

ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ

УДК 621.3.082.73; 537.226.82

С. В. Богданов

(Новосибирск)

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЗНАКИ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Широкое использование пьезоэлектрического эффекта в науке и технике делает необходимым знание относительных знаков коэффициентов, описывающих пьезоэффект в данном кристалле. В статье рассмотрены знаки пьезоэлектрических констант d , e , g , h , используемых при различном выборе независимых переменных (механического напряжения σ или деформации ξ , электрического поля E или электрической индукции D) пироэлектрических кристаллов классов $6mm$, $4mm$, $mm2$. Термодинамический подход позволил установить, что аналогичные (одноименные) пьезоконстанты различных групп (т. е. d_{mij} , e_{mij} , g_{mij} , h_{mij}) должны иметь одинаковые знаки. Этот вывод справедлив не только для кристаллов упомянутых классов, но и для всех без исключения пьезоэлектрических кристаллов. Рассмотрение конкретного физического механизма возникновения пьезоэлектрической поляризации у пироэлектрических кристаллов упомянутых классов позволило установить относительные знаки пьезоэлектрических констант внутри одной группы (относительно принятого положительным d_{33}): для кристаллов с положительной электрострикцией $d_{33} > 0$, $d_{31} < 0$, $d_{32} < 0$, $d_{15} > 0$, $d_{24} > 0$; для кристаллов с отрицательной электрострикцией $d_{33} > 0$, $d_{31} < 0$, $d_{32} < 0$, $d_{15} < 0$, $d_{24} < 0$.

I. За период, прошедший с момента открытия пьезоэлектрического эффекта братьями Кюри в 1880 г., пьезоэлектрический эффект нашел широчайшее применение в науке и технике (в электронике, медицине, тензометрии, гидролокации, в космической технике). При использовании пьезоэффекта очень часто необходимо учитывать знаки коэффициентов, описывающих пьезоэффект в данном кристалле, но они не всегда известны. И если пьезомодуль d_{33} принято считать положительным, то знаки других пьезоэлектрических констант в общем случае не определены и их приходится находить экспериментально. Данная работа в какой-то степени должна ответить на вопрос о знаках пьезоэлектрических констант относительно принятого положительным d_{33} .

Остановимся на кристаллах некоторых пироэлектрических классов, для которых рассматриваемые соотношения особенно наглядны. Это кристаллы

классов $6mm$, $4mm$, $mm2$, у которых особенная полярная ось совпадает соответственно с осями L_6 , L_4 , L_2 кристаллов (кристаллофизическая ось X_3). Все они относятся к планарным классам, имеют одну и ту же предельную группу симметрии, имеют особенную полярную ось, обладают спонтанной поляризацией, имеют одинаковую матрицу пьезоэлектрических констант ($d_{31}, d_{32}, d_{33}, d_{15} = 2d_{131}, d_{24} = 2d_{232}$; для кристаллов $6mm$, $4mm$ $d_{31} = d_{32}$ и $d_{15} = d_{24}$) [1] и, как мы полагаем, имеют одинаковый механизм возникновения пьезоэффекта. Для кристаллов упомянутых классов принято считать пьезомодуль d_{33} положительным [1].

II. В зависимости от выбора независимых переменных [2] состояние пьезоэлектрического кристалла описывается следующими уравнениями (для наглядности магнитные и тепловые члены опущены):

$$(\sigma, E) \begin{cases} D_n = \varepsilon_{nm}^\sigma E_m + d_{nij} \sigma_{ij}, \\ \xi_{ij} = s_{ijkl}^E \sigma_{kl} + d_{mij} E_m, \end{cases} \quad (1a)$$

$$(\xi, E) \begin{cases} D_n = \varepsilon_{nm}^\xi E_m + e_{nij} \xi_{ij}, \\ \sigma_{ij} = c_{ijkl}^E \xi_{kl} - e_{mij} E_m, \end{cases} \quad (1б)$$

$$(\sigma, D) \begin{cases} E_n = \beta_{nm}^\sigma D_m - g_{nij} \sigma_{ij}, \\ \xi_{ij} = s_{ijkl}^D \sigma_{kl} + g_{mij} D_m, \end{cases} \quad (1в)$$

$$(\xi, D) \begin{cases} E_n = \beta_{nm}^\xi D_m - h_{nij} \xi_{ij}, \\ \sigma_{ij} = c_{ijkl}^D \xi_{kl} - h_{mij} D_m. \end{cases} \quad (1г)$$

