$dA = -\sigma_m d\varepsilon_m$$

и

$$dF = -SdT + \sigma_m d\varepsilon_m.$$

При обратимом изотермическом процессе $dT = 0$ и, следовательно,

$$\sigma_m = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_m}. \quad (5.7)$$

Таким образом, для обратимых изотермических процессов компоненты тензора напряжений являются производными от свободной энергии по компонентам тензора деформаций.

Если выполняется закон Гука (5.4), то

$$c_{mn} = \frac{\partial \sigma_m}{\partial \varepsilon_n} \text{ и } c_{nm} = \frac{\partial \sigma_n}{\partial \varepsilon_m}.$$

Продифференцируем (5.7) по ε :

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial \varepsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = c_{mn}. \quad (5.8)$$

Поскольку F есть функция состояния тела, определяемого только компонентами деформации, результат дифференцирования здесь не должен зависеть от порядка дифференцирования, т.е.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_n \partial \varepsilon_m}$$

и, следовательно,

$$c_{mn} = c_{nm}.$$

Что и требовалось доказать.

Из термодинамических условий следуют еще дополнительные соотношения между компонентами тензоров упругих коэффициентов.

Найдем работу упругого деформирования, или *энергию упругой деформации на единицу объема кристалла*. С учетом закона Гука

$$dA = \sigma_n d\varepsilon_n = c_{mn} \varepsilon_m d\varepsilon_n,$$

что после интегрирования дает

$$A = \frac{1}{2} c_{mn} \varepsilon_m \varepsilon_n.$$

Поскольку для недеформированного кристалла, находящегося в состоянии устойчивого равновесия, $A = 0$, то для любых действительных значений ε в деформированном кристалле величина

A всегда должна быть существенно положительной, иначе кристалл окажется термодинамически неустойчивым.

Из-за этого появляются дополнительные ограничения для коэффициентов c_{mn} и s_{mn} :

- 1) все диагональные элементы матрицы c_{mn} (или s_{mn}) всегда должны быть положительны;

- 2) для тригональных кристаллов

$$\begin{aligned} c_{11} > |c_{12}|, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, \\ (c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2; \end{aligned}$$

- 3) для гексагональных кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, \quad c_{44} > 0;$$

- 4) для тетрагональных кристаллов условия те же, что для гексагональных, и, кроме того,

$$c_{66} > 0;$$

- 5) для кубических кристаллов

$$c_{11} > |c_{12}|, \quad (c_{11} + 2c_{12})c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0;$$

- 6) для изотропных сред

$$\begin{aligned} c_{11} > |c_{12}|, \\ c_{11} + 2c_{12} > 0. \end{aligned}$$

Дополнительные соотношения упругих коэффициентов могут быть получены из теории решетки Борна для кристаллов, в которых силы взаимодействия частиц являются центральными, а

сами частицы можно считать сферически симметричными и расположенными в центрах симметрии структуры. Эти соотношения Коши таковы:

$$c_{44} = c_{23}, c_{55} = c_{31}, c_{66} = c_{12}, c_{56} = c_{14}, c_{64} = c_{25}, c_{45} = c_{36}.$$

Для кубических кристаллов 6 соотношений Коши сводятся к одному: $c_{44} = c_{12}$. Соотношения Коши хорошо удовлетворяются для многих (*но не для всех!*) ионных кристаллов, причем тем лучше, чем меньше доля металлической или ковалентной связи в структуре кристалла. Обратно, по степени выполнения условий Коши можно судить о том, насколько силы связи в структуре центросимметричны. Так, например, в табл. 5.1 показано, что в ряду ионных кристаллов с одинаковой структурой типа NaCl условия Коши хорошо выполняются для щелочно-галогидных кристаллов и не выполняются для AgCl, у которого структура та же, но есть существенная доля ковалентной связи.

Для металлов и ковалентных кристаллов соотношения Коши не выполняются.

Таблица 5.1. Выполнение условий Коши для ионных кубических кристаллов (c_{ij} в 10^{11} Па)

Вещество	c_{12}	c_{44}
NaCl	0.127	0.128
KCl	0.060	0.063
KI	0.043	0.042
LiF	0.54	0.53
AgCl	0.36	0.062

§ 6. Об упругих волнах в кристаллах

В отличие от электромагнитных (световых) волн, которые всегда поперечны, *упругие*, т. е. звуковые и ультразвуковые волны, распространяющиеся в твердом теле, могут быть и поперечными, и продольными. Это обстоятельство, а также описанная выше анизотропия упругих коэффициентов приводят к тому, что законы распространения для упругих волн в кристаллах оказываются

значительно сложнее, чем для световых. Так, в каждом заданном направлении в кристалле распространяются в общем случае не две, а три поляризованные упругие волны с разными скоростями. Как и в оптике, упругие волны могут быть обыкновенными или необыкновенными. Скорость упругой волны зависит от плотности и коэффициента жесткости c_{ijkl} вещества.

Анизотропия упругих волн существенно упрощается для особых симметричных направлений и плоскостей в кристаллах. Например, в направлении осей симметрии 3, 4, 6 скорости всех поперечных волн одинаковы; плоскости $\{100\}$ в кубических кристаллах, плоскости (001) в тетрагональных и (0001) в гексагональных являются изотропными в отношении скоростей распространения упругих волн, поляризованных перпендикулярно данной плоскости.

Распространение ультразвуковых волн в кристаллах используется для преобразования электромагнитных сигналов в ультразвуковые или звуковые, для накопления радиолокационных сигналов и в ряде областей акустики.

§ 7. Электрооптический эффект

Изменение оптических свойств, т.е. показателя преломления, формы и ориентировки оптической индикатрисы под действием электрического поля, называется электрооптическим эффектом. Его можно описать как «деформацию» оптической индикатрисы, вызванную приложенным электрическим полем. Воздействие электрического поля на кристалл приводит к изменению компонент тензора диэлектрической непроницаемости, называемых поляризационными константами:

$$\Delta\eta_{ij} \approx \eta'_{ij}(E) - \eta'_{ij}(0).$$

Штрихами отмечены поляризационные константы в новой системе координат, которая вводится потому, что в общем случае под действием поля оптическая индикатриса изменит ориентировку,

так что ее новые оси не совпадут со старыми. Описание измененной индикатрисы удобнее относить к новым осям.

Как показывает опыт, воздействие электрического поля на кристалл описывается уравнением

$$\Delta\eta_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l,$$

где E_k , E_l – компоненты напряженности электрического поля \mathbf{E} . Первое слагаемое выражает *линейный электрооптический эффект*, второе – *квадратичный электрооптический эффект*.

Коэффициенты r_{ijk} образуют тензор третьего ранга, по симметрии аналогичный тензору пьезоэлектрических модулей d_{ijk} . Так же как у d_{ijk} , все компоненты тензора коэффициентов линейного электрооптического эффекта в центросимметричных кристаллах обращаются в нуль. Поэтому линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах, принадлежащих к нецентросимметричным классам. Практически он наблюдается в кристаллах пьезоэлектриков.

Коэффициенты R_{ijkl} составляют тензор четвертого ранга, компоненты которого не обращаются в нуль и в центросимметричных кристаллах. Квадратичным электрооптическим эффектом могут обладать все кристаллы диэлектриков; кроме того, он наблюдается и в аморфных диэлектриках, полярных жидкостях и газах, где носит название *эффекта Керра*.

Линейный электрооптический эффект описывается уравнением

$$\Delta\eta_{ij} = r_{ijk}E_k, \text{ или } \Delta\eta_{ij} = m_{ijk}P_k,$$

где P_k – компоненты вектора поляризации; m_{ijk} – тензор третьего ранга, по симметрии аналогичный тензорам коэффициентов электрооптического эффекта r_{ijk} и пьезомодулей d_{ijk} . Разница заключается в том, что компоненты r_{ijk} экспериментально измеряется на электрически зажатом (закороченном) кристалле ($\mathbf{E} = \text{const}$), т.е. при условиях, когда на электрооптический эффект могут влиять изменения диэлектрической проницаемости кристалла под действием поля. Для сегнетоэлектрических кри-

сталлов эти изменения очень существенны, поэтому коэффициенты r_{ijk} имеют аномальный скачок в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. В противоположность им коэффициенты m_{ijk} измеряются на электрически свободном (разомкнутом) кристалле ($\mathbf{D} = \text{const}$), т. е. в условиях, когда электрооптический эффект не зависит от изменений диэлектрической проницаемости. Коэффициенты m_{ijk} не имеют аномальных скачков в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. Матрицы коэффициентов m_{ijk} полностью эквивалентны матрицам d_{ijk} .

Коэффициенты электрооптического эффекта можно интерпретировать характеристическими поверхностями, аналогичными характеристическим поверхностям пьезоэффекта.

Поскольку линейный электрооптический эффект осуществляется в кристаллах пьезоэлектриков, ему всегда сопутствует обратный пьезоэлектрический эффект. Поэтому в условиях опыта обычно измеряется «полный» линейный электрооптический эффект, являющийся суммой двух эффектов: первичного, «истинного», эффекта, т. е. изменения поляризационных констант вследствие изменения электрического поля \mathbf{E} (или \mathbf{P}), и вторичного, «ложного», эффекта, т. е. изменения поляризационных констант вследствие деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом.

Чтобы измерить эти эффекты в отдельности, надо наблюдать эффект на механически зажатом кристалле, когда кристалл не может деформироваться из-за изменения \mathbf{E} , — тогда будет осуществляться только первичный эффект, или на механически свободном, когда кристалл может деформироваться, так что осуществляется вторичный эффект. Это удастся в том случае, если измерять электрооптический эффект на частотах, меньшей и большей, чем частота пьезоэлектрического резонанса. Если приложить к кристаллу переменное электрическое поле, частота которого намного меньше собственной частоты колебаний кристалла, то кристалл может свободно колебаться. Если же частота внешнего поля намного превышает частоту собственных колебаний образца, то деформация не успевает следовать за изменением поля и

кристалл оказывается зажатым; в этих условиях измеряется истинный электрооптический эффект. Вторичный эффект обычно значительно меньше, чем первичный; например, для кварца вторичный эффект составляет 20%, а первичный – 80% от полного.

