

АНОМАЛІЇ П'ЄЗООПТИЧНОГО ЕФЕКТУ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІЙ ФАЗІ КРИСТАЛІВ

Б. Г. Мищик

*Львівський центр Інституту космічних досліджень НАНУ та НКАУ,
вул. Наукова, 5а, Львів, 79000, Україна*

(Отримано 25 грудня 2003 р.; в остаточному вигляді — 1 червня 2004 р.)

Проаналізовано багато праць, у яких виявлено температурні аномалії п'єзооптичного ефекту в кристалах зі структурними фазовими переходами. Доведено, що головними критеріями таких аномалій у сегнетоелектричній фазі є величини зміщення температури фазового переходу під дією механічного напруження, величини термооптичних коефіцієнтів і їх похідних по температурі. Механізм аномалій п'єзооптичних коефіцієнтів у сегнетоелектриках поширений на сегнетоеластичні та кристали з несумірною фазою, а також на інші фізичні ефекти, індуковані механічним напруженням: п'єзоелектричний, пружну деформацію, п'єзогіраційний, зміну кута між оптичними осями, повороти оптичної індикатриси. Вдалося також формалізувати обґрунтування температурних аномалій релаксації п'єзооптичного ефекту в сегнетоелектриках на основі п'єзокалоричного механізму. Відповідні розрахунки узгоджуються з експериментальними даними в межах похибки $\sim 10\%$, типової для п'єзооптичних досліджень.

Ключові слова: п'єзооптичні коефіцієнти, сегнетоелектрики, фазові переходи, температурні аномалії, п'єзооптична релаксація.

PACS number(s): 78.20.Nr

ВСТУП

За останні десятиліття різко зросла чисельність праць, присвячених вивченню п'єзооптичного ефекту (ПОЕ) в кристалах, зокрема й останніми роками [1–7]. Особливо багато робіт стосується вивчення температурних аномалій п'єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) у сегнетоелектричних кристалах, наприклад, [8–13], природи цих аномалій [14–19], поведінки ПОК у несумірній фазі, наприклад, [20–24]. До нових напрямків п'єзооптики слід віднести ПОЕ в кристалах з інверсією знака двозаломлення [25–31], вивчення зміни двозаломлення під дією механічних напружень кручення та згину [32–36] і дослідження релаксацій ПОЕ, наприклад, [6, 37–40].

Усі ці праці стосуються ПОК двозаломлення та ПОК різниці ходу. Щодо абсолютних ПОК, які описують зміни показника заломлення кристала або повороти оптичної індикатриси під дією механічного напруження, то досить повний огляд таких праць зроблено в [41], а методику визначення абсолютних ПОК для всіх класів симетрії описано в [1].

У пропонованій оглядовій статті основну увагу зосереджено на температурних аномаліях ПОЕ в сегнетоелектричних кристалах. Виявлені закономірності поширено на сегнетоеластичні кристали та кристали з несумірною фазою. Релаксації ПОЕ та їхній механізм продемонстровано на модельних кристалах групи тригліцинсульфату (ТГС).

Ще в працях [42,43] на основі висновків термодинамічної теорії ПОЕ чітко сформульовано, що п'єзо- та пружнооптичні ефекти не повинні зазнавати аномалій у ділянці фазових переходів (ФП) сегнетоелектриків, і тому названо ці ефекти "істинними". Однак піз-

ніше багатий експериментальний матеріал щодо температурних залежностей ПОК двозаломлення π_{km}^* і ПОК різниці ходу π_{km}^0 , наприклад, [8–10,14,21,44–49], рис. 1, заперечив це твердження; це стосується і пружнооптичного ефекту [50–52], рис. 2. Аномалії ПОК у ділянці ФП іноді в десятки разів перевищують величину ефекту в параелектричній фазі, наприклад, [40,44,46], рис. 1b. Суперечність між висновками термодинаміки про "істинність" ПОЕ і виявленими експериментально контрастними аномаліями ПОК розв'язана просто. А саме, за означенням термодинаміки, ПОК — це відношення зміни поляризаційної константи a_i до механічного напруження σ_m за умови постійної поляризації P (чи електричної індукції D): $\pi_{im}^P = da_i/d\sigma_m$ (індекс P означає $P = \text{const}$). Але дія механічного напруження σ_m на сегнетоелектрик обов'язково змінює спонтанну поляризацію P^{sp} , тому порушується умова $P = \text{const}$, що і є причиною аномалій ПОЕ в сегнетоелектричній фазі. Нижче формалізуємо це питання й подамо: 1) обґрунтування макроскопічного механізму аномалій ПОК та відповідні розрахунки; 2) взаємозв'язок аномалій ПОК з аномаліями інших фізичних ефектів, індукованих тиском.

І наостанку акцентуємо увагу на тому, що можна очікувати відсутності аномалій ПОК і пружнооптичних коефіцієнтів у сегнетоелектриках лише тоді, коли вимірювання відповідних коефіцієнтів ведуться на механічних частотах, що перевищують частоти релаксації поляризації. Лише так забезпечується умова $P = \text{const}$. Наприклад, часи релаксації для модельних кристалів тригліцинсульфату (ТГС) становлять $\tau = 10^{-6}$ сек або відповідні частоти $\nu_{\text{rel}} = 10^6$ Гц [53], для кристалів дигліциннітрату $\tau = 10^{-6} - 10^{-8}$ сек [54]. Тому в [50,51] для ТГС на частотах 10 МГц,

сумірних з ν_{rel} , спостерігали аномалії пружнооптичних коефіцієнтів p_{ij} , які теж вважалися "істинними" (рис. 2а), а в [55] для p_{ij} , визначених при $\nu = 100$ МГц, аномалій не виявлено.

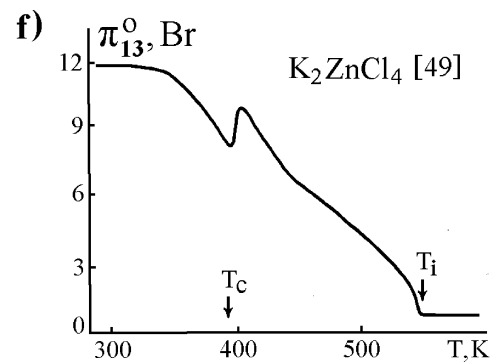
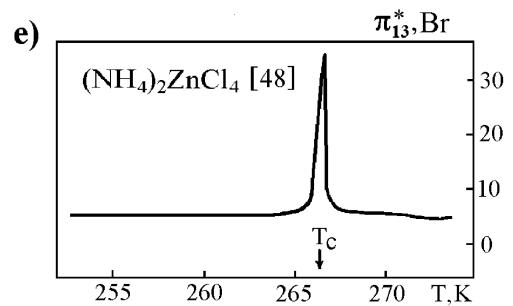
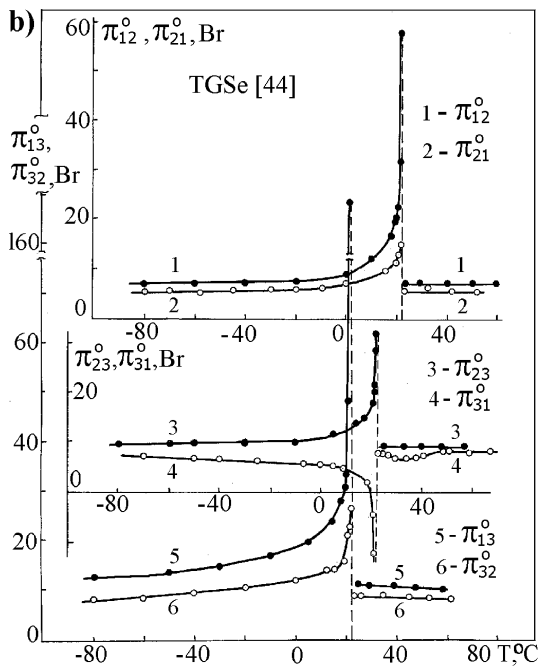
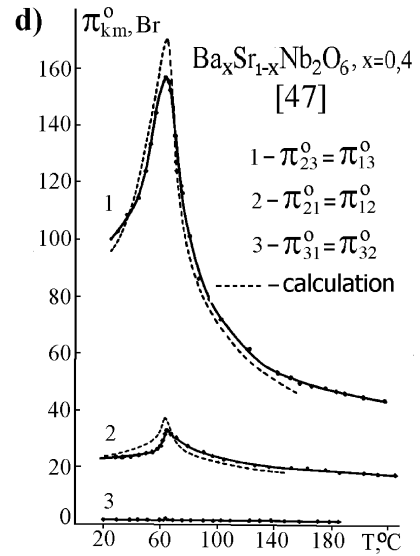
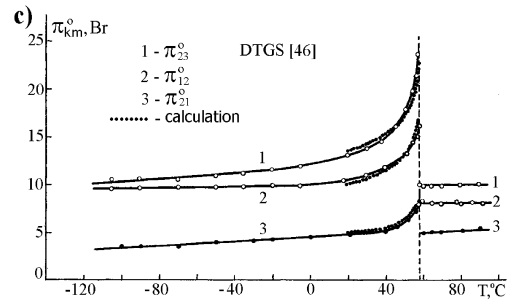
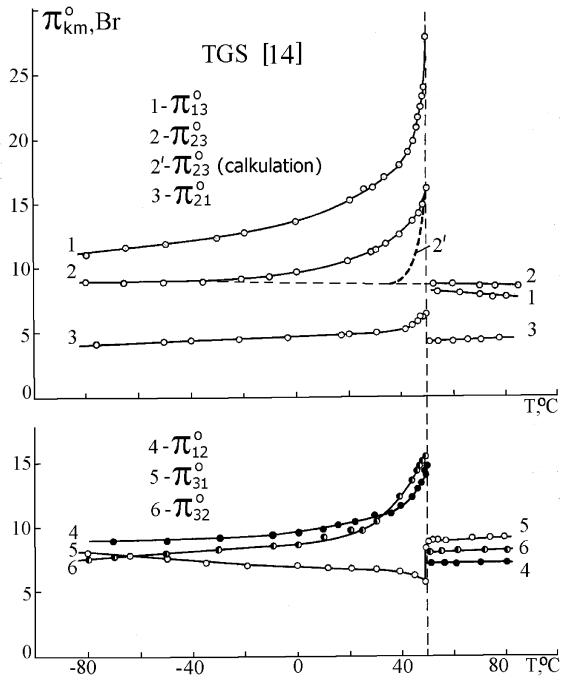