Здесь E – напряженность электрического поля; D – электрическая индукция; σ – механическое напряжение; ξ – механическая деформация; $s^{E,D}$ – упругая податливость при постоянном E или D ; $c^{E,D}$ – упругая жесткость при постоянном E или D ; $\varepsilon^{\sigma,\xi}$ – диэлектрическая проницаемость при постоянных σ, ξ ; $\beta^{\sigma,\xi}$ – диэлектрическая непроницаемость (тензор, обратный диэлектрической проницаемости) при постоянных σ, ξ ; d, e, g, h – пьезоэлектрические константы.

Отметим, что упомянутые пьезоконстанты не независимы – они связаны между собой соотношениями [2]:

$$\begin{aligned} e_{ikl} = \varepsilon_{im}^\xi h_{mkl} = d_{ipq} c_{pqkl}^E, & \quad d_{ikl} = \varepsilon_{ij}^\sigma g_{jkl} = e_{ipq} s_{pqkl}^E, \\ g_{ikl} = \beta_{im}^\sigma d_{mkl} = h_{ipq} s_{pqkl}^D, & \quad h_{ikl} = \beta_{ij}^\xi e_{jkl} = g_{ipq} c_{pqkl}^D. \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейшем для сокращения записи будем пользоваться матричной формой записи тензоров. Как уже упоминалось, пьезомодуль d_{33} принято считать положительным. Нас же будут интересовать знаки других пьезоконстант (т. е. знаки относительно d_{33}).

Кристалл	Класс	d_{33}	d_{31}	d_{32}	d_{15}	d_{24}	e_{33}	e_{31}	e_{32}	e_{15}	e_{24}	Стр. в [4]
Сульфид кадмия (CdS)	6mm	> 0	< 0		< 0		> 0 > 0	> 0 < 0		> 0 < 0		196
Селенид кадмия (CdSe)	6mm	> 0	< 0 > 0		> 0 < 0		> 0	< 0		< 0		205
Титанат бария (BaTiO ₃)	4mm	> 0	< 0		> 0		> 0*	< 0*		> 0*		310
Фресноит (Ba ₂ Sr ₂ TiO ₈)	4mm	> 0	> 0		> 0		> 0*	> 0*		> 0*		532
Галлат лития (LiGaO ₂)	mm2	> 0	< 0 > 0 < 0	< 0 > 0 < 0	< 0 > 0	< 0 > 0	> 0 > 0	< 0	< 0	< 0 > 0	< 0 > 0	494
Германат лития (Li ₂ GeO ₃)	mm2	> 0	< 0 > 0	< 0 > 0	< 0	> 0	> 0 > 0	< 0	< 0	< 0 < 0	> 0 < 0	499

Примечание. Здесь знаком * отмечены расчетные значения.

По существу, этот вопрос распадается на два.

1. Каковы относительные знаки констант различных групп (т. е. каковы знаки, например, e_{33} или g_{33} относительно d_{33} либо e_{31} , g_{31} относительно d_{31} и т. д.).

2. Каковы относительные знаки пьезоконстант внутри данной группы (т. е. каковы знаки, например, d_{31} , d_{32} относительно d_{33}).

Вопрос о знаках пьезоэлектрических констант не является праздным: в подавляющем большинстве случаев измеряемой величиной являются пьезоэлектрические модули d_{mij} , и, как правило, они вычисляются динамическим методом [3], который дает значение квадрата измеряемой величины, т. е. не позволяет определить ее знак. Кроме того, пьезоэлектрические постоянные e_{mij} обычно рассчитываются по измеренным d и c^E , что, при наличии заметных погрешностей, может привести к искажению их знака. Автору не известны работы, в которых относительные знаки пьезоконстант обсуждались бы на основе каких-либо фундаментальных принципов. Так, например, обстоятельный труд [1] не содержит на этот счет никаких указаний. Наблюдается сугубая пестрота знаков пьезоконстант кристаллов, относящихся к одному и тому же кристаллографическому классу, и даже к одному и тому же кристаллу.