Квадратичный электрооптический эффект также подразделяется на первичный и вторичный: оптическая индикатриса изменяется из-за внешнего поля («истинный») или из-за деформаций кристалла, обусловленных электрострикцией («ложный»).

Во всех линейных пьезоэлектриках квадратичный эффект сопутствует линейному, но обычно квадратичным эффектом можно пренебречь по сравнению с линейным. В противоположность этому для сегнетоэлектриков (нелинейных пьезоэлектриков), так же как и для полярных жидкостей, вклад квадратичного эффекта может превышать вклад линейного. В центросимметричных кристаллах наблюдается только квадратичный эффект, без линейного.

Квадратичный электрооптический эффект используется и в жидкостях (ячейки Керра), но по сравнению с жидкостями величина эффекта в кристаллах значительно больше, диэлектрические потери меньше; возможность работы на резонансных частотах повышает эффективность прибора. Технологичность, т. е. возможность изготовления деталей приборов, хранения и длительной эксплуатации, у кристаллов несравненно выше, чем у жидкостей.

К воздействию электрического поля на форму и ориентировку оптической индикатрисы можно применить принцип Кюри: в электрическом поле кристалл сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла и поля. Направим поле \mathbf{E} вдоль оси 4 кубического кристалла (см. рис. 5.3). При этом складываются симметрия воздействия ∞mm и симметрия сферы ∞/∞ вдоль оси 4, в результате остается симметрия $4mm$, т. е. вместо оптической индикатрисы кубического кристалла получаем индикатрису тетрагонального кристалла: оптически изотропный кристалл становится оптически одноосным. Воздействие поля \mathbf{E} вдоль оси 3 превращает кубический кристалл в тригональный $3m$, а вдоль оси 2 – в ромбический $mm2$, т. е. оптически

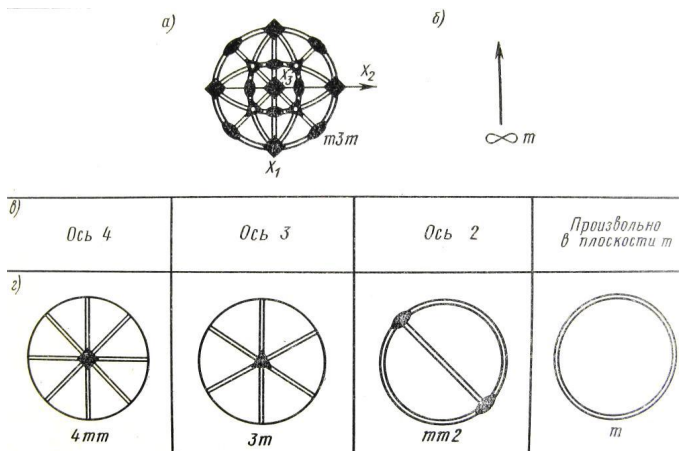


Рис. 5.3. К объяснению симметрии кристалла под действием электрического поля: *а* – исходная симметрия кристалла; *б* – симметрия электрического поля; *в* – направление приложенного электрического поля; *г* – результирующая симметрия кристалла [2]

двуосный.

В общем случае, когда электрическое поле действует на оптически анизотропный кристалл, изменения оптической индикатрисы могут быть самыми разнообразными: эллиптическое сечение индикатрисы может повернуться и при этом изменятся длины полуосей (рис. 5.4, *а*), т. е. меняются и характер, и величина двупреломления. В частных случаях изменения индикатрисы могут сводиться только к повороту эллипса без изменения его полуосей (рис. 5.4, *б*), или к изменению полуосей без поворота (рис. 5.4, *в*), или для кубических кристаллов к превращению кругового сечения в эллиптическое (рис. 5.4, *г*) с поворотом или без поворота. Величина и знак этого эффекта зависят не только от вещества, но и от ориентировки кристаллического среза. Существенную роль при этом играет частотная зависимость коэффициентов r_{ijk} , обуславливающая дисперсию электрооптического эффекта.

Электрооптический эффект в кристаллах применяется для мо-

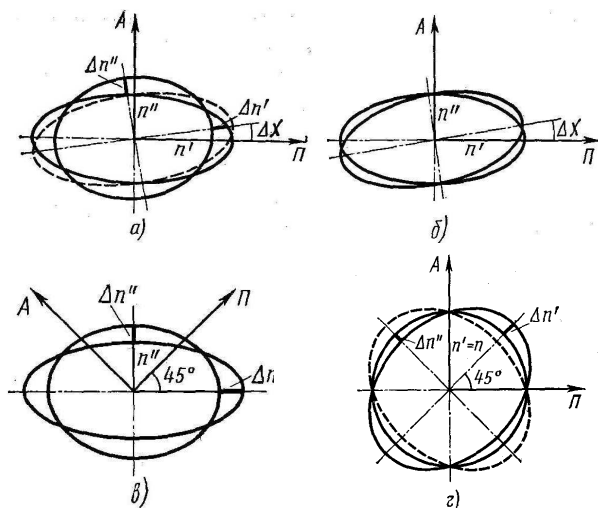


Рис. 5.4. Изменение оптической индикатрисы кристалла под действием электрического поля. Плоскости колебаний:

A – анализатора, Π – поляризатора; n' и n'' – показатели преломления, $\Delta n'$ и $\Delta n''$ – их приращения, $\Delta \chi$ – угол поворота эллипса сечения оптической индикатрисы [2]

дуляции лазерного излучения, звукозаписи, фототелеграфии, измерения высокого напряжения, оптических световых затворов и оптических элементов ЭВМ, интерференционных светофильтров, систем цветного телевидения и т. п.

Из электрооптических кристаллов широко применяются сегнетоэлектрики класса $\bar{4}2m$, дигидрофосфат аммония (ADP) и дигидрофосфат калия (KDP). Для них отличны от нуля только коэффициенты r_{63} и r_{41} , характеризующие продольный электрооптический эффект, т. е. изменение двупреломления в том направлении, в котором приложено поле. Практически в этих кристаллах чаще всего используются пластинки Z -среза (плоскость пластинки перпендикулярна оси Z , т. е. оси $\bar{4}$, а поле направляется вдоль Z).

Величина индуцированного, т. е. обусловленного электрооптическим эффектом, двулучепреломления, максимальная вдоль оси $\bar{4}$,

$$\Delta n_z = n' - n'' = r_{63} E_3 n_o^3$$

прямо пропорциональна напряжению действующего поля \mathbf{E} . Угол между оптическими осями растет при увеличении \mathbf{E} . Разность хода ΔS , вызванная приложенным полем $E = U/d$, где d – толщина пластинки, U – приложенная к ней разность потенциалов, вычисляется по формуле

$$\Delta S = \Delta n_z d = r_{63} U n_o^3.$$

Таким образом, оказывается, что оптическая разность хода не зависит от толщины пластинки. Поэтому электрооптические кристаллы характеризуются величинами r_{ijk} , а также тем критическим напряжением, которое нужно приложить к кристаллу, чтобы создать индуцированную разность хода, равную $\lambda/2$.

Наблюдение и применение продольного эффекта осложнено необходимостью иметь прозрачные электроды.

Электрооптические кристаллы CuCl и ZnS имеют кубическую структуру $\bar{4}3m$, т. е. у них в тензоре электрооптических коэффициентов отличны от нуля три компоненты, в том числе и коэффициент r_{52} поперечного электрооптического эффекта, что позволяет наблюдать изменение двулучепреломления перпендикулярно направлению действующего поля, для этого свет пропускают вдоль $[001]$, а поле действует вдоль $[1\bar{1}0]$ кристалла.

В титанате бария и других сетнетоэлектриках со структурой перовскита, имеющих центр симметрии, используется квадратичный электрооптический эффект (в кубической фазе кристалла).

Очень широкое применение получили высокотемпературные сегнетоэлектрики, выращиваемые из расплавов: кристаллы ниобата лития LiNbO_3 (класс $3m$), танталата лития LiTaO_3 (класс $3m$) и ниобата бария-натрия $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (класс $4mm$).

Глава 6

Некоторые общие проблемы кристаллофизики

§ 1. Экстремальные задачи кристаллофизики

Среди вычислительных задач теоретической кристаллофизики важное место занимает определение направлений, в которых данное свойство кристалла принимает максимальные или минимальные значения. Такие задачи возникают во всех разделах кристаллофизики, но для того чтобы получить представление о методах их решения, достаточно ограничиться каким-нибудь одним свойством. С этой целью рассмотрим три задачи из теории пьезоэлектрического эффекта [8].

Задача 1. Как следует выпилить из данного пьезоэлектрического кристалла пластинку, чтобы плотность заряда, возникающего на ее накоротко замкнутых обкладках под действием одноосного напряжения, перпендикулярного к плоскости пластинки, была максимальна? Рассмотреть случаи: а) кристалл кварца (класс 32); б) кристалл класса продольной пьезоэлектрической симметрии $\bar{4}3m$; в) кристалл или текстура класса продольной пьезоэлектрической симметрии ∞m .

Решение. *Общая часть.* Как было показано на практических занятиях, плотность заряда при этих условиях пропорциональна функции M от компонент единичного вектора нормали к плоскости пластинки \mathbf{n} :

$$M(\mathbf{n}) = f_{ikl}n_i n_k n_l, \quad (6.1)$$

где f_{ikl} – тензор продольного пьезоэлектрического эффекта. Тре-

буется найти векторы \mathbf{n} единичные, т.е. удовлетворяющие условию

$$\Phi(\mathbf{n}) = n_i n_i - 1 = 0, \quad (6.2)$$

и такие, чтобы функция $M(\mathbf{n})$ была экстремальна.

