

06,07

## Релаксация статической фотоупругости в кристаллах триглицинфторбериллата

© Н.М. Демьянишин, Б.Г. Мыцык

Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины,  
Львов, Украина

E-mail: nmdem@ipm.lviv.ua

(Поступила в Редакцию 29 мая 2013 г.)

Исследована релаксация статической фотоупругости в кристаллах триглицинфторбериллата. Выявлена анизотропия амплитуд релаксации, а также их аномалии в области фазового перехода. Фотоупругие релаксации и особенности их температурного поведения объяснены в рамках пьезокалористического механизма.

### 1. Введение

При исследовании статической фотоупругости кристаллов, как правило, не обсуждается вопрос о релаксационных изменениях их оптических параметров при действии на образец неизменного во времени механического напряжения [1–3]. Считается, что для хороших фотоупругих и акустооптических материалов (ниобат лития, борат бария, вольфрамат кальция, фосфид галлия и др.) [4–9] преобразование механического напряжения в изменения оптических параметров фотоупругого элемента происходит без остаточных явлений и релаксаций вплоть до разрушающих механических напряжений. Именно отсутствие фотоупругих релаксаций является условием высокой добротности фотоупругих и акустооптических модуляторов света.

Однако исследования [10–12] показывают, что при тщательном эксперименте с погрешностями 0.02–0.1% можно обнаружить фотоупругие релаксации (последствие) даже при действии малых механических напряжений, составляющих 5–10% от напряжений разрушения. А в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах фотоупругая релаксация проявляется особенно ярко. Например, в кристаллах триглицинселената (ТГСе) [12] в области фазового перехода (ФП) величины релаксационных изменений, индуцированных механическим напряжением разностей хода, на порядки превышают величину эффекта вдали от ФП. В настоящей работе изучена релаксация статической фотоупругости в сегнетоэлектрических кристаллах триглицинфторбериллата  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{BeF}_4$  — ТГФБ.

### 2. Методика эксперимента

Фотоупругая (пьезооптическая) релаксация — это изменение во времени оптических параметров образца при действии строго постоянного механического напряжения. Регистрировались времена  $\tau$  и величины релаксационных изменений разности хода  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  при действии механического напряжения  $\sigma_m$ ; индексы  $k, m = 1, 2, 3$  соответствуют осям оптической индикатрисы кристал-

ла  $X_1, X_2, X_3$  и указывают на условия эксперимента — направления распространения света и действия одноосного давления соответственно.

Релаксация изучались поляризационно-оптическим методом [13] путем определения изменений во времени интенсивности света  $I$  на линейном участке периодической зависимости  $I(\Delta_{km})$ :

$$I(\Delta_{km}) = (I_{\text{max}} - I_{\text{min}}) \sin^2(\Delta_{km}\pi/\lambda) + I_{\text{min}}, \quad (1)$$

где  $I_{\text{max}}$  и  $I_{\text{min}}$  — максимальное и минимальное значения интенсивности света, выходящего из анализатора, при изменении  $\sigma_m$  на образце и соответствующем изменении разности хода  $\Delta_{km}$  (тут, как и выше, индексы  $k, m$  обозначают условия эксперимента),  $\lambda$  — длина световой волны.

Значения абсолютных амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  определены на основе (1) как разность  $\Delta_{km}^{\sigma} - \Delta_{km}^{\tau}$ , где  $\Delta_{km}^{\sigma}$  — разность хода  $\Delta_{km}$  в момент начала действия  $\sigma_m$ , а  $\Delta_{km}^{\tau}$  — разность хода  $\Delta_{km}$  после завершения релаксации за время  $\tau$ .

Относительная амплитуда релаксации  $\beta_{km}$  введена соотношением

$$\beta_{km} = (\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}/\delta\Delta_{km}) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $\delta\Delta_{km}$  — индуцированная механическим напряжением  $\sigma_m$  разность хода.

Значения  $\delta\Delta_{km}$  определены на основе известного соотношения, используемого для определения пьезооптических коэффициентов разности хода  $\pi_{km}^{\circ}$  [14]

$$\delta\Delta_{km} = -(1/2)\pi_{km}^{\circ}d_k\sigma_m, \quad (3)$$

где  $d_k$  — толщина образца в направлении распространения света. Коэффициенты  $\pi_{km}^{\circ}$  измерялись известным методом полуволновых напряжений (значения  $\pi_{km}^{\circ}$  и их зависимости от температуры не приводятся, так как зависимости  $\pi_{km}^{\circ}(T)$  для кристаллов ТГФБ подробно изучены в [15]).

Знаки абсолютных и относительных амплитуд релаксации ( $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  и  $\beta_{km}$  соответственно) определены положительными, если направления изменения индуцированной

$\delta\Delta_{km}$  и релаксационной  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  разностей хода совпадают, и отрицательными, если  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  уменьшает  $\delta\Delta_{km}$ .