Рис. 1. Приклади температурних аномалій ПОК різниці ходу π_{km}^0 і ПОК двозаломлення π_{km}^* .

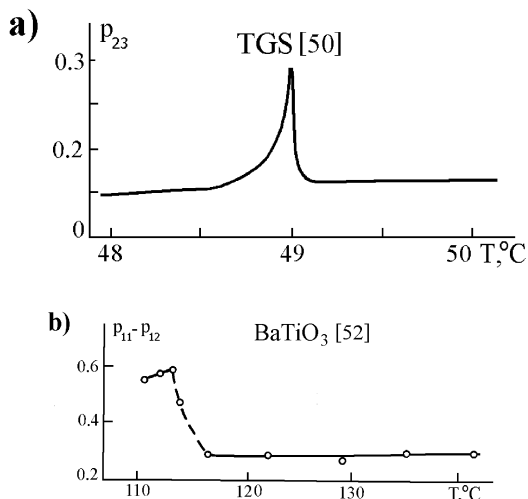


Рис. 2. Приклади температурних аномалій пружнооптичних коефіцієнтів.

I. ХАРАКТЕРИСТИКА АНОМАЛІЙ ПОК π_{km}° У КРИСТАЛАХ ГРУПИ ТГС

Коефіцієнти π_{km}° означені в [1,10,17,46,56] і називаються ПОК різниці ходу. Вони пов'язані з ПОК двозаломлення π_{km}^* співвідношеннями

$$\begin{aligned} \pi_{km}^{\circ} &= \pi_{km}^* - 2\Delta n_k S_{km}; \\ \pi_{km}^{\circ} &= -2\delta\Delta_k / (d_k \sigma_m); \\ \pi_{km}^* &= -2\Delta\delta n_k / \sigma_m, \end{aligned} \quad (1)$$

де S_{km} — коефіцієнти пружної податливості, $\delta\Delta_k$ і $\delta\Delta n_k$ — індуковані дією механічного напруження σ_m зміни різниці ходу Δ_k і двозаломлення Δn_k , d_k — товщина зразка в напрямку поширення світла k (індекс k при d_k означає, що береться товщина зразка в напрямку поширення світла).

На рис. 1а–с показано типові залежності коефіцієнтів π_{km}° від температури для кристалів групи ТГС. Бачимо, що більшість $\pi_{km}^{\circ}(T)$ при підході до T_c з боку сегнетоелектричної фази зростає і при $T > T_c$ стрибкоподібно зменшується до величини сталої в параелектричній фазі. Зменшення ПОК π_{31}° з наближенням температури до температури Кюрі T_c зумовлено різними знаками “істинного” ПОК і його аномальної частини $\delta\pi_{km}^{\circ}$ ($\delta\pi_{km}^{\circ}$ — це різниця між π_{km}° в сегнетоелектричній фазі та його значенням, екстрапольованим з параелектричної фази).

Пояснення аномалій $\pi_{km}^{\circ}(T)$ логічно пов'язати зі спонтанною поляризацією P_s та її залежністю від механічного напруження [14], (рис. 3). Відповідна зміна P_s зумовлює вторинний спонтанний електрооптичний ефект (ЕОЕ), який формує аномалію ПОК. Оскільки зі зміною T в ділянці $< T_c$ змінюється P_s і її похідна за тиском $dP_s/d\sigma_m$, то можемо записати для ПОК двозаломлення:

$$\begin{aligned} \pi_{km}^*(T) &= -2 \frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \\ &= -2 \left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{\text{істин.}} + \frac{d\Delta n_k}{dP_s} \frac{dP_s}{d\sigma_m} \right] \\ &= \left(-2 \frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{\text{істин.}} + \delta\pi_{km}^*, \end{aligned} \quad (2)$$

де $(-2d\Delta n_k/d\sigma_m)_{\text{істин.}}$ — незалежна від температури (“істинна”) складова π_{km}^* , $d\Delta n_k/dP_s$ — спонтанний електрооптичний коефіцієнт, $dP_s/d\sigma_m$ — п'єзоелектричний коефіцієнт (для кристалів групи ТГС існує лише при $T \leq T_c$), $\delta\pi_{km}^*$ — аномальна частина π_{km}^* .

Для розрахунку $\delta\pi_{km}^*$ використано залежності $P_s(T)$ із [57], на основі яких із застосуванням коефіцієнтів зміщення T_c механічним напруженням $dT_c/d\sigma_m$ [58] побудовано залежності $P_s(T)$ при $\sigma_m \neq 0$ і за схемою рис. 3 знайдено δP_s та, відповідно, δP_s^2 (оскільки в кристалах ТГС спонтанний ЕОЕ є квадратичним) при заданому σ_m для різних T . Далі на основі коефіцієнтів спонтанного ЕОЕ [59] і знайдених δP_s^2 для заданого σ_m обчислюємо зміну двозаломлення $\delta\Delta n_k = (d\Delta n_k/dP_s^2)\delta P_s^2$ й аномальне значення ПОК для всіх T : $\delta\pi_{km}^* = -2\delta\Delta n_k/\sigma_m$. Додавши ці значення $\delta\pi_{km}^*$ до значень $\pi_{km}^{\circ}(T)$, екстрапольованих із параелектричної фази, отримуємо розрахункову залежність $\pi_{km}^{\circ}(T)$ в сегнетоелектричній фазі (рис. 1а — пунктир). Бачимо, що розрахована й експериментальна залежності $\pi_{23}^{\circ}(T)$ якісно подібні, але мають суттєві кількісні відмінності (це характерно і для інших ПОК). Тобто пов'язати $\delta\pi_{km}^{\circ}$ лише з вторинним ЕОЕ, який формує $\delta\pi_{km}^*$, не вдалося. Із (1) зрозуміло, що $\delta\pi_{km}^{\circ}$ має формуватися також аномаліями природного двозаломлення Δn_k і пружних констант S_{km} (пружна податливість). Оскільки температурні залежності S_{km} при $k \neq m$ у літературі відсутні, то нема змоги визначити аномалію пружного внеску в π_{km}° на основі (1). Тому в [10,46] запропоновано розраховувати $\delta\pi_{km}^{\circ}$, на основі аномалій різниці ходу $\Delta_k = \Delta n_k \cdot d_k$. Тоді враховується і вторинний ЕОЕ, і пружний внесок — зміна розмірів зразка при дії σ_m .

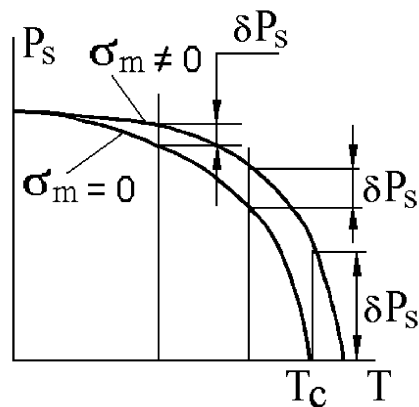


Рис. 3. Схема зміни спонтанної поляризації $P_s(\sigma_m)$ при зміщенні $T_c(\sigma_m)$.

Суть такого розрахунку. Будемо виходити з температурної залежності спонтанної різниці ходу $\Delta_k^{\text{sp}}(T) = \delta^{\text{sp}}(\Delta n_k \cdot d_k)$, рис. 4, яку отримуємо як різницю між значеннями Δ_k в сегнетоелектричній фазі та значеннями, екстрапольованими з параелектричної фази (приклад див. на рис. 10). Маючи Δ_k^{sp} при $\sigma_m = 0$ і $\sigma_m \neq 0$ (рис. 4), шукаємо для різних T зміни $\delta\Delta_k^{\text{sp}}$, які відповідають величині σ_m , після чого, згідно з означенням π_{km}° (1) знаходимо аномальні значення π_{km}° для всіх температур

$$\delta\pi_{km}^{\circ} = -2\delta\Delta_k^{\text{sp}} / (d_k\sigma_m), \quad (3)$$

які додаємо до π_{km}° , екстрапольованих із параелектричної фази.