Для решения задачи составляют функцию

$$F = M - \frac{1}{2}\lambda\Phi,$$

где λ – неопределенный множитель Лагранжа, а коэффициент $1/2$ добавлен для упрощения дальнейших выкладок. Искомые значения компонент n_i и множителя λ находятся как решения системы, состоящей из четырех уравнений: уравнения (6.2) и трех уравнений, соответствующих векторному уравнению $\partial F / \partial \mathbf{n} = 0$. Последнее можно записать в виде

$$f_{ikl} n_k n_l - \lambda n_i = 0. \quad (6.3)$$

Скалярно умножив обе части уравнения (6.3) на \mathbf{n} , находят

$$\lambda = f_{ikl} n_i n_k n_l. \quad (6.4)$$

Очевидно, здесь n_i – компонента одного из векторов $\mathbf{n}^{(s)}$, для которых функция $M(\mathbf{n})$ достигает экстремального (или, по крайней мере стационарного) значения $\lambda_{(s)} = M(\mathbf{n}^{(s)})$.

Решение задачи 1а. Неисчезающими компонентами матрицы продольного пьезоэлектрического эффекта для кристаллов класса 32 являются f_{11} , $f_{12} = -f_{11}$ и $f_{26} = -2f_{11}$. Обозначив $f_{111} = f$ и $f_{122} = f_{212} = f_{221} = -f$, получают из (6.3)

$$f(n_1^2 - n_2^2) - \lambda n_1 = 0, \quad (6.5)$$

$$-2fn_1 n_2 - \lambda n_2 = 0, \quad (6.6)$$

$$-\lambda n_3 = 0. \quad (6.7)$$

Формула же (6.4) примет вид

$$\lambda = fn_1(n_1^2 - 3n_2^2).$$

Решение системы (6.5) – (6.7) легче начать с уравнения (6.7). Очевидно, либо $\lambda = 0$, либо $n_3 = 0$. В первом случае из (6.5) следует $n_1^2 = n_2^2$, что совместимо с (6.6), только если $n_1 = n_2 = 0$. Теперь из (6.2) получается $n_3 = \pm 1$. Таким образом, первые решения таковы:

$$\mathbf{n}^{(1)}, \mathbf{n}^{(2)} \parallel < 0001 >, \lambda_{(1)} = \lambda_{(2)} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(1)} = \mathbf{e}_3, \\ \mathbf{n}^{(2)} = -\mathbf{e}_3. \end{array} \right. \quad (6.8)$$

Второе решение уравнения (6.7) $n_3 = 0$ дает из (6.6) либо $n_2 = 0$, либо $2fn_1 + \lambda = 0$. В первом случае $n_1 = \pm 1$ и $\lambda = \pm f$. Во втором случае возможны все четыре комбинации: $n_1 = \pm 1/2$, $n_2 = \pm \sqrt{3}/2$. При этом $\lambda = -2n_1f$. Таким образом, получаются следующие решения:

$$\begin{aligned} & \mathbf{n}^{(3)}, \mathbf{n}^{(4)}, \mathbf{n}^{(5)} \parallel < 21\bar{1}0 >, \\ & \lambda_{(3)} = \lambda_{(4)} = \lambda_{(5)} = f \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(3)} = \mathbf{e}_1, \\ \mathbf{n}^{(4)} = -\frac{1}{2}\mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2, \\ \mathbf{n}^{(5)} = -\frac{1}{2}\mathbf{e}_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2, \end{array} \right. \quad (6.9) \\ & \mathbf{n}^{(6)}, \mathbf{n}^{(7)}, \mathbf{n}^{(8)} \parallel < \bar{2}110 >, \\ & \lambda_{(6)} = \lambda_{(7)} = \lambda_{(8)} = -f \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(6)} = -\mathbf{e}_1, \\ \mathbf{n}^{(7)} = \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2, \\ \mathbf{n}^{(8)} = \frac{1}{2}\mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\mathbf{e}_2. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Векторы $\mathbf{n}^{(3)}$, $\mathbf{n}^{(4)}$ и $\mathbf{n}^{(5)}$ симметрически эквивалентны; неудивительно, что всем им соответствует одно и то же значение $\lambda = f$. Три вектора, которым соответствует $\lambda = -f$, также, конечно, симметрически эквивалентны друг другу. Ясно, что эти решения (6.9) соответствуют экстремумам функции $M(\mathbf{n})$, каким именно – зависит от знака коэффициента $f = f_{111}$. Решение же (6.8) не соответствует экстремуму. Таким образом, экстремальными направлениями для продольного пьезоэлектрического эффекта в кристаллах кварца (и вообще в кристаллах с симметрией продольного пьезоэлектрического эффекта $\bar{6}m2$) служат оси второго порядка.

Решение задачи 16. Для кристаллов с симметрией продольного пьезоэлектрического эффекта $\bar{4}3m$ уравнения (6.3) принимают вид

$$\begin{aligned} 2fn_2n_3 - \lambda n_1 &= 0, \\ 2fn_3n_1 - \lambda n_2 &= 0, \\ 2fn_1n_2 - \lambda n_3 &= 0, \end{aligned} \quad (6.10)$$

где обозначено $f_{123} = f$. Согласно формуле (6.4) $\lambda = 6fn_1n_2n_3$. Подставив значение λ в уравнения (6.10), получают систему

$$\begin{aligned} n_2n_3(1 - 3n_1^2) &= 0, \\ n_3n_1(1 - 3n_2^2) &= 0, \\ n_1n_2(1 - 3n_3^2) &= 0. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Нетрудно убедиться, что система (6.11) имеет три симметрически эквивалентных набора решений:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{(1)}, \dots, \mathbf{n}^{(6)} \parallel < 100 >, \\ \lambda_{(1)} = \dots = \lambda_{(6)} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(1,2)} = \pm \mathbf{e}_1, \\ \mathbf{n}^{(3,4)} = \pm \mathbf{e}_2, \\ \mathbf{n}^{(5,6)} = \pm \mathbf{e}_3, \end{array} \right. \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{(7)}, \dots, \mathbf{n}^{(10)} \parallel < 111 >, \\ \lambda_{(7)} = \dots = \lambda_{(10)} = \frac{2f}{\sqrt{3}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(7,8)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2 \pm \mathbf{e}_3), \\ \mathbf{n}^{(9,10)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2 \mp \mathbf{e}_3), \end{array} \right. \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{n}^{(11)}, \dots, \mathbf{n}^{(14)} \parallel < \bar{1}\bar{1}\bar{1} >, \\ \lambda_{(11)} = \dots = \lambda_{(14)} = -\frac{2f}{\sqrt{3}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n}^{(11,12)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mp \mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3), \\ \mathbf{n}^{(13,14)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\pm \mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3). \end{array} \right. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Очевидно, что в этом случае набор решений (6.12) не соответствует какому бы то ни было экстремуму, а наборы (6.13) и (6.14) соответствуют экстремальным значениям функции $M(\mathbf{n})$: если коэффициент $f = f_{123} > 0$, то при любом \mathbf{n}^s из набора (6.13) функция

$M(\mathbf{n})$ достигает максимального, а при \mathbf{n}^s из набора (6.14) – минимального значения.

Решение задачи 1в. Эту задачу удобнее решать, не обращаясь к методу неопределенных множителей Лагранжа. Для класса продольной пьезоэлектрической симметрии ∞m

$$f_{ijl} = F_V k_i \delta_{jl} + \frac{1}{2} F_S (5k_i k_j k_l - 3k_i \delta_{jl}),$$

$$F_V = \frac{3}{5} (f_{333} + 2f_{113}), \quad F_S = \frac{2}{5} (f_{333} - 3f_{113}),$$

\mathbf{k} – единичный вектор вдоль оси X_3 . Записывая M как функцию угла $\vartheta = \arccos(\mathbf{n}\mathbf{k})$, получают

$$M(\vartheta) = F_V \cos \vartheta + \frac{1}{8} F_S (3 \cos \vartheta + 5 \cos 3\vartheta). \quad (6.15)$$

Задача сводится к определению значений угла ϑ , при которых функция $M(\vartheta)$ экстремальна. Для этого нужно решить уравнение $dM/d\vartheta = 0$, которое приводится к виду

$$\sin \vartheta \left[-F_V + \frac{3}{16} F_S (4 - 5 \sin^2 \vartheta) \right] = 0. \quad (6.16)$$

При любых соотношениях F_V к F_S оно имеет решения

$$\vartheta_{(1)} = 0, \quad \vartheta_{(2)} = \pi, \quad M(\vartheta_{(1,2)}) = \pm(F_V + F_S), \quad (6.17)$$

а при достаточно малом по абсолютной величине отношении F_V/F_S , – именно при выполнении неравенства

$$\frac{3}{4} \geq \frac{F_V}{F_S} \geq -\frac{3}{16}, \quad (6.18)$$

также и решения

$$\vartheta_{(3)} = \arcsin \sqrt{\frac{4}{5} - \frac{16}{5} \cdot \frac{F_V}{F_S}},$$

$$\vartheta_{(4)} = \pi - \vartheta_{(3)},$$

$$M(\vartheta_{(3,4)}) = \pm \left(\frac{11}{3} F_V - F_S \right) \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{16}{5} \cdot \frac{F_V}{F_S}}. \quad (6.19)$$

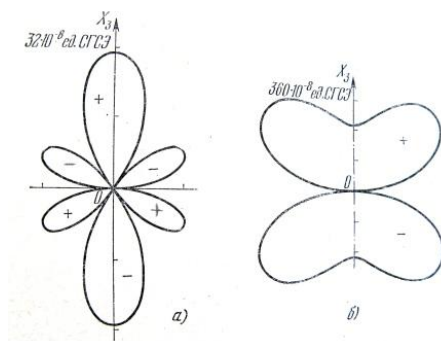


Рис. 6.1. Сечения указательных поверхностей продольного пьезоэлектрического эффекта, представляющих собой поверхности вращения: а) для кристалла сульфида кадмия CdS , класс $6mm$; б) для кристалла титаната бария BaTiO_3 , класс $4mm$. Симметрия поверхностей ∞m , антисимметрия ∞/m

Оба случая – четырех экстремумов и двух экстремумов – можно видеть на рис. 6.1.