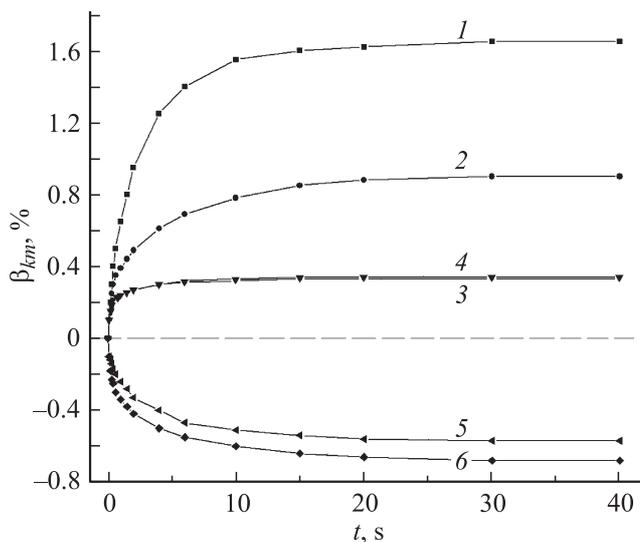
Для точного измерения амплитуд релаксационных изменений разностей хода, индуцированных действием механического напряжения, были обеспечены следующие условия: 1) повышенная жесткость механической части установки для обеспечения стабильного во времени механического напряжения сжатия  $\sigma_m$  и отсутствия микроремещений образца при действии  $\sigma_m$ , 2) за время  $\tau$  измерений амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  нестабильность интенсивности источника монохроматического излучения не превышала 0.01%, 3) точность стабилизации температуры образца составляла 0.01 К.

Исследовались образцы кристаллов ТГФБ кубической формы с размерами  $5 \times 5 \times 5$  mm, грани которых ориентированы перпендикулярно осям оптической индикатриссы.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости относительных амплитуд релаксации  $\beta_{km}$  от времени  $t$  действия механического напряжения  $\sigma_m$  при температуре  $T = 305$  К. Из рисунка видно, что максимальные амплитуды релаксации, определенные в области насыщения зависимостей  $\beta_{km}(t)$ , являются существенно анизотропными как по величине эффекта, так и по знаку. Времена релаксации  $\tau$ , соответствующие временам начала насыщения кривых  $\beta_{km}(t)$ , также существенно зависят от геометрии эксперимента и составляют 10–30 с. Они почти не зависят от величины  $\sigma_m$  и заметно возрастают при повышении температуры, составляя в окрестности фазового перехода ( $T_c = 346$  К) 20–60 с.

Анизотропия величин  $\beta_{km}$  обусловлена, как показано в [10–12], пьезокалорическим эффектом. А именно,



**Рис. 1.** Зависимости  $\beta_{km}(t)$  для кристаллов ТГФБ при  $T = 305$  К,  $\lambda = 0.63$   $\mu\text{m}$ : 1 —  $\beta_{13}$ , 2 —  $\beta_{31}$ , 3 —  $\beta_{21}$ , 4 —  $\beta_{23}$ , 5 —  $\beta_{32}$ , 6 —  $\beta_{12}$ .

быстрое изменение  $\sigma_m$  приводит к адиабатическому изменению температуры образца на величину  $\delta T^{\text{rel}}$ , пропорциональную величине  $\sigma_m$ ; в дальнейшем температура образца за определенное время  $\tau$  (время релаксации) вследствие теплообмена с внешней средой становится равной температуре среды. Это релаксационное изменение температуры обуславливает термооптическое изменение разности хода на величину  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}$  и, в соответствии с (2), изменение относительной амплитуды релаксации  $\beta_{km}$ . Этот механизм фотоупругой релаксации формализуется на основе следующего очевидного соотношения:

$$\delta\Delta_{km}^{\text{rel}} = (d\Delta_k/dT)\delta T_m^{\text{rel}} = (d\Delta_k/dT)(dT_m^{\text{rel}}/d\sigma_m)\sigma_m, \quad (4)$$

где  $d\Delta_k/dT$  — термооптический коэффициент разности хода  $\Delta_k$ ,  $\delta T_m^{\text{rel}}$  — пьезокалорическое изменение температуры образца (индекс  $m$  при  $\delta T_m^{\text{rel}}$  обозначает зависимость величины пьезокалорического эффекта от направления действия одноосного давления  $\sigma_m$ ),  $\delta T_m^{\text{rel}}/d\sigma_m$  — пьезокалорический коэффициент.

Отметим, что пьезокалорическое изменение температуры кристалла можно определить на основе известного соотношения [16]

$$\delta T_m^{\text{rel}} = -(T_0/C_p)\alpha_m\sigma_m, \quad (5)$$

где  $T_0$  — температура образца и внешней среды,  $C_p$  — теплоемкость, отнесенная к единице объема кристалла,  $\alpha_m$  — коэффициенты температурного расширения.