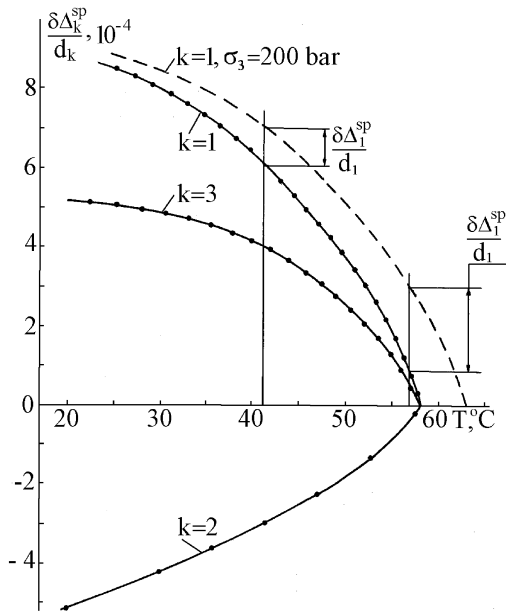


Рис. 4. Спонтанна різниця ходу кристалів ДТГС [46], віднесена до одиниці довжини зразка.

Із рис. 1с бачимо, що описана схема розрахунку збігається з експериментальними залежностями $\pi_{km}^{\circ}(T)$ для кристалів ДТГС у межах похибки 10%, типової для п'єзооптичного експерименту. Це характерно і для інших кристалів групи ТГС, наприклад, ТГФБ [10], ТГС+Cr³⁺ [60], ТГС+L- α -аланін [45].

Важливо зауважити, що значення δP_s і $\delta\Delta_k^{\text{sp}}$, які використано для розрахунку $\delta\pi_{km}^{\circ}$ і $\delta\pi_{km}^*$ на основі (2) і (3), можна встановити не лише за експериментальними залежностями $P_s(T)$ і $\Delta_k^{\text{sp}}(T)$ при $\sigma_m = 0$ і $\sigma_m \neq 0$ (рис. 3, 4). Для того, щоб отримати ці функції при $\sigma_m \neq 0$, достатньо мати $P_s(T)$ і $\Delta_k^{\text{sp}}(T)$ при $\sigma_m = 0$, а вигляд цих функцій при $\sigma_m \neq 0$ можна одержати перенесенням їх уздовж осі температур на величину

$$\delta T \equiv \delta T_c = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \sigma_m, \quad (4)$$

де $dT_c/d\sigma_m$ — коефіцієнти п'єзозміщення T_c .

Незважаючи на тривіальність й очевидність (4), цей вираз має важливе значення, бо дає змогу записати компактні співвідношення для $\delta\pi_{km}^{\circ}$, $\delta\pi_{km}^*$, $\delta\pi_{im}$ (π_{im} — абсолютні ПОК), а також для інших оптичних і неоптичних ефектів, індукованих механічним напруженням σ_m у сегнетоелектричних кристалах. Покажемо це.

II. УЗАГАЛЬНЕНИЙ ПІДХІД ДО АНАЛІЗУ ТЕМПЕРАТУРНИХ АНОМАЛІЙ ФІЗИЧНИХ ЕФЕКТІВ, ІНДУКОВАНИХ МЕХАНІЧНИМ НАПРУЖЕННЯМ

Оскільки дія σ_m , як показано в розд. I, зумовлює аномальні зміни спонтанної поляризації P_s й аналогічні зміни спонтанної різниці ходу $\Delta_k^{\text{sp}}(T)$ (рис. 3, 4), то логічно припустити, що характер зміни від σ_m інших спонтанних ефектів подібний (наприклад, спонтанних змін деформації ϵ_k^{sp} , показника заломлення n_i^{sp} , двозаломлення Δn_k^{sp} , кута повороту оптичної індикатриси α_i^{sp} , кута між оптичними осями V^{sp} , гірації ρ_i^{sp} та ін.) Тоді можна поширити схему пояснення й розрахунку аномалій ПОК π_{km}° на вказані спонтанні ефекти та запропонувати загальний механізм аномалій цих ефектів у сегнетоелектричній фазі. Ця задача частково розв'язана в [15–18]. Тут ми узагальнимо результати цих робіт.

Указані спонтанні ефекти (позначмо їх символом X^{sp}) зумовлені спонтанною поляризацією P_s і проявляють однаковий з P_s характер залежності від температури T : сильна залежність від T в околі T_c , тобто великі значення похідної dX^{sp}/dT , і зменшення цієї похідної з віддаленням від T_c у сегнетоелектричній фазі аж до $dX^{\text{sp}}/dT \rightarrow 0$ в ділянці насичення функції $X^{\text{sp}}(T)$ при $T \ll T_c$ (див., наприклад, рис. 4). Підтвердження цього для низки спонтанних ефектів є в багатьох працях (посилання на них див. у [15–18]). Для переважної більшості сегнетоелектричних кристалів форма залежності $X^{\text{sp}}(T)$ не змінюється від дії σ_m величиною 100÷200 бар чи дії гідростатичного тиску p на 1–2 порядки більшого, наприклад [46–48, 61–63]. Тому можемо знайти п'єзозміни цих спонтанних ефектів на основі коефіцієнтів п'єзозміщення температури ФП $dT_c/d\sigma_m$. Для цього необхідно залежність $X^{\text{sp}}(T)$ перенести вздовж осі T на величину $\delta T = \delta T_c$, що задана виразом (4). Із побудованого так рис. 5 бачимо, що величина δX^{sp} при дії σ_m дорівнює в конкретній температурній точці T_0 відрізьку 1–2. Поділивши знайдене значення δX^{sp} на σ_m , отримаємо аномальну частину відповідного коефіцієнта. Наприклад, для спонтанної деформації, коли $\delta X^{\text{sp}} = \delta\epsilon_k^{\text{sp}}$, знаходимо аномальну частину коефіцієнта пружної податливості:

$$\delta S_{km} = \delta\epsilon_k^{\text{sp}} / \sigma_m. \quad (5)$$

Аналогічно для спонтанної поляризації ($\delta X^{\text{SP}} = \delta P^{\text{SP}}$) одержуємо аномальну частину п'єзоелектричного коефіцієнта

$$\delta d_{im} = \delta P_i^{\text{SP}} / \sigma_m \quad (6)$$

і т. д. для інших спонтанних ефектів.

І головне: якщо σ_m не дуже велике (зміщує T_c на 1–2 град.), то визначення δX^{SP} спрощується. Розгляньмо трикутник 1–2–3 (рис. 5). При малих σ_m величини $\delta T \equiv \delta T_c$, згідно з (4), теж малі. Тому ділянку 1–3 функції $\delta X^{\text{SP}}(T)$ можна вважати лінійною (для $\sigma_m = 100$ бар і відповідних $\delta T_c = 1$ –2 град таке наближення вносить похибку, що не перевищує похибки експериментального визначення спонтанних ефектів $\sim 1\%$). Тому на основі рис. 5 можемо записати, що $\delta X^{\text{SP}} = \delta T_c \cdot \tan \alpha$ або з урахуванням (4):

$$\delta X^{\text{SP}} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \sigma_m \cdot \tan \alpha = \sigma_m \cdot \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{dX^{\text{SP}}}{dT}, \quad (7)$$

де α — кут між прямою 1–3 і віссю температур (рис. 5).

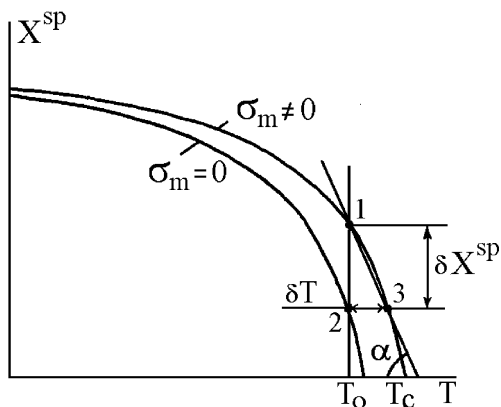


Рис. 5. Схема зміни величини спонтанних ефектів при дії σ_m .

Отже, при малих σ_m і, відповідно, δT_c пряма 1–3 є практично дотичною до функції $X^{\text{SP}}(T)$ в точці 1, що відповідає температурі T_0 . Тому для визначення п'єзозмін спонтанних ефектів δX^{SP} необхідно для конкретної температури T_0 провести дотичну до функції $X^{\text{SP}}(T)$, визначити $\tan \alpha$ як відношення величин X^{SP} і ΔT , що відсікаються цією дотичною на координатних осях, і підставити це відношення, рівне dX^{SP}/dT , в (7). Далі, поділивши (7) на σ_m і використовуючи вирази для означення коефіцієнтів п'єзоіндукованих ефектів (п'єзооптичного, п'єзоелектричного, пружної податливості і т. п.), отримуємо співвідношення для визначення аномальних частин цих коефіцієнтів.