Этот пример показывает, что хотя направления, связанные с элементами симметрии, очень часто оказываются экстремальными, тем не менее экстремальные значения могут достигаться и в направлениях, не имеющих с элементами симметрии ничего общего.

Задача 2. Как следует выпилить из данного пьезоэлектрического кристалла пластинку, чтобы плотность заряда, возникающего на ее накоротко замкнутых обкладках под действием одноосного растяжения в заданном направлении, лежащем в плоскости пластинки, была экстремальна?

Решение. Плотность заряда при этих условиях пропорциональна выражению

$$M(\mathbf{n}) = n_i d_{ikl} q_k q_l, \quad (6.20)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор нормали к пластинке, d_{ikl} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов, \mathbf{q} – единичный вектор направления растяжения. Нужно найти вектор \mathbf{n} , единичный и перпендикулярный к \mathbf{q} :

$$\Phi_1(\mathbf{n}) = n_i n_i - 1 = 0, \quad \Phi_2(\mathbf{n}) = q_i n_i = 0, \quad (6.21)$$

и такой, чтобы функция $M(\mathbf{n})$ была экстремальна. Для этого составляют функцию

$$F = M - \frac{1}{2}\lambda\Phi_1 - \mu\Phi_2,$$

где λ и μ – неопределенные множители Лагранжа. Искомые векторы \mathbf{n} и \mathbf{q} удовлетворяют уравнениям (6.21) и

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = d_{ikl}q_k q_l - \lambda n_i - \mu q_i = 0. \quad (6.22)$$

Скалярно умножив уравнение (6.22) на \mathbf{q} и приняв во внимание, что $\mathbf{qn} = 0$, получается $\mu = d_{ikl}q_k q_l q_i$. Скалярно умножив (6.22) на \mathbf{n} , получают $\lambda = d_{ikl}q_k q_l n_i$. Наконец, скалярно умножив (6.22) на $d_{ikl}q_k q_l$, вычисляют $d_{ikl}q_k q_l n_i = \sqrt{(d_{ikl}q_k q_l)^2 - (d_{ikl}q_k q_l q_i)^2}$. Подставив все найденные величины в (6.22), получим решение поставленной задачи

$$n_i = \frac{(\delta_{ik} - q_k q_i)d_{kjl}q_j q_l}{M}, \quad M = \sqrt{(d_{ikl}q_k q_l)^2 - (d_{ikl}q_k q_l q_i)^2}. \quad (6.23)$$

Задача 3. Из пьезоэлектрического кристалла выпиlena пластинка, ориентировка которой задана единичным вектором нормали к ее плоскости \mathbf{n} . Как должно быть направлено одноосное растяжение, лежащее в плоскости пластинки, чтобы была экстремальна а) плотность заряда, возникающего на ее замкнутых накоротко обкладках; б) разность потенциалов на ее разомкнутых обкладках?

Решение. Как плотность зарядов, возникающих под действием одноосного растяжения на замкнутых накоротко обкладках,

так и разность потенциалов, появляющаяся под действием этого растяжения на разомкнутых обкладках, пропорциональны функции

$$M(\mathbf{q}) = B_{kl}q_kq_l, \quad (6.24)$$

где \mathbf{q} – единичный вектор направления растяжения. Для плотности зарядов тензор $B_{kl} = n_id_{ikl}$, а для разности потенциалов $B_{kl} = n_id_{ikl}/(\varepsilon_{ij}n_in_j)$; здесь d_{ikl} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов, ε_{ij} – тензор диэлектрической восприимчивости. Задача сводится к отысканию векторов \mathbf{q} , удовлетворяющих условиям

$$\Phi_1(\mathbf{q}) = q_iq_i - 1 = 0, \quad \Phi_2(\mathbf{q}) = q_in_i = 0, \quad (6.25)$$

при которых функция $M(\mathbf{q})$ достигает экстремального значения. Для этого строится вспомогательная функция

$$F = \frac{1}{2}M - \frac{1}{2}\lambda\Phi_1 + \mu\Phi_2$$

с неопределенными множителями Лагранжа λ и μ и решается система, состоящая из уравнений (6.25) и

$$\frac{\partial F}{\partial q_k} = B_{kl}q_l - \lambda q_k + \mu n_k. \quad (6.26)$$

Фигурирующие в задаче тензоры и векторы удобно отнести к координатной системе, ось X_3 которой направлена по вектору \mathbf{n} . Сделав это, найдем экстремальные значения функции M :

$$\lambda_{(1,2)} = \frac{1}{2} \left[(B_{11} + B_{22}) \pm \sqrt{(B_{11} - B_{22})^2 + 4B_{12}^2} \right] \quad (6.27)$$

и систему уравнений для определения компонент $q_1^{(s)}$ и $q_2^{(s)}$ ($s = 1, 2$):

$$\begin{aligned} (B_{11} - \lambda_{(s)})q_1^{(s)} + B_{12}q_2^{(s)} &= 0, \\ B_{12}q_1^{(s)} + (B_{22} - \lambda_{(s)})q_2^{(s)} &= 0, \end{aligned} \quad (6.28)$$

компонента же $q_3^{(s)} = 0$.

Вообще экстремальные задачи кристаллофизики, как показывают даже и немногие приведенные здесь примеры, достаточно разнообразны и подчас довольно сложны. Все они объединяются, по-видимому, не только общим характером задачи, но и общим методом ее решения – методом неопределенных множителей Лагранжа. Задача 1в, решенная другим способом, не опровергает, а скорее подтверждает это заключение: в ней потому и удалось обойтись без метода неопределенных множителей, что симметрия пьезоэлектрических свойств среды характеризуется не кристаллографической, а предельной группой.

§ 2. Проблема сравнения тензорных свойств кристаллов

Имея дело со скалярными свойствами кристалла – такими, как плотность и теплоемкость, – не представляет никакого труда определить, когда у двух веществ эти свойства совпадают или близки по величине. В этом случае просто нет никакой проблемы. Если перейти к рассмотрению векторных свойств – например, пьезоэлектрических коэффициентов, – уже можно говорить о проблеме сравнения этих свойств, хотя и в данном случае она очень легко решается: очевидно, пьезоэлектрические свойства двух кристаллов одинаковы, если совпадают суммы квадратов пьезоэлектрических коэффициентов:

$$\gamma_i^{(1)} \gamma_i^{(1)} = \gamma_j^{(2)} \gamma_j^{(2)}. \quad (6.29)$$

Эти свойства близки, если выражения (6.29) хотя и не равны, но достаточно мало отличаются друг от друга. Так, к турмалину, кристаллу класса $3m$, вектор пьезоэлектрических коэффициентов которого $\gamma^{(1)} = 1.2e_3$ (в ед. СГСЭ), был бы очень близок по пьезоэлектрическим свойствам гипотетический кристалл класса 1 с вектором пьезоэлектрических коэффициентов $\gamma^{(2)} = 0.4e_1 + 0.8e_2 + 0.8e_3$ (в тех же единицах).

Проблема сравнения свойств все еще довольно проста, если интересующее нас свойство описывается симметричным тензором второго ранга: для совпадения таких свойств необходимо и достаточно, чтобы совпали собственные значения сравниваемых материальных тензоров.

Рассмотрим вопрос о сравнении произвольного тензорного свойства у двух кристаллов, принадлежащих к одному классу. Точнее, мы будем предполагать, что вид соответствующего материального тензора у обоих кристаллов одинаков.

Здесь следует различать два случая.

1. Если у данного тензора независимых инвариантов столько же, сколько независимых компонент необходимым и достаточным условием совпадения свойств является равенство всех компонент материального тензора одного кристалла одноименным компонентам материального тензора другого кристалла $A_{i\dots k}^{(1)} = A_{i\dots k}^{(2)}$.
2. Если же у данного материального тензора числа независимых компонент и независимых инвариантов не совпадают, вопрос значительно усложняется. Так, у вектора всего один независимый инвариант – его длина. Независимыми инвариантами тензора второго ранга можно считать, например, собственные значения, которые определяют форму и размеры указательной поверхности тензора. Итак, тензор как геометрический объект характеризуется своими инвариантами. Если независимых компонент больше, чем независимых инвариантов, значит, симметрия кристалла допускает поворот материального тензора данного типа как твердого тела относительно кристаллической структуры (и связанной с нею кристаллофизической системы координат). При этом может случиться, что несовпадение компонент двух материальных тензоров относительно кристаллофизических систем координат вызывается не различием этих тензоров как геометрических объектов, а просто тем, что они относительно кристаллофизических систем по-разному ориентированы.

Отсюда следует, что прежде чем сравнивать такие тензоры, их нужно одинаково ориентировать; если материальные тензоры ориентированы одинаково, то при совпадении соответствующего свойства все компоненты одного тензора тоже равны одноименным компонентам другого.

Проблема сравнения тензорных свойств свелась к тому, чтобы добиться одинаковой ориентации двух материальных тензоров. В каждом конкретном случае нетрудно сообразить, как это сделать.