Для иллюстрации сказанного приведем данные об относительных знаках пьезоконстант некоторых рассматриваемых кристаллов (см. таблицу), почерпнутые нами из известного справочника [4].

Остановимся на поставленных выше вопросах отдельно.

III. Рассмотрим относительные знаки пьезоконстант различных групп. Обратимся к термодинамическим потенциалам, при использовании которых были получены приведенные уравнения состояния (1a)–(1г). Напомним, что каждый термодинамический потенциал является функцией состояния системы (кристалла) и в терминах выбранных независимых переменных

отражает энергию, запасенную кристаллом. Устойчивое состояние системы при выбранных независимых переменных достигается при минимуме соответствующего термодинамического потенциала. Отсюда непосредственно следует, что положительное приращение любого термодинамического потенциала соответствует увеличению запасенной кристаллом энергии.

В зависимости от выбора независимых переменных используются следующие термодинамические потенциалы [5].

1. Внутренняя энергия $U(\xi, D)$. Полный дифференциал $dU = \sigma_{ij} d\xi_{ij} + E_n dD_n$. В уравнениях состояния используется тензор пьезоконстант Мэсона h .

2. Энтальпия $H(\sigma, E)$. Полный дифференциал $dH = -\xi_{ij} d\sigma_{ij} - D_n dE_n$. В уравнениях состояния используется тензор пьезомодулей d .

3. Упругая энтальпия $H_1(\sigma, D)$. Полный дифференциал $dH_1 = -\xi_{ij} d\sigma_{ij} + E_n dD_n$. В уравнениях состояния используется тензор пьезоконстант Харкевича g .

4. Электрическая энтальпия $H_2(\xi, E)$. Полный дифференциал $dH_2 = \sigma_{ij} d\xi_{ij} - D_n dE_n$. В уравнениях состояния используется тензор пьезоэлектрических постоянных e .

Если при выбранных независимых переменных в полный дифференциал соответствующего термодинамического потенциала подставить значения зависимых переменных из выписанных выше уравнений состояния (1a)–(1r) и проинтегрировать, то получим выражение для приращения части термодинамического потенциала, связанного с пьезоэффектом:

$$\begin{aligned} \Delta H^p &= -d_{ikl} \sigma_{kl} E_i, & \Delta H_2^p &= -e_{ikl} \xi_{kl} E_i, \\ \Delta H_1^p &= -g_{ikl} \sigma_{kl} D_i, & \Delta U^p &= -h_{ikl} \xi_{kl} D_i. \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) видно, что приращение пьезоэлектрической части любого термодинамического потенциала имеет одинаковую структуру: произведение пьезоконстант и соответствующих независимых переменных. Таким образом, при положительных независимых переменных знак пьезоэлектрической части приращения любого термодинамического потенциала определяется знаком используемой пьезоконстанты. Это позволяет сделать важный вывод: *знаки всех аналогичных пьезоконстант различных систем (например, e_{311} , d_{311} , g_{311} , h_{311}) должны быть одинаковыми*. Иначе мы пришли бы к противоречию: например, увеличение напряженности электрического поля, исходя из одного термодинамического потенциала, приводило бы к увеличению запасенной кристаллом энергии, а исходя из другого – к ее уменьшению.

Из (3) также следует, что все пьезоэлектрические константы должны обращаться в нуль одновременно. Это означает, что *не существует кристаллов, у которых какой-либо пьезомодуль $d_{mij} = 0$, а одноименная ему пьезоконстанта e_{mij} (g_{mij} , h_{mij}) $\neq 0$* . (Последнее представляется тривиальным. Тем не менее в [6] авторы пишут, что у кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ $e_{14} = 0$, а $d_{14} \neq 0$.) Сделанные выводы справедливы для всех без исключения пьезоэлектрических кристаллов, поскольку для их обоснования не привлекались соображения, основанные на принципах симметрии.