П'єзооптичні коефіцієнти різниці ходу $= \pi_{km}^0$ і дво-заломлення π_{km}^* означені в (1). Означення інших ко-

ефіцієнтів, які будемо аналізувати, а саме, п'єзоелектричних d_{im} , пружної податливості S_{km} та абсолютних ПОК π_{im} , задано відомими співвідношеннями:

$$d_{im} = \frac{P_i}{\sigma_m}; \quad S_{km} = \frac{\epsilon_k}{\sigma_m}; \quad \pi_{im} = -2 \frac{\delta n_i}{\sigma_m n_i^3}; \quad (8)$$

де P_i — поляризація, ϵ_k — деформація, n_i — показник заломлення кристала.

А означення коефіцієнтів, що описують індуковані механічним напруженням повороти α_i оптичної індикатрисы ($\pi_m^{\alpha_i}$), зміни кута V між оптичними осями (π_m^V) і повороти площини поляризації ρ_k ($\pi_m^{\rho_k}$), уведемо такими очевидними виразами:

$$\pi_m^{\alpha_i} = \frac{\delta \alpha_i}{\sigma_m}; \quad \pi_m^V = \frac{\delta V}{\sigma_m}; \quad \pi_m^{\rho_k} = \frac{\delta \rho_k}{\sigma_m}. \quad (9)$$

Підставляючи в чисельники виразів (1), (8) і (9) відповідні спонтанні частини ($\delta X^{\text{SP}} = \delta P_s$, $\delta \epsilon_k^{\text{SP}}$, $\delta \Delta_k^{\text{SP}}$, $\delta \Delta n_k^{\text{SP}}$, δn_i^{SP} , $\delta \alpha_i^{\text{SP}}$, δV^{SP} , $\delta \rho_k^{\text{SP}}$) і враховуючи (7), отримуємо формули для аномальних частин коефіцієнтів d_{km} , S_{km} , π_{km}^0 , π_{km}^* , π_{im} , $\pi_m^{\alpha_i}$, π_m^V , $\pi_m^{\rho_k}$:

$$\begin{aligned} \delta d_{im} &= \frac{\delta P_i^{\text{SP}}}{\sigma_m} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \tan \alpha \\ &= \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{dP_i^{\text{SP}}}{dT} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \gamma_i^{\text{SP}}, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\delta S_{km} = \frac{\delta \epsilon_k^{\text{SP}}}{\sigma_m} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{d\epsilon_k^{\text{SP}}}{dT} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \beta_k^{\text{SP}}, \quad (11)$$

$$\delta \pi_{km}^* = -2 \frac{\delta \Delta n_k^{\text{SP}}}{\sigma_m} = -2 \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{d\Delta n_k^{\text{SP}}}{dT}, \quad (12)$$

$$\delta \pi_{km}^0 = -\frac{2}{d_k} \cdot \frac{\delta \Delta_k^{\text{SP}}}{\sigma_m} = -\frac{2}{d_k} \cdot \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{d\Delta_k^{\text{SP}}}{dT}, \quad (13)$$

$$\delta \pi_{im} = -\frac{2}{n_i^3} \cdot \frac{\delta n_i^{\text{SP}}}{\sigma_m} = -\frac{2}{n_i^3} \cdot \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{dn_i^{\text{SP}}}{dT}, \quad (14)$$

$$\delta \pi_m^{\alpha_i} = \frac{\delta \alpha_i^{\text{SP}}}{\sigma_m} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{d\alpha_i^{\text{SP}}}{dT}, \quad (15)$$

$$\delta \pi_m^V = \frac{\delta V^{\text{SP}}}{\sigma_m} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{dV^{\text{SP}}}{dT}, \quad (16)$$

$$\delta \pi_m^{\rho_k} = \frac{\delta \rho_k^{\text{SP}}}{\sigma_m} = \frac{dT_c}{d\sigma_m} \cdot \frac{d\rho_k^{\text{SP}}}{dT}, \quad (17)$$

де γ_i^{SP} — піроелектричний коефіцієнт, β_k^{SP} — коефіцієнт спонтанного термічного розширення, $d\Delta_k^{\text{SP}}/dT$, $d\Delta n_k^{\text{SP}}/dT$, dn_i^{SP}/dT — коефіцієнти спонтанних термооптичних ефектів, $d\alpha_i^{\text{SP}}/dT$, dV^{SP}/dT , $d\rho_k^{\text{SP}}/dT$ — термооптичні коефіцієнти спонтанних поворотів оптичної індикатрисы, зміни кута між оптичними осями і спонтанної оптичної активності відповідно.

Отже, маючи температурні залежності величин

спонтанних ефектів $X^{sp}(T)$, можна визначити їхні похідні за температурою для будь-яких температур і на основі (10–17) побудувати температурні залежності аномальних частин відповідних коефіцієнтів.

Співвідношення (10–17) добре описують (у межах похибки 10%) багатий експериментальний матеріал для різних кристалів: сегнетоелектричних, сегнетоеластичних, з несумірними фазами, з розмитими фазовими переходами. Докладного аналізу цих даних не подаємо з огляду на об'єм статті. Наведемо лише кілька типових прикладів.

1. Із рис. 1d видно, що для кристалів барій-стронцієвого ніобату $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ ($x = 0,4$) експериментальні й розраховані за співвідношенням (13) ПОК добре узгоджуються. Необхідні для розрахунків значення $dT_c/d\sigma_m$ і функція $\Delta_k^{sp}(T)$ є в [47]. Зауважимо, що внесок пружного доданка $2\Delta n_k S_{km}$ в π_{km}^o (див. (1)) не перевищує 1–3% (за даними [47]). Тому $\pi_{km}^o \approx \pi_{km}^*$, тобто практично в “чистому” вигляді маємо аномалію ПОК двозаломлення π_{km}^* . Цікаво відзначити, що один з ПОК (π_{31}^o) не зазнає аномалії в ділянці T_c . Це просто пояснити на основі формул (12) і (13). Аномальна частина коефіцієнта $\pi_{31}^o \approx \pi_{31}^*$ має формуватися множителем $d\Delta_3^{sp}/dT$ або $d\Delta n_3^{sp}/dT$. Але оскільки кристал оптично одновісний, то логічною є рівність $\Delta n_3 = \Delta n_3^{sp} = \Delta_3^{sp} = 0$. Тому відповідні похідні за T теж дорівнюють нулеві, що зумовлює нульові значення $\delta\pi_{31}^o$ і $\delta\pi_{31}^*$. Це має бути характерним для всіх кристалів, які є одновісними і в пара-, і в сегнетоелектричній фазі (див. також [19]).

2. Із рис. 6 бачимо, що коефіцієнт π_{55}^* сегнетоеластика $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$ з наближенням до температури фазового переходу ($T_L = 287$ К) стрибком зростає більш як у 3 рази. Для розрахунку цього “стрибка” за формулою (12) обчислюємо з урахуванням даних [63] значення коефіцієнта $dT_L/d\sigma_5$ і коефіцієнта спонтанного термооптичного ефекту $d\Delta n_5^{sp}/dT$: вони становлять відповідно 150 К/кбар і $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Скориставшись формулою (12) і врахувавши, що в [63] використовували не строге означення ПОК π_{km}^* , а на основі виразу $\delta\Delta n_k = \pi_{km}^* \sigma_m$ (порівняй з (8)), одержимо:

$$\delta\pi_{55}^* = \frac{dT_L}{d\sigma_5} \cdot \frac{d\Delta n_5^{sp}}{dT} = 30 \cdot 10^{-12} \frac{\text{M}^2}{\text{H}} = 30 \text{ Бр},$$

що дуже добре узгоджується з величиною “стрибка” $\pi_{55}^*(T)$ в околі T_L (≈ 25 Бр).

3. Із рис. 1e бачимо, що π_{13}^* для кристалів з несумірною фазою $(NH_4)_2ZnCl_4$ стрибкоподібно зростає в ~ 7 разів в околі T_c переходу з несумірної фази в сегнетоелектричну [48]. Коефіцієнт $dT_c/d\sigma_3$, визначений за даними $\Delta n_1(T)$ при $\sigma_3 = 0$ і $\sigma_3 = 60$ бар, становить ~ 10 град/кбар, а $d\Delta n_1^{sp}/dT = 2.7 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Тому з (12), враховуючи нестроге означення ПОК π_{km}^* (див. вище п. 2), отримуємо $\delta\pi_{13}^* = (dT_c/d\sigma_3)(d\Delta n_1^{sp}/dT) = 27 \cdot 10^{-12} \text{ M}^2/\text{H} = 27 \text{ Бр}$, що дуже добре узгоджується з рис. 1e.

Приклади узгодження аномалій експериментальних і розрахункових залежностей п'єзоелектричних $d_{km}(T)$ і пружних $S_{km}(T)$ коефіцієнтів див. у [15–17],

а коефіцієнтів $\pi_m^{\alpha i}$ і $\pi_m^{\rho k}$ — у [18].

Отже, на основі формул (10)–(17), які з високою точністю описують температурні аномалії фізичних ефектів, індукованих механічним напруженням, можна стверджувати, що критеріями цих аномалій є коефіцієнти п'єзозміщення T_c ($dT_c/d\sigma_m$) і значення температурних похідних спонтанних ефектів, які перераховані після вказаних формул.