Рассмотрим два примера. Сравняются пьезоэлектрические свойства двух кристаллов класса m . У тензора пьезоэлектрических коэффициентов d_{ikl} для этого класса 10 независимых компонент, инвариантов же только 9; «лишняя» компонента характеризует поворот тензора в плоскости симметрии $m \perp X_2$. Рассмотрим вектор $d_i = d_{ikl}\delta_{kl} = d_{ikk}$, характеризующий пьезоэлектрический эффект под действием гидростатического сжатия. В этом классе он имеет вид

$$\mathbf{d} = (d_{11} + d_{12} + d_{13})\mathbf{e}_1 + (d_{31} + d_{32} + d_{33})\mathbf{e}_3 = d_1\mathbf{e}_1 + d_3\mathbf{e}_3. \quad (6.30)$$

Назовем «собственной» системой координат $X'_1 X'_2 X'_3$ тензора d_{ikl} такую, у которой ось X'_1 направлена по вектору \mathbf{d} ; угол φ ее поворота относительно кристаллофизической системы $X_1 X_2 X_3$ определяется из уравнения

$$d_{3'} = d_1 \sin \varphi + d_3 \cos \varphi = 0 \quad (6.31)$$

и при дополнительном условии, что

$$d_{1'} = d_1 \cos \varphi - d_3 \sin \varphi > 0. \quad (6.32)$$

Отнеся каждый тензор к его собственной системе, можно уже сравнивать компоненты тензоров.

Перейдем к вопросу о сравнении тензорных свойств кристаллов разных классов, когда вид сравниваемых тензоров различен; ограничимся важнейшим для кристаллофизики частным случаем, когда один из классов – подгруппа другого.

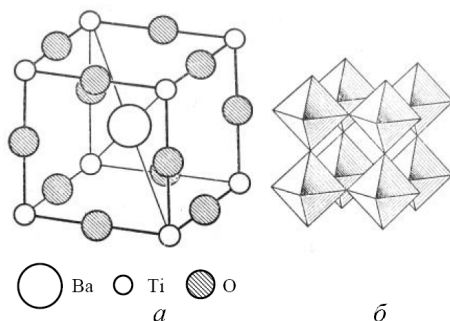


Рис. 6.2. Схема *a* и полиэдрическая модель *б* элементарной ячейки титаната бария в кубической модификации

Допустим, нужно сравнить упругие свойства кубической (класс $m\bar{3}m$) и тетрагональной (класс $4mm$) модификаций кристалла титаната бария. Эти модификации отличаются одна от другой лишь небольшим смещением атомов (см. рис. 6.2), и, сравнивая их упругие свойства, естественно потребовать, чтобы координатные системы в обеих модификациях были одинаково ориентированы относительно структуры. В данном случае элементарная ячейка тетрагональной модификации отличается от ячейки кубической модификации лишь небольшой деформацией в направлении тетрагональной оси. Поэтому уже стандартные кристаллофизические системы координат одинаково ориентированы относительно структуры, так что можно непосредственно сравнивать табличные значения компонент тензоров упругой податливости обеих модификаций титаната бария.

Кристалл трехокси вольфрама WO_3 также имеет кубическую и тетрагональную модификации, и одна из них получается из другой также лишь небольшим смещением атомов, но элементарная ячейка тетрагональной модификации существенно отличается от ячейки кубической модификации: одно ее ребро совпадает с ребром кубической ячейки, а два других – с диагоналями граней кубической ячейки. Поэтому кристаллофизические системы обеих

модификаций различно ориентированы относительно структуры; чтобы получить две системы, одинаково ориентированные относительно структуры, нужно одну из кристаллофизических координатных систем, скажем, тетрагональную, повернуть на 45° вокруг тетрагональной оси. Хотя в повернутой системе координат тензор коэффициентов упругой податливости будет иметь тот же общий вид, как и в исходной кристаллофизической системе координат, но компоненты его изменяются; как нетрудно подсчитать, компоненты «повернутого» тензора выражаются через компоненты исходного следующим образом:

$$\begin{bmatrix} s_{11} - a/2 & s_{12} + a/2 & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & s_{11} - a/2 & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 0 \\ & & & & s_{44} & 0 \\ & & & & & s_{66} + 2a \end{bmatrix},$$

где $a = s_{11} - s_{12} - s_{66}/2$. Именно линейные комбинации, приведенные в этой таблице, а вовсе не кристаллофизические коэффициенты упругой податливости тетрагональной модификации трехокси вольфрама, следует сравнивать с одноименными компонентами тензора упругой податливости кубической ее модификации.

Аналогичная ситуация возникает при сравнении пьезоэлектрических и упругих свойств двух кристаллических модификаций сернистого цинка – сфалерита (класс $\bar{4}3m$, кубическая модификация) и вюрцита (класса $6mm$, гексагональная модификация). Для того чтобы можно было непосредственно сравнивать пьезоэлектрические коэффициенты и коэффициенты упругой податливости обеих модификаций, запишем материальные тензоры кубической модификации в системе координат, в которой ось X_3 направлена по оси третьего порядка, а X_1 – по нормали к одной из проходящих через неё плоскостей симметрии. Таким образом, мы сравниваем класс $\bar{4}3m$ не с классом $6mm$, к которому относится вюрцит, а с классом $3m$, так как $3m$, в отличие от $6mm$, – действительно подгруппа группы $\bar{4}3m$. Тензор коэффициентов

упругой податливости сфалерита примет при этом вид

$$\begin{bmatrix} s_{11} - a/2 & s_{12} + a/6 & s_{13} + a/3 & a\sqrt{2}/3 & 0 & 0 \\ & s_{11} - a/2 & s_{13} + a/3 & -a\sqrt{2}/3 & 0 & 0 \\ & & s_{11} - 2a/3 & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} + 4a/3 & 0 & 0 \\ & & & & s_{44} + 4a/3 & 2a\sqrt{2}/3 \\ & & & & & s_{44} + 2a/3 \end{bmatrix}, \quad (6.33)$$

где $a = s_{11} - s_{12} - s_{44}/2$, а тензор пьезоэлектрических коэффициентов – вид

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -d/\sqrt{3} & 2d/\sqrt{6} \\ d/\sqrt{6} & -d/\sqrt{6} & 0 & -d/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d/2\sqrt{3} & -d/2\sqrt{3} & d/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (6.34)$$

где $d = d_{14}$. Лишь записав тензор коэффициентов упругой податливости сфалерита в форме (6.33), а тензор его пьезоэлектрических коэффициентов в форме (6.34), имеет смысл сравнивать эти тензоры с соответствующими материальными тензорами вюрцита.

§ 3. Проблема выбора стандартных кристаллографических и кристаллофизических систем координат

Представим себе обычную в наши дни ситуацию: в двух различных лабораториях независимо синтезирован один и тот же кристалл и исследуются его свойства. Для того чтобы сотрудники обеих лабораторий описали их одинаково, они должны одинаково выбрать кристаллографическую и кристаллофизическую координатные системы, а для этого нужны общепринятые и притом совершенно однозначные правила выбора координатных систем.

Дело в том, что для выбора в каждой сингонии кристаллографических осей координат X , Y , Z есть общепринятые правила, правила установки, т.е. расположение элементов симметрии вдоль определенных осей координат, так как от этого зависит однозначность индизирования. Получили широкое распространение также

правила, позволяющие связать с кристаллографическими осями X, Y, Z кристаллофизические оси X_1, X_2, X_3 . Эти правила таковы: когда кристаллографическая система координат прямоугольна, оси X_1, X_2, X_3 совпадают с осями X, Y, Z соответственно; в кристаллах гексагональной сингонии оси X_3 и X_1 совпадают соответственно с осями Z и X ; в кристаллах моноклинной сингонии оси X_2 и X_3 совпадают соответственно с осями Y и Z ; наконец, в кристаллах триклинной сингонии ось X_3 совпадает с осью Z , а ось X_1 лежит в плоскости (010) , т. е. XZ . Однако нужно еще выбрать положительные направления на осях и решить, какую из симметрически эквивалентных осей назвать X , а какую Y . Структурных данных для этого недостаточно; приходится пользоваться результатами некоторых кристаллофизических измерений, например, пьезоэлектрических коэффициентов.

Рассмотрим эти правила на примере кристаллов тетрагональной сингонии.

Если в каком-либо кристалле тетрагональной сингонии по общим правилам введена система координат A (рис. 6.3), то и системы B, C, \dots, H , связанные с системой A операциями симметрии класса 422 , также удовлетворяют правилам выбора кристаллографических осей координат; эти правила не дают возможности отличить одну из этих систем от другой. В классах $4/mmm$ и 422 все эти системы симметрически эквивалентны, так что различать их и невозможно, и не нужно. Но в остальных классах эти восемь систем группируются в наборы симметрически эквивалентных систем, как показано в следующей таблице:

Классы	Преобразования I рода	Наборы эквивалентных систем
$4mm, 4/m, 4$	$1, 2_z, 4_z, 4_z^3$	$\{A, B, C, D\}, \{E, F, G, H\}$
$\bar{4}2m$	$1, 2_z, 2_x, 2_y$	$\{A, B, E, F\}, \{C, D, G, H\}$
$\bar{4}$	$1, 2_z$	$\{A, B\}, \{C, D\},$ $\{E, F\}, \{G, H\}$

Обозначения преобразований и координатных систем здесь таковы же, как на рис. 6.3; координатные системы, входящие в один набор, заключены в фигурные скобки. Системы, входящие в раз-

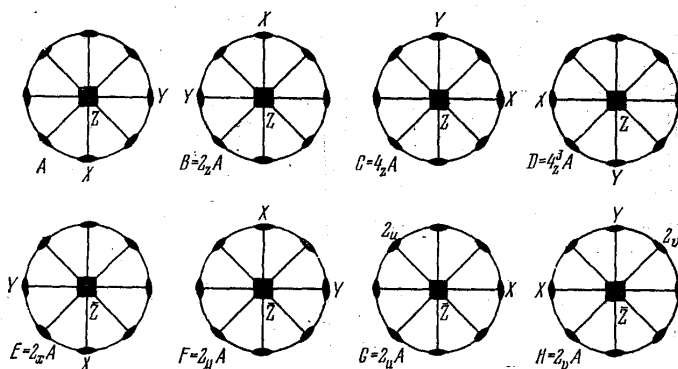


Рис. 6.3. К выбору наименований и положительных направлений координатных осей в кристаллах тетрагональной сингонии [8]

личные наборы, симметрически не эквивалентны и могут (и должны) различаться.