Вывод о том, что знаки всех аналогичных пьезоконстант различных систем должны быть одинаковыми, можно продемонстрировать другим способом. Для этой цели воспользуемся выражениями (2). Отметим, что у всех

описываемых кристаллов тензор диэлектрической проницаемости диагонален, т. е. отличны от нуля лишь компоненты ϵ_{ii} . Учитывая это обстоятельство, из (2) получаем: $e_{ikl} = \epsilon_{ij}^{\xi} h_{ikl}$, $d_{ikl} = \epsilon_{ij}^{\sigma} g_{ikl}$. Отсюда, поскольку ϵ_{ii} всегда больше нуля, видно, что знаки d и g , e и h одинаковы. Тем не менее, исходя из (2), показать в общем виде, что знаки e и d одинаковы, затруднительно.

IV. Общие принципы, такие как принцип Неймана и термодинамика кристаллов [1, 7], не дают возможности однозначно установить относительные знаки пьезоконстант. Принцип Неймана гласит: «Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла». Здесь под симметрией физических свойств кристалла понимается симметрия тензора, описывающего физическое свойство, или, другими словами, симметрия указательной (или характеристической) поверхности данного тензора. Пьезоэлектрические константы задают вид этой поверхности. Изменение знака какой-либо пьезоконстанты приведет к изменению формы поверхности. Однако принцип Неймана и не требует сохранения формы поверхности – он требует лишь сохранения ее симметрии. И если при замене знака какой-либо пьезоконстанты симметрия указательной поверхности не изменилась, то такая замена допустима. (Так, например, симметрия эллипсоида, однополостного и двухполостного гиперболоидов может быть одинаковой, хотя сами фигуры вовсе не похожи друг на друга.)

Термодинамическое рассмотрение позволяет установить равенство коэффициентов сопряженных эффектов (прямой и обратный пьезоэффекты, пьезоэлектрический и электрокалорический эффекты и т. д.) и, как было показано выше, установить равенство знаков пьезоконстант различных групп. В то же время термодинамическое рассмотрение не дает информации об относительных знаках пьезоконстант одной группы – о них можно судить лишь косвенно. Действительно, если для рассматриваемых кристаллов развернуть приведенное выражение (3), то для ΔH^p получим:

$$\Delta H^p = -(d_{31}\sigma_{11} + d_{32}\sigma_{22} + d_{33}\sigma_{33})E_3 - d_{15}(\sigma_{13} + \sigma_{31})E_1 - d_{24}(\sigma_{23} + \sigma_{32})E_2.$$

Если $d_{33} > 0$, то энергетически выгоднее, чтобы знаки d_{31} и d_{32} были отрицательными (хотя это и не обязательно). О знаках d_{15} и d_{24} из приведенного соотношения вообще ничего сказать нельзя.

Чтобы выяснить относительные знаки пьезоэлектрических констант, следует обратиться к физическому механизму возникновения пьезоэлектрической поляризации в кристаллах данной группы. Он, как мы полагаем, состоит в следующем. При приложении к кристаллу механических напряжений частицы смещаются из своих положений равновесия, смещаются и электрические центры положительных и отрицательных зарядов элементарной ячейки, и, следовательно, изменяется ее дипольный момент, т. е. спонтанная поляризация $P_s \equiv P_3$ кристалла. Ее приращение $\Delta P_s = (\Delta P_1, \Delta P_2, \Delta P_3)$ и представляет собой возникающую пьезоэлектрическую поляризацию P_i . Причем ΔP_3 возникает при воздействии нормальных напряжений $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, а $\Delta P_1, \Delta P_2$ – при воздействии касательных напряжений σ_5, σ_4 (σ_{13}, σ_{23}) соответственно.

Выясним причину существования пьезомодулей d_{33}, d_{31}, d_{32} . Пьезомодуль d_{33} определяет приращение спонтанной поляризации ΔP_3 при приложении к кристаллу механического напряжения σ_{33} (или деформацию

ξ_{33} при приложении электрического поля E_3). Пьезомодули d_{31} и d_{32} – приращение спонтанной поляризации ΔP_3 , вызванное σ_1, σ_2 .

Рядом авторов [8, 9] было показано, что пьезомодуль d_{33} можно представить в виде

$$d_{33} = 2Q_{33}\alpha_{33}P_s,$$

где Q_{33} – коэффициент электрострикции, α_{33} – диэлектрическая восприимчивость, $P_s \equiv P_3$ – спонтанная поляризация.