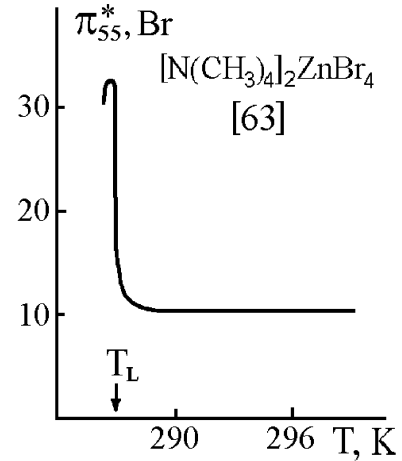


Рис. 6. Приклад температурної аномалії ПОК двозаломлення π_{km}^* сегнетоеластика.

III. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК МІЖ АНОМАЛЬНИМИ ЧАСТИНАМИ П'ЄЗОІНДУКОВАНИХ ЕФЕКТІВ

На основі формул (10)–(17) можна записати корисні залежності між аномальними частинами різних індукованих механічним напруженням ефектів. Так, діленням (11) і (13) на (10), а (13) на (11) отримуємо:

$$\frac{\delta S_{km}}{\delta d_{im}} = \frac{(\epsilon_k^{sp})'}{(P_i^{sp})'}, \quad (18)$$

$$\frac{\delta\pi_{km}^o}{\delta d_{im}} = -\frac{2}{d_k} \frac{(\Delta_k^{sp})'}{(P_i^{sp})'}, \quad (19)$$

$$\frac{\delta\pi_{km}^o}{\delta S_{lm}} = -\frac{2}{d_k} \frac{(\Delta_k^{sp})'}{(\epsilon_l^{sp})'}, \quad (20)$$

де штрихи означають похідні за температурою відповідних спонтанних ефектів; ці похідні, як указувалось раніше, знаходимо шляхом побудови дотичної до залежностей $X^{sp}(T)$.

Із (18)–(20) робимо важливий висновок, що відношення аномальних частин коефіцієнтів d_{km} , S_{km} і π_{km}^o не залежать від σ_m . Це суттєво зменшує труднощі вивчення аномалій указаних коефіцієнтів. Наприклад, визначивши $\delta\pi_{km}^o/\delta d_{im}$ для одного

з напрямків дії тиску, можна побудувати залежності $\delta S_{km}(T)$ на основі встановлених експериментально $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$ для всіх інших напрямків дії σ_m , в т. ч. для $m = 4, 5, 6$.

Останнє зауваження стосується й інших взаємозв'язків між аномальними частинами коефіцієнтів, що описуються формулами (10)–(17).

Корисними є також співвідношення:

$$\delta \pi_{im} = \delta \pi_{km}^{\circ} \frac{d_k}{n_i^3} \frac{(n_i^{\text{SP}})'}{(\Delta_k^{\text{SP}})'}, \quad i \quad \delta \pi_{km}^* = \delta \pi_{km}^{\circ} d_k \frac{(\Delta_k^{\text{SP}})'}{(\Delta_k^{\text{SP}})'}, \quad (21)$$

де штрихом позначені похідні за температурою.

Співвідношення (21) дають змогу побудувати залежності $\delta \pi_{im}(T)$ і $\delta \pi_{km}^*(T)$ без трудомістких досліджень (в т. ч. інтерферометричних), а лише на основі залежностей $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$, $\Delta_k^{\text{SP}}(T)$, $\Delta_k n_k^{\text{SP}}(T)$, $n_i^{\text{SP}}(T)$, експериментальне визначення яких значно простіше.

Обмежимо записом ще трьох співвідношень, що отримуються діленням (15), (16), (17) на (13) і дають змогу розрахувати аномальні частини коефіцієнтів $\pi_m^{\alpha_i}$, π_m^V , $\pi_m^{\rho_i}$ через експериментально доступні залежності $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$:

$$\delta \pi_m^{\alpha_i} = -\delta \pi_{km}^{\circ} \cdot \frac{d_k}{2} \cdot \frac{(\alpha_i^{\text{SP}})'}{(\Delta_k^{\text{SP}})'}, \quad (22)$$

$$\delta \pi_m^V = -\delta \pi_{km}^{\circ} \cdot \frac{d_k}{2} \cdot \frac{(V^{\text{SP}})'}{(\Delta_k^{\text{SP}})'}, \quad (23)$$

$$\delta \pi_m^{\rho_i} = -\delta \pi_{km}^{\circ} \cdot \frac{d_k}{2} \cdot \frac{(\rho_i^{\text{SP}})'}{(\Delta_k^{\text{SP}})'}. \quad (24)$$

На завершення зробимо два зауваження.

1. Співвідношення (10)–(17) справедливі також для гідростатичного тиску p . Наприклад, (17) матиме в цьому випадку вигляд:

$$\delta \pi_p^{\rho_k} = \frac{\delta \rho_k^{\text{SP}}}{p} = \frac{dT_c}{dp} \cdot \frac{d\rho_k^{\text{SP}}}{dT}, \quad (25)$$

де dT_c/dp — коефіцієнти зміщення T_c гідростатичним тиском. Приклади побудови залежностей $\delta \pi_p^{\rho_k}(T)$, а також $\delta \pi_{km}^{\rho}(T)$ наведені в [18].

2. Формули (10)–(17) можна застосувати тільки для кристалів, спонтанні ефекти яких не змінюють характеру залежності від T під дією σ_m . Наприклад, для кристалів SbSJ форма функції $P_s(T)$ сильно змінюється під впливом σ_m (це, очевидно, характерно і для інших спонтанних ефектів SbSJ) (див. [18]). Тоді аномальну частину п'єзоіндукованого ефекту треба розраховувати за співвідношеннями типу (3), а відповідну зміну від σ_m спонтанного ефекту (наприклад, $\delta \Delta_k^{\text{SP}}$) необхідно знаходити за схемою, показаною на рис. 4. Величина $\delta \Delta_k^{\text{SP}}$ формуватиметься в цьому разі і зміщенням $T_c(\sigma_m)$, і зміною форми $\Delta_k^{\text{SP}}(T)$.

IV. РЕЛАКСАЦІЯ ПОЕ. ОСНОВНІ ОЗНАЧЕННЯ Й ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Напрямок п'єзооптики — п'єзооптична релаксація, який виник останніми роками (наприклад [6,37–40,60]), відзначається прецизійністю методики [40,64] і практичною важливістю. Останнє зумовлено тим, що в пристроях, які діють за принципом фотопружності (наприклад, фотопружні сенсори тиску), необхідно враховувати амплітуди й часи релаксації вихідного фотоелектричного сигналу, щоб установити реальну похибку приладу в умовах експлуатації.

Вивчення закономірностей фотопружної (п'єзооптичної) релаксації на модельних кристалах групи ТГС [6,37–40] дало змогу встановити механізм цього ефекту: п'єзокалорична адіабатична зміна температури зразка під дією механічного напруження й наступне релаксаційне вирівнювання температури зразка з температурою навколишнього середовища. Розрахунки амплітуд релаксації та їхніх аномалій у ділянці ФП для кристалів групи ТГС узгоджуються з експериментом у межах 10%, що відповідає точності п'єзооптичного експерименту й обробки даних з літературних джерел.

П'єзооптична (фотопружна) релаксація — це часова зміна оптичних параметрів кристала при дії незмінного в часі механічного напруження. Величина σ_m не перевищує ділянки *пружних деформацій*, тому при знятті σ_m відсутні *залишкові явища*. Відповідні релаксаційні зміни називають, як правило, *ефектом пружної післядії*.

Нижче опишемо закономірності релаксації індукованої дією σ_m різниці ходу Δ_k . *Відносно амплітуди релаксації β_{km} уведемо таким виразом:*

$$\beta_{km} = (\delta \Delta_{km}^{\text{rel}} / \delta \Delta_{km}) \cdot 100\%, \quad (26)$$

де $\delta \Delta_{km}$ — п'єзооптична зміна різниці ходу, що задано виразом (1) через п'єзооптичний коефіцієнт π_{km}° , $\delta \Delta_{km}^{\text{rel}}$ — *релаксаційна зміна $\delta \Delta_{km}$ (або абсолютна релаксація різниці ходу)*, індекси k, m позначають напрямки поширення світла та дії тиску.

Абсолютні амплітуди релаксації $\delta \Delta_{km}^{\text{rel}}$ визначаються поляризаційно-оптичним методом на основі релаксаційних змін інтенсивності світла I на лінійній ділянці реальної періодичної залежності $I(\Delta_k)$:

$$I(\Delta_k) = (I_{\text{max}} - I_{\text{min}}) \cdot \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta_k + I_{\text{min}}, \quad (27)$$

де I_{max} і I_{min} — максимальне й мінімальне значення інтенсивності світла, що виходить з аналізатора, при зміні величини σ_m на зразку, λ — довжина світлової хвилі.

Значення $\delta \Delta_{km}^{\text{rel}}$ обчислювали на основі (27) як різницю $\Delta_k^{\sigma} - \Delta_k^{\tau}$, де Δ_k^{σ} — різниця ходу Δ_k в момент

початку дії σ_m , а Δ_k^r — різниця ходу Δ_k після завершення релаксації.