В классах $4mm$ и $\bar{4}2m$ для выбора одного из двух возможных в кристаллах этих классов наборов координатных систем воспользуемся общепринятыми рекомендациями: в классе $4mm$ выберем тот набор, относительно которого положителен пьезоэлектрический коэффициент d_{33} , в классе $\bar{4}2m$ – тот, относительно которого положителен коэффициент d_{36} .

Класс $4/m$ центросимметричен, пьезоэлектрическими свойствами не обладает, и поэтому в этом классе из допустимых координатных систем, группирующихся в два набора (см. таблицу), выбирают тот из них, относительно которого коэффициент упругой податливости s_{16} положителен (легко проверить, что операции симметрии, преобразующие один набор в другой, меняют знак этого коэффициента; так, $2_x s_{16} = -s_{16}$).

Этим же правилом можно воспользоваться для того, чтобы выбрать один из двух наборов, возможных в классе 4 , и одну пару наборов из двух таких пар, возможных в классе $\bar{4}$. Для того чтобы выбрать один набор из двух, входящих в эту пару, дополнительно потребуем положительности коэффициента d_{36} . Заметим,

что группа $\bar{4}$ – единственная общая подгруппа групп $4/m$ и $42m$, и для класса $\bar{4}$ естественно объединить правила, применяемые в классах $4/m$ и $42m$.

Осталось указать правила, позволяющие назвать одну из энантиоморфных модификаций классов 422 и 4 правой. Условимся называть правой ту из модификаций класса 422 , для которой положителен пьезоэлектрический коэффициент d_{14} , и ту из модификаций класса 4 , для которой положителен коэффициент d_{33} . Коэффициенты рассматриваются относительно введенного набора правых симметрически эквивалентных координатных систем для данного класса; существенно при этом, что выбор набора в классе 4 произведен по centrosимметричному свойству (упругости), совершенно одинаково проявляющемуся в обеих энантиоморфных модификациях. Вообще, для определения правой модификации можно было бы применить любые пьезоэлектрические коэффициенты и – более того – любые компоненты материального тензора нечетного типа, отличные от нуля в кристаллах соответствующих классов.

По образцу рассмотренного примера можно было бы исследовать методы однозначного выбора кристаллографических и кристаллофизических координатных систем для каждой сингонии в отдельности, но целесообразнее, опираясь на приемы, использованные в этом примере, сформулировать общие правила для всех кристаллографических классов.

Условимся выбирать кристаллографические и кристаллофизические системы координат правыми, а углы между положительными направлениями соответственных кристаллографических и кристаллофизических осей (X и X_1 , Y и X_2 , Z и X_3) – меньшими 90° . Поэтому выбор положительного направления на кристаллографической оси (например, X) определяет положительное направление на соответствующей кристаллофизической оси (X_1) и наоборот. Для кристаллов моноклинной сингонии принято еще, что угол β между положительными направлениями осей X и Z тупой, а для триклинной наряду с β должен быть тупым и угол α между положительными направлениями осей Y и Z . Эти неравен-

ства вместе с условием, что система координат является правой, определяют положительные направления на кристаллографических осях триклинной и моноклинной сингоний.

Выбор положительных направлений на координатных осях или наименований осей сводится к выбору одного из двух или четырех возможных наборов. При этом приходится руководствоваться кристаллофизическими критериями (поскольку кристаллографические уже исчерпаны) и пользоваться наборами, состоящими из кристаллофизических систем, полученных из кристаллографических согласно принятым правилам. Кристаллофизические координатные системы, входящие в один набор, симметрически эквивалентны, в разные – не эквивалентны. Поэтому любой материальный тензор кристалла во всех системах, входящих в один набор, имеет одинаковые компоненты, а в системах, принадлежащих разным наборам, некоторые материальные тензоры могут (хотя и не обязаны) иметь различные компоненты. В принципе всегда можно найти материальный тензор, у которого по крайней мере одна компонента меняет знак при переходе от одного набора к другому; в классе, в котором эти наборы сливаются в один, данная компонента обращается в нуль. Выбор одного из двух наборов будет определен, если условиться для каждого кристалла данного класса использовать тот набор, относительно которого эта компонента положительна.

Глава 7

Дополнительные материалы

§ 1. Построение структур с помощью координационных полиэдров

В ионных кристаллах расположение анионов обычно задано плотнейшей упаковкой анионных сфер, а все многообразие структур зависит от способов размещения катионов в пустотах между шарами. Л.Полинг предложил изображать структуры не шарами, а координационными многогранниками, получаемыми при соединении прямыми линиями центров анионов, окружающих анион. Число вершин многогранника равно координационному числу катиона, а пространственное распределение многогранников наглядно показывает узор распределения катионов.

Структуру кристалла можно строить из таких многогранников. Для плотнейших кубической и гексагональной упаковок многогранниками с координационными числами, равными 4 и 6, являются тетраэдр и октаэдр, соответственно тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам плотнейших упаковок (рис. 7.1).

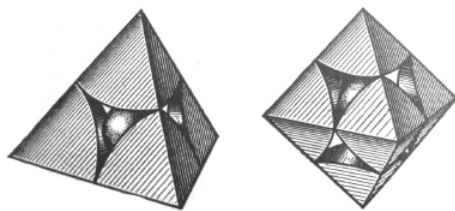


Рис. 7.1. Катионные тетраэдры и октаэдры [2]

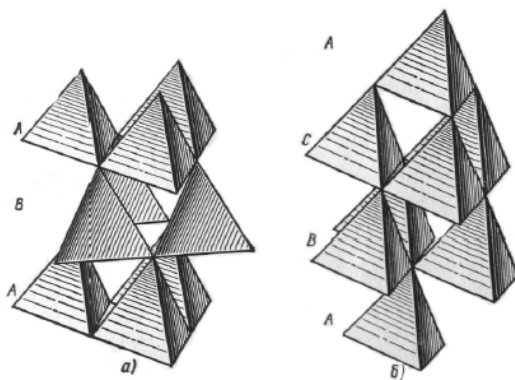


Рис. 7.2. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотнейшие упаковки из тетраэдров (по Полингу) [2]

Если катионные тетраэдры соприкасаются с тетраэдрами, а октаэдры с октаэдрами, то сферы анионов уложены по закону двухслойной, т.е. гексагональной, плотнейшей упаковки. Если тетраэдры соприкасаются с октаэдрами и наоборот, то укладка анионов трехслойная кубическая (рис. 7.2).

Вершины, по которым соприкасаются многогранники, соответствуют центрам анионов. В структурах с неплотнейшей упаковкой координационные тетраэдры соприкасаются менее плотно.

§ 2. Структурная кристаллография для кристаллофизики

Практически весь окружающий нас неорганический мир состоит из кристаллов, которые оказались единственными созданными природой преобразователями одних видов энергии в другие. Если приложить механические усилия к пьезокристаллу, то на его гранях появится электрический заряд. Если же поместить его в переменное электрическое поле, то он станет источником ультразвука. Кристаллы – это основа современной электроники,

акустооптики, оптоэлектроники, квантовой электроники, техники твердотельных лазеров [9].

Структурная кристаллография, являясь составной частью междисциплинарной науки – кристаллографии, позволяет решать целый ряд научных задач в минералогии, химии, материаловедении, физике твердого тела и молекулярной биологии. Одним из методов исследования стала дифракция на соответствующих кристаллах рентгеновских лучей, нейтронов или электронов. Структурный анализ монокристаллов неорганических и органических соединений дает возможность фиксировать положения атомов в элементарной ячейке кристалла с точностью, превосходящей тысячные доли нанометра, а также надежно определять параметры их тепловых колебаний с учетом анизотропии и ангармонизма. Для кристаллов умеренной сложности прецизионные рентгеноструктурные исследования позволяют получать распределение в кристаллическом пространстве валентных электронов и тем самым прямым методом устанавливать характер химических связей атомов. Кроме того, структурные исследования в широком интервале температур и давлений позволяют на атомном уровне изучать механизмы фазовых переходов в кристалле [9].

§ 3. Монокристаллы для оптики

Свойства различных кристаллических материалов определяют сферы их применения. Например, монокристаллы ниобата лития LiNbO_3 при легировании их редкоземельными элементами широко применяют в оптике (от оптических волноводов до записи голограмм) и лазерной технике в качестве активной среды [9].

Впервые их атомное строение было установлено более 30 лет назад американским кристаллографом С. Абрахамсом. Он показал, что практически все выращиваемые кристаллы имеют существенное отклонение от стехиометрии (теоретически правильной структуры – LiNbO_3). Дальнейшие исследования выявили в них избыток ниобия и дефицит лития. Для расширения практи-

ческого применения ниобата лития было необходимо повысить устойчивость кристаллов к оптическим искажениям, возникающим при мощном лазерном облучении, под воздействием которого кристалл может помутнеть и потерять прозрачность. Такое упрочнение появилось благодаря допированию магнием, цинком, индием или скандием. Было установлено, что увеличение оптической прочности ниобата лития за счет этих добавок сопровождается существенно нелинейным влиянием допирующих элементов на все оптические характеристики кристалла [9].

В результате исследований, проводимых на рубеже XX–XXI вв. в Институте кристаллографии РАН под руководством доктора физико-математических наук Т. Волк, были установлены количественные характеристики такого влияния. Для наглядной иллюстрации сказанного рассмотрим линейный электрооптический эффект (см. рис. 7.3)¹ [9].

