

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ

537,228.1(09)

**РАБОТЫ ПЬЕРА КЮРИ В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛОФИЗИКИ
(К 100-летию обнаружения пьезоэлектрического эффекта)***В. А. Коцик, И. С. Рез*

100 лет назад, в 1880 г., в журнале «Comptes Rendues» появилась небольшая заметка братьев Пьера и Жака Кюри, озаглавленная «Образование полярного электричества под действием давления в гемидрических кристаллах с косыми гранями» (¹, с. 9). Пьеру Кюри в то время шел 24 год, и это была его вторая научная публикация, возвестившая миру об обнаружении в кристаллах нового физического явления — пьезоэлектричества. Братья Кюри писали:

«Мы нашли новый способ образования полярного электричества в тех же самых кристаллах (речь шла о пироэлектриках. — *В. К.*). Этот способ состоит в том, что последние подвергаются переменному давлению в направлении их осей гемидрии (полярных осей. — *В. К.*) ...». ... Наши опыты были проведены с цинковой обманкой, хлорноватокислым натрием, борацитом, турмалином, кварцем, каламином, топазом, правой винно-каменной кислотой, сахаром и сегнетовой солью. У всех этих кристаллов вызванные сжатием явления по направлению такие же, как и при охлаждении: при снятии сжатия явления имеют такое же направление, как и при нагревании. Тут имеется очевидная связь, которая позволяет в обоих случаях отнести явления к одной и той же причине и объединить их следующим утверждением:

Какова бы ни была причина, всякий раз, когда гемидрический непрозрачный кристалл с косыми гранями сжимается, возникает электрическая поляризация определенного направления; всякий раз, когда этот кристалл растягивается, выделение электричества происходит в противоположном направлении. Если этот взгляд верен, то явления, создаваемые сжатием, должны иметь такое же направление, так и те, которые обусловлены нагреванием в веществах, обладающих отрицательным коэффициентом расширения вдоль гемидрической оси».

В своих воспоминаниях о Пьере Кюри Мария Кюри пишет (², с. 17): «Это открытие не было случайным, к нему привели размышления о симметрии кристаллического вещества, позволившие братьям предвидеть возможность такой поляризации... С экспериментальным искусством, редким для их лет, юные физики полностью исследовали новое явление, установили условия симметрии, необходимые для его получения в кристалле, нашли количественные закономерности, удивительно простые, а также измерили величину констант для некоторых кристаллов». Чуть позднее братья обнаружили и обратный пьезоэлектрический эффект — явление, предсказанное Липшманом, и создали ряд приборов — среди них пьезокварц и бикварцевая пластинка.

По-видимому, уже в 1880 г. у Пьера Кюри сформировалось убеждение, что для реализации физического явления необходимо снять запреты, накладываемые условиями симметрии материальной среды на существование явления: явление может существовать лишь в среде, симметрия которой совместима с симметрией явления. Действительно, в статье «О симметрии» (1884 г.) содержится первоначальная формулировка принципа Кюри: «Для того, чтобы фигура правильно изображала свойство в некоторой точке, нужно, чтобы она обнаруживала те же элементы повторяемости и симметрии, что и вся совокупность действий, производимых этим свойством, или лучше сказать, что и совокупность причин, вызвавших возникновение этого свойства в рассматриваемой точке» (1, с. 93).

Более полно принцип Кюри как симметрический аспект принципа причинности был сформулирован спустя 10 лет в статье «О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей» (1, с. 111):

«Можно также видеть, что при наложении нескольких явлений различной природы в одной и той же системе их диссимметрии складываются. Элементами симметрии системы остаются только те, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно».

«Когда некоторые причины производят некоторые действия, элементы симметрии причин должны обнаруживаться в этих произведенных действиях».

Когда некоторые действия проявляют некоторую диссимметрию, то эта диссимметрия должна обнаруживаться и в причинах, их порождающих».

Эти положения иллюстрируются далее на ряде примеров: «Пьезоэлектрические кристаллы по необходимости обладают симметрией подгруппы электрического поля, так как нагревание, предполагаемое однородным, само по себе не вносит никакой диссимметрии. Пьезоэлектрические кристаллы более многочисленны, чем пьезоэлектрические: ... в их число входят все последние и, кроме того, они включают кристаллы, симметрия которых только под действием механических усилий становится ниже, чем симметрия электрического поля».

Можно заметить, что допустимая симметрия пьезоэлектрических кристаллов определена здесь более точно, чем в статье 1880 г.

Помимо формулировки симметрического аспекта принципа причинности, Пьеру Кюри принадлежит и ряд других замечательных результатов в области теории симметрии. С полным правом мы можем считать Пьера Кюри провозвестником идеи цветной симметрии (содержащейся в его концепции симметрии материальной среды) и калибровочных преобразований уравнений физических эффектов (метод ренормгруппы). Предельные группы симметрии, выведенные Кюри, позволили построить классификацию направленных тензорных величин по типам симметрии. Принцип симметрии, использованный Кюри для предсказания, поиска и исследования пьезоэлектрического и магнитоэлектрического эффектов, широко используется для тех же целей в обобщенной формулировке в современной кристаллофизике^{3, 4}.