Розміри зразків типові для п'єзооптичних досліджень: довжина ребра 5–8 мм. Знак β_{km} і $\delta\Delta_{km}^{rel}$ вважається додатним, якщо напрямки зміни індукованої різниці ходу $\delta\Delta_{km}$ і релаксаційної $\delta\Delta_{km}^{rel}$ збігаються, і від'ємним, якщо $\delta\Delta_{km}^{rel}$ зменшує абсолютне значення $\delta\Delta_{km}$. Усі вимірювання проведено при $\lambda = 0.63$ мкм.

Особливості методики: 1) необхідно забезпечити строгу незмінність у часі величини σ_m ; 2) за час вимірювання τ (τ — час релаксації) зміни інтенсивності світла не повинні перевищувати 0.01%; 3) величина σ_m не мусить виходити за межі пружної деформації (для досліджених кристалів групи ТГС використовували $\sigma_m = 10 \div 100$ кГ/см²); 4) потрібна точність стабілізації температури становить $0.01 \div 0.001$ град (це забезпечує метод подвійного термостатування); 5) жорсткість механічної частини установки має бути такою, щоб забезпечити відсутність найменших переміщень і поворотів зразка при дії σ_m протягом часу τ .

V. ТЕМПЕРАТУРНІ АНОМАЛІЇ АМПЛІТУД РЕЛАКСАЦІЇ

На рис. 7 подано приклади залежності амплітуд релаксації β_{km} від часу t дії σ_m . Бачимо, що максимальні амплітуди релаксації, визначені в ділянці насичення залежностей $\beta_{km}(t)$, суттєво анізотропні як за величиною, так і за знаком. Часи релаксації τ , які відповідають часам початку насичення $\beta_{km}(t)$ з точністю 0.01%, теж істотно залежать від геометрії експерименту і становлять для кристалів групи ТГС $10 \div 100$ сек. Вони практично не залежать від величини σ_m і слабо зростають зі збільшенням T . Наприклад, для кристалів ДТГСе [40] τ в околі T_c приблизно на 10% більші, ніж при кімнатній температурі.

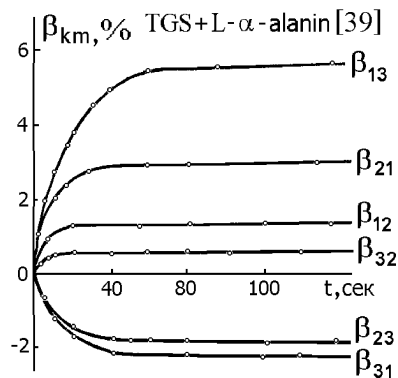


Рис. 7. Залежність відносних амплітуд релаксації β_{km} від часу t для різних геометрій експерименту; $T = 18^\circ \text{C}$.

На рис. 8 і 9 подані приклади температурних змін абсолютних $\delta\Delta_{km}^{rel}$ і відносних β_{km} амплітуд п'єзооптичної релаксації для кристалів групи ТГС. Бачимо, що з наближенням до T_c з боку сегнетоелектричної

фази $\delta\Delta_{km}^{rel}$ і β_{km} швидко збільшуються, а при $T > T_c$ їхні значення відповідають значенням при $T \ll T_c$. Типову залежність $\beta_{31}(T)$ обговоримо в розд. VI.

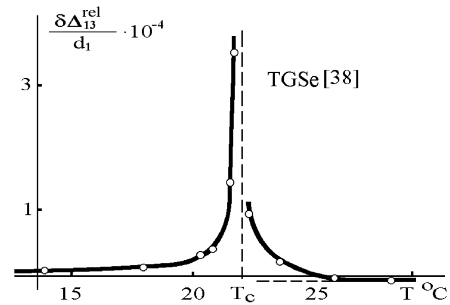


Рис. 8. Типова залежність абсолютних релаксацій різниць ходу $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$ для кристалів групи ТГС.

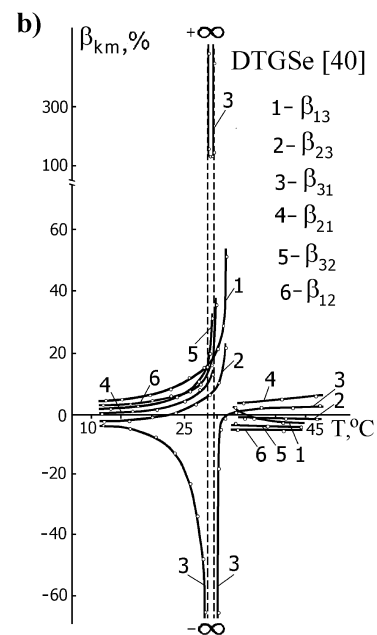
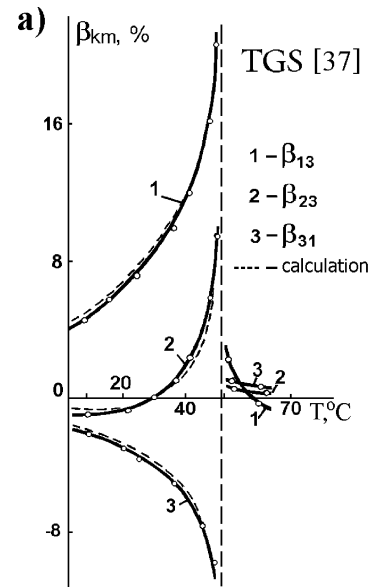


Рис. 9. Температурні залежності відносних амплітуд релаксації $\beta_{km}(T)$ для кристалів ТГС (а) і ДТГСе (б).

Ефект п'єзооптичних релаксацій удалося пояснити на основі п'єзокалоричного механізму. А саме, швидка дія σ_m в результаті п'єзокалоричного ефекту викликає адіабатичну зміну температури зразка на величину δT^{rel} , пропорційну величині σ_m . Надалі температура зразка за час τ , унаслідок теплообміну із зовнішнім середовищем, повертається до вихідного стану. Ця релаксаційна зміна температури зумовлює температурну зміну різниці ходу $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$.

Такий механізм п'єзооптичної релаксації підтверджується розрахунками згідно з наступним очевидним співвідношенням:

$$\delta\Delta_{km}^{\text{rel}} = \frac{d\Delta_k}{dT} \delta T_m^{\text{rel}}(T) = \frac{d\Delta_k}{dT} \frac{dT_m^{\text{rel}}}{d\sigma_m} \sigma_m, \quad (28)$$

де індекс m при δT_m^{rel} вказує на залежність п'єзокалоричного ефекту від напрямку дії одностороннього тиску σ_m , $dT_m^{\text{rel}}/d\sigma_m$ — п'єзокалоричний коефіцієнт, $d\Delta_k/dT$ — термооптичний коефіцієнт.

Значення температурних похідних $d\Delta_k/dT$ одержуємо з залежностей $\Delta_k(T)$, добре вивчених для кристалів групи ТГС, наприклад [10,40,46,59], а величини $\delta T_m^{\text{rel}}(T)$ можна визначити двома способами:

1) на основі п'єзокалоричних коефіцієнтів $dT_m^{\text{rel}}/d\sigma_m$ [65]:

$$\delta T_m^{\text{rel}} = \sigma_m \left(\frac{dT_m^{\text{rel}}}{d\sigma_m} \right), \quad (29)$$

2) виходячи з коефіцієнтів температурного розширення α_m і відомого виразу [66]:

$$\delta T_m^{\text{rel}} = - \left(\frac{T_0}{C_p} \right) \cdot \alpha_m \sigma_m, \quad (30)$$

де T_0 — температура зразка й зовнішнього середовища, C_p — теплоємність зразка, віднесена до одиниці об'єму.

У працях [37,38] перевагу надали виразу (30), оскільки коефіцієнти $dT_m^{\text{rel}}/d\sigma_m$ відомі лише для ТГС [65], а для $\alpha_m(T)$ кристалів групи ТГС є повні дані в [67]. Різниця значень δT_m^{rel} , отриманих на основі (29) і (30), не перевищує для ТГС $\sim 5\%$.

Підставивши (30) в (28), одержимо формулу для розрахунку $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}(T)$ на основі коефіцієнтів термічного розширення $\alpha_m(T)$:

$$\delta\Delta_{km}^{\text{rel}} = - \frac{T_0}{C_p} \cdot \frac{d\Delta_k}{dT} \alpha_m \sigma_m. \quad (31)$$

Розраховані на основі (31) і (26) залежності $\beta_{km}(T)$ для кристалів групи ТГС у межах 10% збігаються з експериментальними (рис. 9а), що підтверджує п'єзокалоричну природу таких релаксацій.

VI. ПРИКЛАДИ АНАЛІЗУ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ $\beta_{km}(T)$ НА ОСНОВІ П'ЄЗОКАЛОРИЧНОГО МЕХАНІЗМУ

1. Зростання абсолютної величини β_{km} зі збільшенням температури в сегнетофазі (рис. 9а, 9б) зумовлене, згідно з (28) і (31), зростанням похідних $d\Delta_k/dT$ (приклад на рис. 10), $dT_m^{\text{rel}}/d\sigma_m$ [65] і коефіцієнтів α_m [67].