Наложение возрастающего постоянного электрического поля на монокристалл меняет показатель преломления, причем – линейно, т.е. между ними существует постоянный коэффициент связи. Однако когда кристалл ниобата лития допируют цинком, то коэффициент преломления меняется, и он напрямую связан с содержанием цинка [9].

Оказалось, что при увеличении количества допирующего включения от нуля до 1.5 ат. % названный коэффициент уменьшается в 7.5 раз, а при дальнейшем вводе цинка от 1.5 ат. % до 6.0 ат. % он, наоборот, возрастает в 10 раз от своей минимальной величины. И на этом своеобразии изменения оптических свойств не заканчивается. Увеличение содержания цинка свыше 6.0 ат. % вновь приводит к уменьшению коэффициента взаимодействия электрического поля с кристаллом. Причину такой сложной зависимости удалось установить кандидату физико-математических наук Б. Максимо-ву и Т. Черной. Они использовали прецизионные рентгеноструктурные методы исследований. Оказалось, что при концентрациях цинка 1.5 ат. % и 6.0 ат. % механизм его вхождения в кристалл меняется [9].

¹Фоторефракция – явление изменения показателя преломления вещества под действием света.

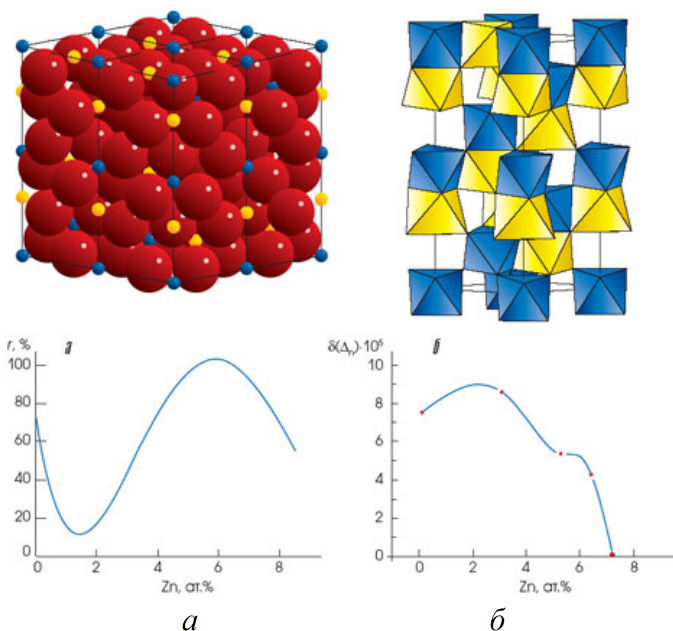


Рис. 7.3. Два представления атомной структуры ниобата лития LiNbO_3 : шариковая и полиэдрическая модели. В последнем случае вершины октаэдров (NbO_6) и (LiO_6) отвечают положениям атомов кислорода, а цвет – катиону, находящемуся внутри октаэдра. На графиках представлены зависимости линейного электрооптического эффекта (а) и фоторефракции (б) от количества допирующего ниобат лития цинка [9]

В оптике чаще всего применяются монокристаллы ниобата лития с избытком ниобия в 1,5 ат. % ($\text{Li}_{0.925}\text{Nb}_{0.015}\square_{0.060}\text{NbO}_3$), где квадратом обозначены вакансии (еще их называют структурными дефектами) в позициях лития. При допировании цинком таких кристаллов на первом этапе последний замещает избыточный ниобий. С учетом валентности элементов Li^{+1} , Nb^{+5} , Zn^{+2} , O^{-2} замещение ниобия цинком для сохранения баланса валентностей сопровождается увеличением количества лития и соответствующим сокращением вакансий в кристалле. Этот процесс продолжается до полного замещения избыточного ниобия: ($\text{Li}_{0.970}\text{Zn}_{0.015}\square_{0.015}\text{NbO}_3$) (т.е. цинка стало 1.5 ат. %). При дальнейшем увеличении количества допирующего металла он замещает литий. Такой механизм вхождения цинка в кристалл реализуется до получения состава ($\text{Li}_{0.880}\text{Zn}_{0.060}\square_{0.060}\text{NbO}_3$) (здесь цинка 6.0 ат. %). Затем при увеличении количества цинка снова происходит смена механизма его вхождения. В результате он начинает замещать ниобий в основной позиции с естественным уменьшением вакансий. При полном исчезновении последних образуется кристалл ($\text{Li}_{0.940}\text{Zn}_{0.060}\text{Nb}_{0.980}\text{Zn}_{0.020}\text{O}_3$) [9].

Таким образом, было установлено, что изменение характера зависимостей оптических характеристик кристалла от количества цинка происходит при смене механизма вхождения последнего в структуру ниобата лития. Важное влияние на его свойства оказывает и количество структурных дефектов. Данные исследования показали возможности и пределы целенаправленного изменения физических свойств рассматриваемых кристаллов [9].

§ 4. Метод изоморфных замещений

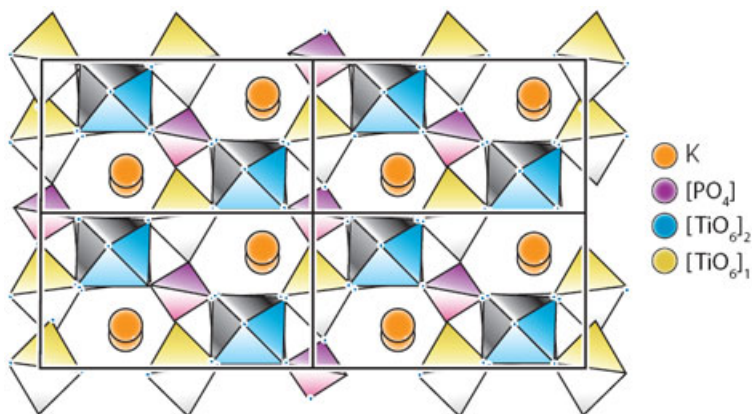
Позднее, чем исследование ниобата лития, внимание исследователей привлекло обширное семейство кристаллов во главе с титанил-фосфатом калия (KTiOPO_4). Исследования, проводившиеся в середине 90-х гг. XX в. научными группами доктора физико-математических наук Валентины Воронковой (физический факультет МГУ) и кандидата химических наук Натальи Сорокиной

(Институт кристаллографии РАН), показали, что многочисленность семейства обусловлена возможностью частичного или полного изоморфного (без смены структурного типа) замещения калия натрием, таллием, рубидием или цезием; титана – германием, оловом или ниобием, а фосфора – мышьяком. Эти кристаллы обладают уникальным набором физических свойств. Для них характерна высокая ионная электропроводность, нелинейные оптические характеристики и сегнетоэлектрический фазовый переход. Понимание структурной обусловленности перечисленных свойств кристаллов позволяет управлять ими методом замещений одних атомов другими [9].

Для того чтобы показать на атомном уровне механизмы управления свойствами кристаллов семейства титанил-фосфата калия, кратко остановимся на его строении. Основу структуры составляет ажурный каркас из кислородных октаэдров, внутри которых расположены атомы титана $[\text{TiO}_6]$, и тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Октаэдры через общие кислородные вершины соединены в зигзагообразные бесконечные цепочки. Тетраэдры связывают эти цепочки в каркас, который пронизывают широкие винтообразные каналы, в которых размещаются крупные однозарядные катионы калия (см. рис. 7.4). Нелинейные свойства этих кристаллов определяются ацентричным положением титана в октаэдрах $[\text{TiO}_6]$. В проходящих через весь кристалл цепочках чередуются укороченные сильные титанильные связи $\text{Ti} = \text{O}$ с более слабыми удлиненными $\text{Ti} - \text{O}$. Различие в связях ведет к существенному ангармонизму тепловых колебаний атомов титана, от чего в первую очередь зависит их оптическая нелинейность [9].

Кристаллы титанил-фосфата калия нашли широкое применение в высоких технологиях. В частности, их используют в качестве активной среды для удвоения частоты излучения лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом. При этом излучение с длиной волны $\lambda = 1064$ нм преобразуется в излучение с $\lambda = 532$ нм. В аналогичных условиях кристаллы кварца по эффективности уступают кристаллам KTiOPO_4 примерно в 400 раз [9].

Следует отметить, что прецизионные рентгеноструктурные ис-

Рис. 7.4. Атомная структура титанил-фосфата калия KTiOPO_4 [9]

следования позволяют понять на атомном уровне механизм суперионной проводимости по ионам калия в названных кристаллах, которая обусловлена статистической заселенностью калием (наличием вакансий) своих позиций в широких каналах жесткого каркаса из Ti -октаэдров и P -тетраэдров. Существенное увеличение ионной проводимости может быть достигнуто увеличением вакансий в позициях калия. Так, если 2 ат.% Ti^{+4} заместить на 2 ат.% Nb^{+5} , то для компенсации валентности в кристалле возникает дополнительно 2 ат.% вакансий в позициях $^{+1}$. При этом проводимость увеличивается более чем на порядок. Что касается температуры фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние, то изоморфными замещениями ее можно регулировать в пределах $350\text{--}900^\circ\text{C}$, что позволяет сегнетоэлектрику работать в разных температурных интервалах [9].

Кристаллы с высокой электропроводностью по ионам носят название твердых электролитов или супериоников. В наши дни ионика твердого тела развивается ускоренными темпами. Среди миниатюрных источников тока по запасу количества электричества на единицу веса лидируют батарейки и аккумуляторы на

основе супериоников с проводимостью по катионам лития. Крохотная литиевая батарейка в ваших ручных электронных часах не требует замены несколько лет. Детские игрушки, мобильные телефоны, портативные вычислительные машины, переносные устройства для записи электрокардиограмм и многое другое работает на таких источниках тока [9].