Открытие братьев Кюри дало мощный импульс бурному развитию электрофизики диэлектриков, наблюдающемуся в наши дни, и эта заметка была бы неполной, если бы мы не попытались рассмотреть в ней основные этапы последующего развития и современного состояния исследований и применений пьезоэлектричества и связанных с ним свойств кристаллических веществ. По нашим данным, к 1980 г. были количественно изменены пьезоэлектрические свойства у 385 структур, пьезоэлектрические — у 98 сегнетоэлектрические — у 405, линейные электрооптические — у 189 и нелинейные оптические — у 98⁵⁻⁷.

Не останавливаясь на раннем этапе развития научных и прикладных исследований в этой области, связанных с именами Ланжевена, Кэди, Никольсона, Дебая, Сирса, Бикара, Люка, Соколова и других ученых, конспективно охарактеризуем главнейшие из существующих и перспективных применений диэлектрических кристаллов без центра симметрии. Исторически наиболее ранними были пьезоэлектрические применения. Старейший из пьезоэлектриков — монокристаллический пьезокварц продолжает доминировать в области стабилизации частоты разнообразных радиоэлектронных устройств — от бытовых часов до прецизионных фильтров на объемных и поверхностных акустических волнах. Основными по объему производства пьезоэлектрическими материалами, используемыми в ультразвуковой и электроакустической (включая гидроакустическую) аппаратуре, являются различные виды поляризованной сегнетокерамики, преимущественно на основе цирконата — титаната свинца со структурой перовскита, изготовляемые в количестве многих тысяч тонн и миллиардов штук изделий — радиодеталей и компонентов: конденсаторов, резисторов, пьезотрансформаторов, позисторов, варикондов и многих других.

Пьезоэлектрические свойства, впервые выявленные еще в глубокой древности, в наши дни создали основу для разработки и использования широкого спектра приборов, обеспечивших получение интереснейших результатов в столь различных областях, как инфракрасная съемка из космоса, медицинская диагностика, охрана объектов и технологический контроль.

Основными материалами, применяемыми в электрооптических устройствах амплитудной и фазовой модуляции, а также для отклонения пучков излучения лазеров, являются монокристаллы семейства дигидрофосфата калия (KDP—DKDP, ADP, CDA, DCDA), ниобата и танталата лития, германо- и силикосилленита.

Высокая оптическая нелинейность таких нецентросимметричных кристаллов, как ниобат и иодат лития, в сочетании с высокой лучевой прочностью кристаллов типа KDP обеспечили создание современных нелинейнооптических преобразователей частоты — генераторов второй, третьей и четвертой гармоник лазеров на гранате и стекле с неодимом, так же как параметрическую генерацию света и визуализацию инфракрасного излучения методом преобразования частоты вверх.

В заключение оценим меру выявленности ацентрических структур (а. ц. с.) с интересующими нас особыми свойствами. Средний статистический вес а. ц. с. в общем числе веществ, определенных с точностью до точечной группы, превышает 30%. В настоящее время известно более 2 миллионов индивидуальных веществ, в том числе около 3000 минералов и более 40 000 неорганических и комплексных соединений (остальные — органические и биорганические соединения и биополимеры). Возможное количество а. ц. с. превышает 600 000, из которых, как указано выше, особые свойства выявлены примерно у 2000, измерены у ~600, а используются не более чем у 50 диэлектриков.

Сказанное иллюстрирует огромность поля предстоящих исследований в наступившем втором столетии изучения родственных пьезоэлектричеству свойств, сопряженных с ацентричностью кристаллических структур. Основываясь на том, что подавляющее большинство а. ц. с. — диэлектрики, представляется правомерным утверждение о близости наступления в электронной технике стадии диэлектроники, которая следует за стадиями вакуумной и полупроводниковой электроники, не отменяя их, а дополняя и сосуществуя с ними.

Завершим наш краткий исторический очерк словами Жолио-Кюри (цит. по ², с. 106): «Для оценки пути, пройденного наукой, характерен пример Пьера Кюри..., выполнившего много работ, каждая из которых

могла бы прославить любого ученого — открытие пьезоэлектричества, открытие законов симметрии в физических явлениях и основных законов магнетизма, наконец, совместно с Марией Кюри открытие радиоактивных элементов».

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К ю р и П. Избранные труды.— М.; Л.: Наука, 1966.
2. К ю р и М. Пьер Кюри.— М.: Наука, 1963.
3. Ш у б н и к о в А. В., К о п ц и к В. А. Симметрия в науке и искусстве.— М.: Наука, 1972.
4. Проблемы современной кристаллографии/Ред. Б. К. Вайнштейн.— М.: Наука, 1975.— С. 42—60.
5. К о п ц и к В. А.— Кристаллография, 1963, т. 8, с. 319; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, т. 20, с. 219.
К о п ц и к В. А. и др.— Вестн. Моск. ун-та, 1958, № 6, с. 91.
6. Р е з И. С.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, т. 22, с. 1472; Кристаллография, 1960, т. 5, с. 63.
7. L a n d o l t - B ö r n s t e i n. Zahlenwerte und Tabellen. Neue Serie. Bd. III/11.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.