Рассмотрим кристаллы с положительной электрострикцией. У них Q_{33} больше нуля и, следовательно, «реальный» пьезомодуль d_{33} также больше нуля. В то же время приращение спонтанной поляризации ΔP_3 , вызванное механическим напряжением σ_3 , будет равно $d_{33}\sigma_3$. Поскольку $d_{33} > 0$, то при приложении положительного (растягивающего) напряжения σ_3 приращение спонтанной поляризации ΔP_3 тоже будет положительным. Следовательно, у кристаллов с положительной электрострикцией приложение растягивающего напряжения σ_3 приводит к увеличению P_s . Таким образом, деформация образца, возникающая при приложении положительного механического напряжения σ_3 (удлинение вдоль оси X_3 и сокращение вдоль X_1 и X_2), приводит к появлению положительного ΔP_3 , и это соответствует положительному пьезомодулю (в данном случае d_{33}). Почти аналогичную деформацию вызывает отрицательное напряжение σ_1 (или σ_2), и, следовательно, возникающее при их воздействии ΔP_3 также является положительным. (Мы полагаем, что увеличение размера c и уменьшение размера a элементарной ячейки при напряжении σ_1 влияют сильнее, чем увеличение размера b , поскольку всегда $s_{11} > |s_{12}|$. То же самое можно сказать и о воздействии напряжения σ_2 .) Поэтому d_{31} и d_{32} следует считать отрицательными.

Это утверждение можно сделать более наглядным, если его выразить иначе: и растягивающее напряжение σ_3 , и сжимающие напряжения σ_1, σ_2 увеличивают отношение $c/a(b)$ элементарной ячейки, и, следовательно, возникающие при этих нагрузках ΔP_3 должны быть одного и того же знака. Такой подход оказывается наглядным при рассмотрении действия отдельно заданных деформаций $\xi_{11}, \xi_{22}, \xi_{33}$ и позволяет непосредственно убедиться, что знаки d и e одинаковы.

Рассмотрим действие сдвиговых напряжений. Сдвиговые напряжения как бы «наклоняют» спонтанную поляризацию в направлении сдвига, и возникает приращение ΔP_s , ортогональное к P_s . При этом положительное сдвиговое напряжение σ_5 (σ_{13}) вызывает приращение спонтанной поляризации ΔP_1 и $\Delta P_1 > 0$. Аналогично напряжение σ_4 (σ_{23}) вызывает приращение спонтанной поляризации $\Delta P_2 > 0$. Таким образом, положительное σ_5 приводит к положительному ΔP_1 , а положительное σ_4 – к положительному ΔP_2 . Следовательно, у кристаллов рассматриваемых классов пьезоэлектрические модули d_{15} и d_{24} положительны.

Проведенное рассмотрение позволяет установить, что у кристаллов классов $6mm, 4mm, mm2$ с положительной электрострикцией должны быть следующие знаки пьезоэлектрических модулей: $d_{33} > 0, d_{31} < 0, d_{32} < 0, d_{15} > 0, d_{24} > 0$. Такие же знаки имеют и другие пьезоконстанты, используемые при ином выборе независимых переменных.

Рассмотрим теперь кристаллы с отрицательной электрострикцией. У них $Q_{33} < 0$ и «реальный» пьезомодуль $d_{33} = 2Q_{33}\alpha_{33}P_s$ отрицателен. (При приложении положительного напряжения σ_3 приращение спонтанной поля-

ризации $\Delta P_s = \Delta P_3 = d_{33}\sigma_3$ отрицательно.) Однако принято считать [1], что у кристаллов рассматриваемых классов пьезомодуль d_{33} положительный. Это означает, что у них положительное направление оси X_3 выбирается так, чтобы оно совпадало с направлением вектора ΔP_s , вызванного положительным напряжением σ_3 . Таким образом, если у кристаллов с положительной электрострикцией спонтанная поляризация совпадает по направлению с осью X_3 (т. е. положительна), то у кристаллов с отрицательной электрострикцией она имеет противоположное направление, т. е. отрицательна. (Заметим, что чисто формальное требование $d_{33} > 0$ при отрицательном Q_{33} выполнимо лишь при $P_s < 0$.)