§ 5. Изоморфные примеси редкоземельных элементов

В первой четверти прошлого века норвежский кристаллограф В.М. Гольдшмит, изучая минерал флюорит (CaF_2) (см. рис. 7.5), встречающийся во многих месторождениях мира, установил, что он всегда содержит изоморфную примесь редкоземельных элементов – лантаноидов (TR). Позднее флюоритами в силу их особых физических свойств серьезно заинтересовались физики, материаловеды и специалисты по выращиванию монокристаллов. Эти минералы прозрачны в широком спектральном диапазоне, обладают суперионной проводимостью по анионам фтора, являются матрицами, при допировании которых получают лазерные среды и детекторы ионизирующих излучений. Группой ученых во главе с академиком РАН Вячеславом Осико было показано, что редкоземельные элементы, допирующие флюориты, не распределяются в кристалле равномерно, замещая статистически атомы кальция, а образуют наноразмерные кластеры определенного атомного строения, которое удалось определить с помощью методов нейтронографии и рентгеноструктурного анализа. Более того, оказалось, что в кальциевых флюоритах редкоземельные элементы образуют кластеры разного строения [9].

Однако кристаллы со структурой флюорита можно синтезировать на основе не только кальция, но также бария и других элементов. Именно такие соединения были наиболее детально исследованы, в результате чего удалось выявить существенные различия в их свойствах. Для примера рассмотрим, как меняется электропроводность по ионам фтора в зависимости от разных редкозе-

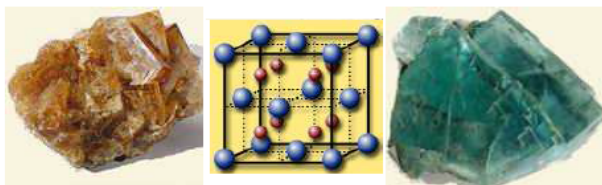


Рис. 7.5. Флюорит и модель его кристаллической решетки [9]

мельных элементов (см. рис. 7.6). Если в соединениях $(\text{Ba}_{1-x}\text{TR}_x)\text{F}_{2+x}$ проводимость монотонно спадает по мере продвижения по ряду редкоземельных элементов, то в кальциевых флюоритах $(\text{Ca}_{1-x}\text{TR}_x)\text{F}_{2+x}$ проводимость существенно возрастает для первой половины этого ряда и уменьшается для второй (рис. 7.7) [9].



Рис. 7.6. В центре рисунка – структура минерала флюорита CaF_2 , которая представляет собой трехмерную шахматную укладку заселенных кальцием и пустых правильных кубов из атомов фтора. Слева и справа показано, как в структуру флюорита встраиваются наноразмерные кластеры соответственно составов $(\text{Ca}, \text{TR})_6\text{F}_{36}$ и $(\text{Ca}, \text{TR})_4\text{O}_{26}$ [9]

В 2004 г. появился ряд работ доктора химических наук Бориса Соболева и Елены Сульяновой с соавторами (Институт кристаллографии РАН) по синтезу и структурным исследованиям ряда кадмиевых флюоритов $(\text{Cd}_{0.9}\text{TR}_{0.1})\text{F}_{2.1}$. В соединении

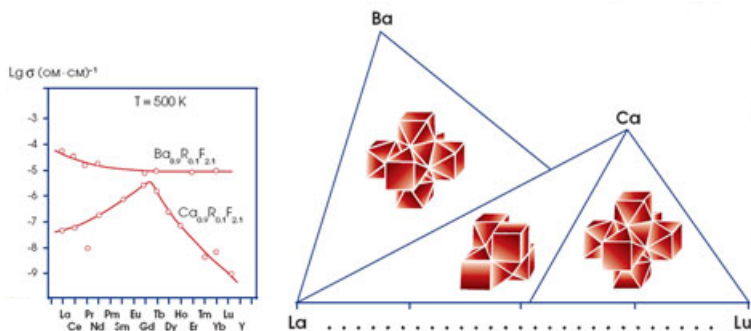


Рис. 7.7. Зависимость электропроводности по ионам фтора в Ba- и Ca-флюоритах от редкоземельных элементов. В Ba-флюорите при допировании любым редкоземельным элементом образуются кластеры $(\text{Ba}, \text{TR})_6\text{F}_{36}$. Ca-флюориты с таковыми из первой половины ряда TR-элементов содержат кластеры $(\text{Ca}, \text{TR})_4\text{F}_{26}$, а с элементами второй половины ряда образуются кластеры $(\text{Ca}, \text{TR})_6\text{F}_{36}$ [9]

$(\text{d}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})\text{F}_{2.1}$ было впервые установлено одновременное присутствие нейтральных кластеров $(\text{CdYb}_3)\text{F}_{26}$ и кластеров, несущих отрицательный заряд $[(\text{Cd}_2\text{Yb}_2)\text{F}_{26}]^{-1}$. Оказалось, что компенсация этого заряда осуществляется за счет образования вакансий в основных позициях фтора в кристаллах, что увеличивает электропроводность по анионам фтора. Полученные результаты имеют практическое значение в связи с использованием редкоземельных элементов для улучшения спектральных характеристик фоторефрактивных оптических материалов на основе CdF_2 [9].

Список использованной литературы

1. *Сонин А.С.* Беседы о кристаллофизики М.: Атомиздат, 1976. 240 с.
2. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
3. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов/ пер. Л.А. Шуваловой. М.: Из-во иностр. лит., 1960. 386 с.
4. *Гуртов В.А., Осауленко. Р.Н.* Физика твердого тела для инженеров: учеб. пособие. М.: Техносфера, 2012. 560 с.
5. *Павлов П.В., Хохлов А.Ф.* Физика твердого тела. М.: ВШ, 1985. 384 с.
6. *Вустер У.* Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов/ пер. Н.Р. Иванова. М.: Мир, 1977. 381 с.
7. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1981. Т. 4: Физические свойства кристаллов. 496 с.
8. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680 с.
9. *Симонов В.И., Мальцев А.К.* Структурная кристаллография // В мире науки. 2005. №9. С. 77–81.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Симметрия и физические свойства кристаллов	4
§ 1. Что изучает кристаллофизика?	4
§ 2. Предельные группы симметрии	7
§ 3. Соотношение точечных групп кристаллов и предельных точечных групп	13
§ 4. Принципы Кюри и Неймана	14
§ 5. Тензорное описание физических свойств кристаллов	15
§ 6. Полярный и аксиальный вектор	17
§ 7. Скаляры и псевдоскаляры	22
Глава 2. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором нулевого ранга и первого ранга	24
§ 1. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором нулевого ранга	24
§ 2. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором первого ранга (векторные свойства) . . .	26
§ 3. Указательная поверхность пьезоэлектрического эффекта	29
Глава 3. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором второго ранга	33
§ 1. Диэлектрическая проницаемость кристаллов . . .	33

§ 2. Характеристическая поверхность	37
§ 3. Влияние симметрии кристалла на свойства, описываемые тензором второго ранга	38
§ 4. Диэлектрические свойства кристаллического порошка	40
§ 5. Оптические свойства кристаллов	42
§ 6. Оптические поверхности	45
§ 7. Оптическая индикатриса	50
§ 8. Коническая рефракция	55
§ 9. Применение оптических свойств кристаллов	59
§ 10. Принцип работы поляризационных призм из монокристаллов	61
§ 11. Процессы переноса в кристаллах	63
§ 12. Тензор напряжений	66
§ 13. Тензор деформаций	74
§ 14. Тепловое расширение	82
§ 15. Методы определения коэффициентов теплового расширения	96
§ 16. Пример определения главных коэффициентов теплового расширения тетрагонального кристалла	99

Глава 4. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором третьего ранга

102

§ 1. Пьезоэлектрический эффект	102
§ 2. Физический смысл компонент матрицы пьезомодулей	104
§ 3. Влияние симметрии на вид матрицы пьезомодулей	106
§ 4. Указательные поверхности пьезоэффекта	109
§ 5. Взаимная связь пьезоэлектрических коэффициентов	111
§ 6. Примеры пьезоэлектрических кристаллов	112
§ 7. Пьезоэлектрические текстуры	116
§ 8. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов	118

Глава 5. Физические свойства кристаллов, описываемые тензором четвертого ранга	126
§ 1. Упругие свойства кристаллов. Закон Гука	126
§ 2. Физический смысл компонент тензора упругих постоянных	130
§ 3. Влияние симметрии кристаллов на тензоры упругих постоянных	131
§ 4. Постоянные упругости изотропных тел	134
§ 5. Энергия деформирования кристалла	135
§ 6. Об упругих волнах в кристаллах	138
§ 7. Электрооптический эффект	139
Глава 6. Некоторые общие проблемы кристаллофизики	146
§ 1. Экстремальные задачи кристаллофизики	146
§ 2. Проблема сравнения тензорных свойств кристаллов	154
§ 3. Проблема выбора стандартных кристаллографических и кристаллофизических систем координат	159
Глава 7. Дополнительные материалы	164
§ 1. Построение структур с помощью координационных полиэдров	164
§ 2. Структурная кристаллография для кристаллофизики	165
§ 3. Монокристаллы для оптики	166
§ 4. Метод изоморфных замещений	169
§ 5. Изоморфные примеси редкоземельных элементов .	172
Список использованной литературы	175

Учебное издание

Семенова Оксана Рифовна

Кристаллофизика

Учебное пособие

Редактор *Л. А. Богданова*

Корректор *Л. А. Семицветова*

Техническая подготовка материалов: *О. Р. Семенова*

Объем данных 5,99 Мб

Подписано к использованию 30.10.2019

Размещено в открытом доступе

на сайте www.psu.ru

в разделе НАУКА / Электронные публикации

и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр

Пермского государственного

национального исследовательского университета

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15