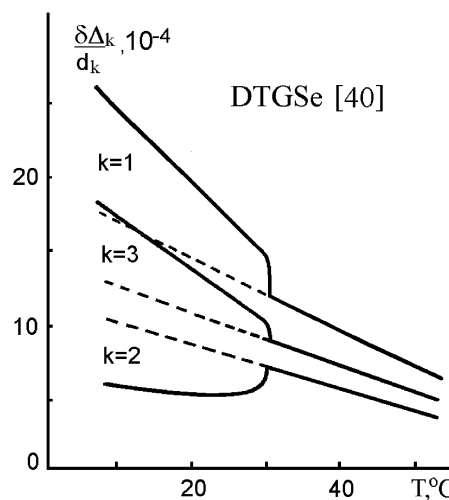


Рис. 10. Температурні зміни різниці ходу в кристалах ДТГСе.

2. Складну нетипову залежність $\beta_{31}(T)$ для кристалів ДТГСе (рис. 9б) і аналогічну для ТГСє [38] просто пояснити, якщо (26) переписати з урахуванням виразу (8) для $\delta\Delta_k$:

$$\beta_{km} = - \frac{2\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}}{\pi_{km}^{\circ} d_k \sigma_m} \cdot 100\%. \quad (32)$$

Спочатку при $T < 30^\circ\text{C}$ β_{31} має від'ємні значення (рис. 9б), а π_{31}° — додатні [40]. Далі при $T \leq 30^\circ\text{C}$ коефіцієнт $\pi_{31}^{\circ} \rightarrow +0$, то ж, згідно з (32), $\beta_{31} \rightarrow -\infty$, а при $T \geq 30^\circ\text{C}$ $\pi_{31}^{\circ} \rightarrow -0$, тому, згідно з (32), $\beta_{31} \rightarrow +\infty$. Другий розрив $\beta_{31} \rightarrow \pm\infty$ спостерігаємо при $T \rightarrow \pm T_c$, який також формується переходом π_{31}° при цій температурі через нульове значення, оскільки при $T \rightarrow -T_c$ коефіцієнт π_{31}° від'ємний, а при $T \rightarrow +T_c$ додатний [40]. Аналогічні інверсії знака ПОК π_{31}° при $T < T_c$ і $T \rightarrow \pm T_c$ бачимо на рис. 1б для кристалів ТГСє.

3. Якщо в околі T_c крок зміни температури малий, то бачимо (рис. 9б), що максимальних значень залежності $\beta_{12}(T)$, $\beta_{21}(T)$, $\beta_{32}(T)$ досягають дещо нижче від точки фазового переходу, а залежності $\beta_{13}(T)$, $\beta_{23}(T)$ — вище від T_c . Це зумовлено тим фактом, що в кристалах групи ТГС механічні напруження σ_1 і σ_2 зміщують точку фазового переходу T_c у бік низьких температур, а σ_3 — збільшує T_c [45,46,58].

4. Несподіваним виявився той факт, що для кристалів ДТГСе аномалії залежностей $\beta_{km}(T)$ в околі T_c є відносно малими, значно меншими (в 1,5-2 рази), ніж у чистих кристалах ТГСе [38]. Це суперечить змістові фазових переходів 1-го роду, при яких усі фізичні властивості мають стрибкоподібний характер. Тобто, якщо температурна залежність різниці ходу кристалів дейтерованого ТГСе є стрибкоподібною (рис. 10), то її похідна по температурі $d\Delta_k/dT$ прямує до безмежності і, згідно з (28), мала б зумовити $\delta\Delta_{km}^{rel} \rightarrow \infty$ і відповідно $\beta_{km} \rightarrow \infty$, оскільки п'єзокалоричний коефіцієнт $dT_m^{rel}/d\sigma_m$ є скінченною величиною. Пояснення щодо невеликих аномалій β_{km} (крім аномалій β_{31} , які проаналізовано вище) знаходимо, якщо врахуємо температурні залежності п'єзооптичних коефіцієнтів π_{km}^o [40]. Вони при T_c в 3-4 рази більші, ніж відповідні π_{km}^o чистих кристалів ТГСе (рис. 1b), що, згідно з (32), і зумовлює зниження значень β_{km} . Крім того, механічне напруження розмиває фазовий перехід 1-го роду, зумовлюючи цим зменшення термооптичного коефіцієнта $d\Delta_k/dT$, що входить у (28), (31). Це є додатковим чинником, який зменшує релаксаційну різницю ходу Δ_{km}^{rel} і відповідно β_{km} в околі T_c .

5. Ще один неочікуваний ефект — інверсія знака $\beta_{23}(T)$ для всіх досліджених кристалів групи ТГС при T на 10-15 град нижче від T_c . Ця особливість зрозуміла з виразів (28) або (31), оскільки $d\Delta_2/dT$ при вказаних температурах змінює знак.

6. У [38] виведено компактне співвідношення, що описує аномальну частину залежностей $\beta_{km}(T)$:

$$\beta_{km}^{(a)} = \frac{\eta_m}{\gamma_m}, \quad (33)$$

де $\eta_m = dT_m^{rel}/d\sigma_m$, $\gamma_m = dT_c/d\sigma_m$.

З (33) робимо висновок, що аномальна частина п'єзооптичної релаксації $\beta_{km}^{(a)}$ (це різниця значень β_{km} у сегнетофазі й екстрапольованих значень β_{km} з парафазі) не залежить ні від оптичних параметрів сегнетоелектрика, ні від напрямку поширення світла (k). Величина $\beta_{km}^{(a)}$, будучи незалежною також від величини σ_m , визначається тільки напрямком (m) дії одновісного тиску (докладніший аналіз див. у [38]).

У [6,37-40,60] обговорено також інші особливості релаксації β_{km} та її поведінки зі зміною T , а саме: 1) нелінійність залежностей $\beta_{km}(\sigma_m)$ при $T \rightarrow T_c$; 2) несиметричність величин β_{km} в околі T_c , виміряних при прикладенні механічного напруження і при його знятті; 3) обґрунтовується анізотропія β_{km} ; 4) порівнюються $\beta_{km}(T)$ для різних кристалів; 5) розкладається на складові абсолютна релаксація $\delta\Delta_{km}^{rel}$: на внес-

ки релаксації двозаломлення та релаксації деформації зразка та ін.

І на завершення хотілося б звернути увагу на рис. 11, де демонструються залежності $\beta_{km}(T)$ для кристалів сегнетової солі [64]. З огляду на відсутність контрастних аномалій ПОК $\pi_{km}^o(T)$ у цих кристалах [68] таких чітких аномалій $\beta_{km}(T)$ не очікувалось. Тобто п'єзооптична релаксація дає змогу отримати важливу додаткову інформацію про фазовий перехід.

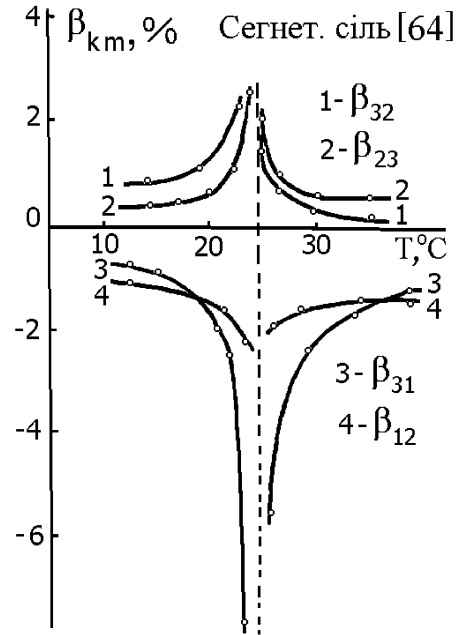


Рис. 11. Залежності $\beta_{km}(T)$ для кристалів сегнетової солі.

Що стосується менших на порядок значень β_{km} сегнетової солі в ділянці T_c порівняно з кристалами групи ТГС, то це, зрозуміло, зумовлено відповідно меншими термооптичними коефіцієнтами $d\Delta_k/dT$ (див. (28), (31)). Це ще раз підтверджує ефективність п'єзокалоричного механізму обґрунтування п'єзооптичних релаксацій.

Описані механізми аномалій п'єзооптичного, п'єзоелектричного ефектів та пружної деформації в сегнетоелектричній фазі кристалів, а також калоричний механізм релаксацій ПОЕ можуть бути поширені на електро- та магнетооптичні ефекти. Наші оцінки щодо електрооптичного ефекту підтверджують сказане, однак це є темою іншої публікації.