Как и для кристаллов с положительной электрострикцией, отрицательные напряжения σ_1 или σ_2 будут приводить к приращению ΔP_3 того же знака, что и положительное σ_3 , т. е. знаки d_{31} и d_{32} следует считать отрицательными. Однако положительные напряжения σ_{13} (σ_5) или σ_{23} (σ_4) теперь вызовут отрицательные приращения спонтанной поляризации ($-\Delta P_1$ или $-\Delta P_2$), т. е. знаки пьезомодулей d_{15} и d_{24} следует считать отрицательными.

Кристаллы рассматриваемых классов с отрицательной электрострикцией должны иметь следующие знаки пьезоконстант: $d_{33} > 0, d_{31} < 0, d_{32} < 0, d_{15} < 0, d_{24} < 0$.

V. В качестве иллюстрации рассмотрим кристалл титаната бария (BaTiO_3), обладающий положительной электрострикцией. Титанат бария достаточно хорошо изучен, и связь между спонтанной поляризацией и деформациями элементарной ячейки хорошо известна (см., например, [9, 10]). В кубической фазе (выше точки Кюри) титанат бария спонтанной поляризацией не обладает. Ион титана находится в центре элементарной ячейки, и электрические центры ее положительных и отрицательных зарядов совпадают. При переходе в тетрагональную фазу ион титана смещается из центра элементарной ячейки вдоль оси L_4 по направлению к одному из ионов кислорода. Несколько смещаются также и другие ионы элементарной ячейки. В результате возникает спонтанная поляризация, а элементарная ячейка испытывает тетрагональное искажение: она удлиняется вдоль оси X_3 (направление смещения иона титана) и сокращается вдоль осей X_1 и X_2 . Очень важно отметить, что по мере роста тетрагональности растет и спонтанная поляризация. Положительное σ_{33} или отрицательные σ_{11}, σ_{22} должны вызывать увеличение спонтанной поляризации. При переходе в ромбическую фазу элементарная ячейка испытывает сдвиг в плоскости (010) (или в плоскости (100)), т. е. испытывает деформацию ξ_{13} (или ξ_{23}). Спонтанная поляризация при этом изменяет свое направление — она оказывается направленной по [101] (или [011]). Таким образом, деформация ξ_{13} приводит к появлению составляющей спонтанной поляризации вдоль оси X_1 , а деформация ξ_{23} — к появлению составляющей спонтанной поляризации вдоль оси X_2 .

Этих фактов достаточно, чтобы независимо установить знаки пьезоэлектрических модулей $d_{31} = d_{32}$ и $d_{15} = d_{24}$ относительно d_{33} . Непосредственно видно, что $d_{33} > 0, d_{31} < 0, d_{32} < 0, d_{15} > 0, d_{24} > 0$.

В заключение автор выражает благодарность д-ру физ.-мат. наук М. К. Балакиреву за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-18555).

Установленные знаки пьезоэлектрических констант позволяют получить ряд соотношений между пьезоэлектрическими модулями d и коэффициентами упругой жесткости c^E . Действительно, воспользовавшись выражениями (2) пьезоэлектрические постоянные e_{3i} можно представить в виде (ниже для упрощения записи индекс E у коэффициентов упругой жесткости опущен):

$$e_{31} = d_{31}c_{11} + d_{32}c_{12} + d_{33}c_{13},$$

$$e_{32} = d_{31}c_{12} + d_{32}c_{22} + d_{33}c_{23},$$

$$e_{33} = d_{31}c_{13} + d_{32}c_{23} + d_{33}c_{33}.$$

Примем во внимание, что $d_{33}, e_{33} > 0$, а $d_{31}, d_{32}, e_{31}, e_{32} < 0$; тогда