[1] В. Mytsyk, Ukr. J. Phys. Opt. **4**, 1 (2003).
 [2] І. Martynyuk-Lototska, О. Mys, V. Adamiv, Ya. Burak, R. Vlokh, Ukr. J. Phys. Opt. **3**, 264 (2002).
 [3] І. П. Студеняк, М. Краньчєц, Л. М. Сусликов, Л. Ш. Ковач, П. П. Гураньч, Опт. спектроскоп. **93**,

323 (2002).
 [4] R. E. Setchell, J. Appl. Phys. **91**, 2833 (2002).
 [5] M. V. Kaidan, A. V. Zadorozhna, A. S. Andrushchak, A. V. Kityk, Appl. Opt. **41**, 5341 (2002).
 [6] Н. М. Демьянишин, Б. Г. Мыщык, Физ. тверд. тела

- 44, 144 (2002).
- [7] М. О. Романюк, В. Й. Стадник, Журн. фіз. досл. **5**, 65 (2001).
- [8] Н. А. Романюк, Б. Г. Мыщык, В. М. Варикаш, Изв. Акад. Наук БССР, сер. физ. **6**, 105 (1980).
- [9] Н. А. Романюк, Б. Г. Мыщык, Укр. физ. журн. **27**, 1206 (1982).
- [10] Н. А. Романюк, Б. Г. Мыщык, В. М. Варикаш, Физ. тверд. тела **25**, 1670 (1983).
- [11] Б. Г. Мыщык, Б. В. Осыка, А. С. Андрущак, Р. С. Петрушко, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **54**, 1150 (1990).
- [12] Б. Г. Мыщык, В. А. Ромашко, Я. А. Сеглиныш, Физ. тверд. тела **33**, 2857 (1991).
- [13] В. А. Ромашко, Б. Г. Мицик, Ю. М. Височанський, С. І. Перечинський, В. Й. Махомет, А. С. Андрущак, Укр. фіз. журн. **36**, 1734 (1991).
- [14] Б. Г. Мыщык, Н. А. Романюк, Укр. физ. журн. **28**, 538 (1983).
- [15] Б. Г. Мыщык, Физ. электрон. **30**, 123 (1985).
- [16] Б. Г. Мыщык, Физ. электрон. **35**, 50 (1987).
- [17] Б. Г. Мыщык, Опт. анизотропных сред, Москва 99 (1988).
- [18] С. С. Коцур, Б. Г. Мыщык, В. А. Ромашко, Кристаллография **37**, 1517 (1992).
- [19] Б. Г. Мыщык, В. А. Ромашко, Я. И. Шопа, Физ. тверд. тела **35**, 2272 (1993).
- [20] О. Г. Влох, В. Б. Капустянык, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **53**, 1369 (1989).
- [21] О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко, Кристаллография **32**, 140 (1987).
- [22] О. Г. Влох, В. С. Жмурко, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Укр. фіз. журн. **36**, 1040 (1991).
- [23] О. Г. Влох, В. С. Жмурко, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Физ. тверд. тела **33**, 3109 (1991).
- [24] О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, В. С. Жмурко, М. І. Бублик, Журн. тех. физ. **36**, 55 (1993).
- [25] М. О. Романюк, В. Й. Стадник, Р. С. Брезвін, Укр. фіз. журн. **40**, 1068 (1995).
- [26] В. Й. Стадник, М. О. Романюк, Р. С. Брезвін, Журн. прикл. спектроскоп. **64**, 55 (1997).
- [27] М. О. Романюк, В. Й. Стадник, В. Ю. Курляк, Кристаллография **42** (1997).
- [28] М. О. Романюк, М. М. Романюк, В. Й. Стадник, Журн. фіз. досл. **1**, 596 (1997).
- [29] М. О. Романюк, Журн. фіз. досл. **4**, 324 (2000).
- [30] О. Г. Влох, М. И. Головей, А. В. Царик, Укр. физ. журн. **27**, 596 (1982).
- [31] Л. М. Сусликов, Ю. А. Хазитарханов, З. П. Гадьмаши, Опт. спектроскоп. **68**, 636 (1990).
- [32] Р. О. Влох, Ю. А. Пятак, Укр. физ. журн. **33**, 1786 (1988).
- [33] Р. О. Влох, Укр. физ. журн. **34**, 1000 (1989).
- [34] Р. О. Влох, Ю. А. Пятак, И. П. Скаб, Физ. тверд. тела **33**, 2467 (1991).
- [35] Р. О. Влох, Ю. А. Пятак, И. П. Скаб, Кристаллография **36**, 1318 (1991).
- [36] Р. О. Влох, М. Е. Костырко, И. П. Скаб, Кристаллография **42**, 1087 (1997).
- [37] Б. Г. Мыщык, Н. М. Дем'янишин, Физ. тверд. тела **40**, 318 (1998).
- [38] Б. Г. Мицик, Н. М. Дем'янишин, Журн. фіз. досл. **2**, 139 (1998).
- [39] Б. Г. Мицик, Н. М. Дем'янишин, Укр. фіз. журн. **43**, 479 (1998).
- [40] Б. Г. Мицик, Б. І. Гнатик, Н. М. Дем'янишин, Укр. фіз. журн. **47**, 1049 (2002).
- [41] В. Mytsyk, Ukr. J. Phys. Opt. **4**, 105 (2003).
- [42] А. С. Сонин, А. С. Василевская, *Электрооптические кристаллы* (Атомиздат, Москва, 1971).
- [43] А. С. Сонин, Б. А. Струков, *Введение в сегнетоэлектричество* (Высш. школа, Москва, 1970).
- [44] В. М. Варикаш, Б. Г. Мыщык, Н. А. Романюк, Физ. электрон. **21**, 60 (1981).
- [45] Б. Г. Мыщык, Н. А. Романюк, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **47**, 674 (1983).
- [46] Н. А. Романюк, В. М. Варикаш, Б. Г. Мыщык, Журн. прикладн. спектроскоп. **41**, 1012 (1984).
- [47] Б. Г. Мыщык, В. А. Ромашко, А. Я. Сеглиныш, Физ. тверд. тела **33**, 2857 (1991).
- [48] О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко, Укр. физ. журн. **31**, 1051 (1986).
- [49] О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко, Укр. физ. журн. **30**, 216 (1985).
- [50] Б. А. Струков, А. В. Давтянц, К. А. Минаева, А. А. Горностаев, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **47**, 611 (1983).
- [51] Б. А. Струков, К. А. Минаева, Приборы техн. эксп. **6**, 157 (1986).
- [52] А. С. Сонин, Л. Г. Ломова, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **31**, 1145 (1967).
- [53] А. М. Солодуха, О. Н. Жуков, Фазовые превращ. в тверд. телах. Воронеж 24, (1982).
- [54] М. А. Лещенко, Ю. М. Поппавко, В. П. Бовтун, Физ. тверд. тела **31**, 286 (1989).
- [55] У. М. Мадвалиев, Ю. М. Сандлер, В. И. Сериков, Физ. тверд. тела **19**, 900 (1977).
- [56] Н. А. Романюк, Б. Г. Мыщык, Опт. анизотропных сред, Москва 155 (1985).
- [57] K. Imai, J. Phys. Soc. Jpn **49**, 2263 (1980).
- [58] J. Stankowska, I. Polowinko, J. Stankowski, Ferroelectrics **21**, 529 (1978).
- [59] Н. Р. Иванов, С. Я. Бендерский, И. Т. Тухтасунов, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **39**, 798 (1975).
- [60] М. О. Romanyuk, В. Н. Mytsyk, N. M. Demyanyshyn, A. S. Andrushchak, Ya. V. Pryris, Ferroelectrics **203**, 101 (1997).
- [61] И. Н. Поландов, В. П. Мылов, Б. А. Струков, В. М. Варикаш, Физ. тверд. тела **10**, 1377 (1968).
- [62] Е. А. Кафадарова, И. Н. Поландов, В. М. Петров, А. Н. Попов, Физ. тверд. тела **21**, 620 (1979).
- [63] О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Кристаллография **35**, 780 (1990).
- [64] N. M. Demyanyshyn, B. M. Kalyniak, R. M. Kovtun, V. N. Mytsyk, N. T. Cherchuk, Proc. SPIE **4148**, 147 (2000).
- [65] K. Imai, J. Phys. Soc. Jpn **38**, 836 (1975).
- [66] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики* (Наука, Москва, 1979).
- [67] J. Stankowski, W. Malinowski, Acta Phys. Pol. A **58**, 773 (1980).
- [68] Н. А. Романюк, Б. Г. Мыщык, Физ. электрон. **24**, 66 (1982).

**ANOMALIES OF THE PIEZO-OPTICAL EFFECT
IN THE FERROELECTRICAL PHASE OF CRYSTALS**

B. H. Mytsyk

*Lviv Center of the Institute of Space Research,
5a Naukova St., Lviv, UA-79053, Ukraine*

In the article, large number of works was analyzed, in which thermal anomalies of the piezoelectrical effect were discovered in crystals with structural phase transitions. It was proved that the main criteria of such anomalies in the ferroelectrical phase are values of the phase transition temperature displacement at the operation of mechanical stress, values of thermo-optical coefficients and their temperature derivatives. The mechanism of anomalies of piezo-optical coefficients in ferroelectrics is spread to the ferroelectrics and crystals with a disproportionate phase, and also to other physical effects induced by mechanical stress: the piezo-electrical one, elastic deformation, piezo-gyration, change of the angle between optical axes, turns of the optical indicatrix. The author succeeded in formalizing the basis of temperature anomalies of the piezo-optical effect relaxation in ferroelectrics on the basis of the piezo-caloric mechanism. Corresponding calculations give the agreement with experimental data within limits of the error $\sim 10\%$, which is typical of piezo-optical experiments.