$$e_{31} = -|d_{31}|c_{11} - |d_{32}|c_{12} + d_{33}c_{13} < 0,$$

$$e_{32} = -|d_{31}|c_{12} - |d_{32}|c_{22} + d_{33}c_{23} < 0,$$

$$e_{33} = -|d_{31}|c_{13} - |d_{32}|c_{23} + d_{33}c_{33} > 0.$$

Перепишем эти соотношения в виде

$$\begin{aligned} d_{33}c_{13} &< |d_{31}|c_{11} + |d_{32}|c_{12}, & d_{33} &< |d_{31}|\frac{c_{11}}{c_{13}} + |d_{32}|\frac{c_{12}}{c_{13}}, \\ d_{33}c_{23} &< |d_{31}|c_{12} + |d_{32}|c_{22}, & d_{33} &< |d_{31}|\frac{c_{12}}{c_{23}} + |d_{32}|\frac{c_{22}}{c_{23}}, \\ d_{33}c_{33} &> |d_{31}|c_{13} + |d_{32}|c_{23}, & d_{33} &> |d_{31}|\frac{c_{13}}{c_{33}} + |d_{32}|\frac{c_{23}}{c_{33}}. \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

Для кристаллов классов 6mm и 4mm $d_{31} = d_{32}, c_{11} = c_{22}, c_{13} = c_{23}$ и предыдущие соотношения упрощаются:

$$\frac{d_{33}}{|d_{31}|} < \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{13}}, \quad \frac{d_{33}}{|d_{31}|} > \frac{2c_{13}}{c_{33}}. \quad (\text{П2})$$

Соотношения (П1) и (П2) показывают, что между пьезоэлектрическими модулями и константами упругой жесткости существует внутренняя связь.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Представляет интерес проследить, как трансформируется термодинамический потенциал (точнее, его приращение, связанное с пьезоэффектом) при переходе от одних независимых переменных к другим, скажем, от σ и E к ξ и D . При этом приращение энтальпии $\Delta H^p(\sigma, E)$ должно перейти в приращение внутренней энергии $\Delta U^p(\xi, D)$.

Выполним замену переменных в два этапа. На первом этапе при неизменном («нулевом») механическом напряжении σ выразим E через D и подставим это значение в ΔH^p . Поскольку $E_i = \beta_{ij}^\sigma D_j$, то

$$\Delta H^p = -d_{ikl} \sigma_{kl} E_i = -\beta_{ij}^\sigma d_{ikl} \sigma_{kl} D_j.$$

Примем во внимание, что тензор диэлектрической непроницаемости β симметричен, т. е. $\beta_{ij}^\sigma = \beta_{ji}^\sigma$. Тогда $\Delta H^p = -\beta_{ji}^\sigma d_{ikl} \sigma_{kl} D_j$, но свертка $\beta_{ji}^\sigma d_{ikl} = g_{jkl}$ (см. (2)), и ΔH^p принимает вид

$$\Delta H^p = -g_{jkl} \sigma_{kl} D_j,$$

что равно $\Delta H_1^p(\sigma, D)$. Таким образом, при замене переменной E на D приращение энтальпии ΔH^p переходит в приращение упругой энтальпии ΔH_1^p .

На втором этапе проследим трансформацию приращения упругой энтальпии ΔH_1^p в приращение внутренней энергии $\Delta U^p(\xi, D)$ при замене независимой переменной σ на независимую переменную ξ . Для этого при неизменной индукции D выразим механическое напряжение σ через деформацию ξ и подставим это значение в ΔH_1^p . Поскольку $\sigma_{kl} = c_{klpq}^D \xi_{pq}$ и $g_{jkl} c_{klpq} = h_{jprq}$, то

$$\Delta H_1^p = -g_{jkl} \sigma_{kl} D_j = -g_{jkl} c_{klpq}^D \xi_{pq} D_j = -h_{jprq} \xi_{pq} D_j = \Delta U^p(\xi, D).$$

Таким образом, использование независимых переменных ξ и D вместо независимых переменных σ и E автоматически приводит к замене энтальпии на внутреннюю энергию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. С. 641, 622.
2. Физическая акустика /Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1966. Т. 1, Ч. А.
3. IRE standards of piezoelectric crystals // Proc. IRE. 1958. 46. P. 764.
4. Акустические кристаллы /Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982.
5. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
6. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric 5 PbO 3 GeO₂ crystals // J. Appl. Phys. 1972. 43, N 3. P. 771.
7. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 207.
8. Mason W. P. Piezoelectric or electrostrictive effect in barium titanate ceramics // Phys. Rev. 1948. 73, N 11. P. 1398.
9. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971.
10. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества. М.: Атомиздат, 1973.

Поступила в редакцию 17 сентября 1998 г.