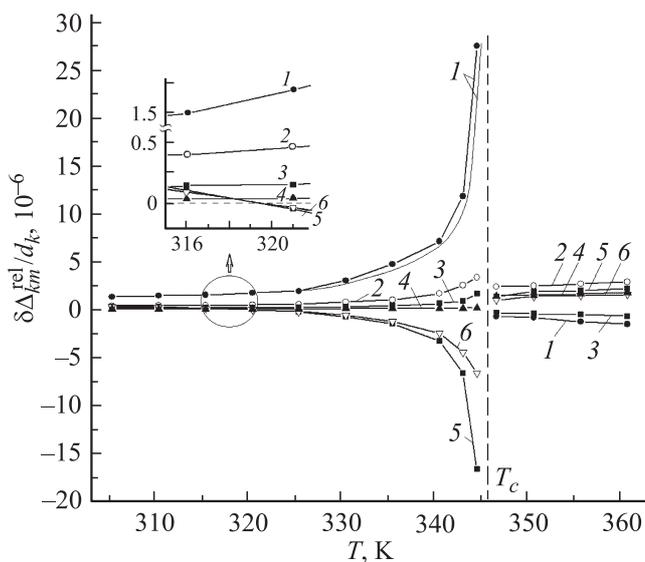
Из (4), (2) и (5) следует обоснование анизотропии величин  $\beta_{km}$  (рис. 1): 1) значения  $\beta_{12}$  и  $\beta_{13}$  больше, чем значения других амплитуд релаксации  $\beta_{km}$ , поскольку термооптический коэффициент  $d\Delta_1/dT$  больше, чем коэффициенты  $d\Delta_2/dT$  и  $d\Delta_3/dT$  [17]; 2) неравенство амплитуд  $\beta_{12} \ll \beta_{13}$ , которые соответствуют одному и тому же термооптическому коэффициенту  $d\Delta_1/dT$ , обусловлено неравенством  $\delta T_2^{\text{rel}} \ll \delta T_3^{\text{rel}}$ , поскольку, согласно (5), последнее неравенство соответствует неравенству коэффициентов температурного расширения  $\alpha_2 \ll \alpha_3$  [18]; 3) очень малые значения  $\beta_{21}$  и  $\beta_{23}$  соответствуют малому коэффициенту  $d\Delta_2/dT$ , который примерно на порядок меньше, чем два других термооптических коэффициента кристаллов ТГФБ [17] и т. п.

Пьезокалорический механизм фотоупругих релаксаций удовлетворительно описывает также их температурные аномалии в области ФП. Из рис. 2 (кривая 1) видим, что экспериментальная и рассчитанная (тонкая линия) на основе (4), (5) зависимости  $\delta\Delta_{13}^{\text{rel}}(T)$  отлично согласуются. Это характерно и для других  $\delta\Delta_{km}^{\text{rel}}(T)$ . Для расчетов на основе (5) температурных зависимостей пьезокалорических изменений температуры образца  $\delta T_m^{\text{rel}}(T)$  использованы температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T) = C_n(T)\rho$  ( $C_n$  — теплоемкость, отнесенная к единице массы [19],  $\rho$  — плотность кристалла); коэффициенты температурного расширения и их зависимости от температуры  $\alpha_m(T)$  вдоль кристаллографических осей  $X_1, X_2, X_3$ , совпадающих с осями

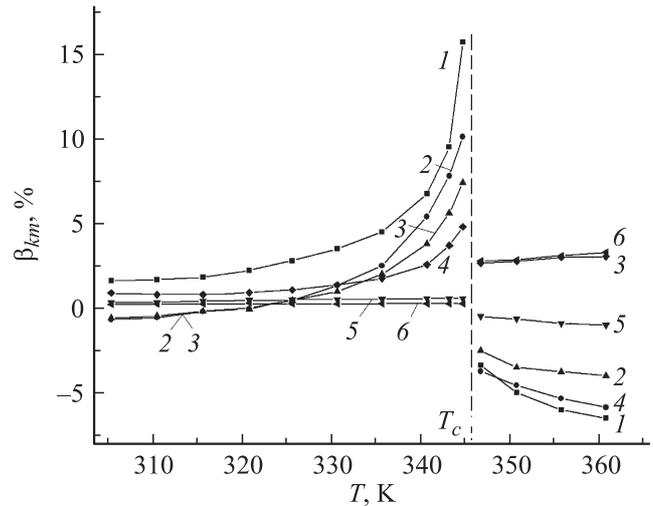
оптической индикатрисы кристаллов ТГФБ, определены путем преобразования компонент тензора второго ранга  $\alpha_{ij} = \alpha_m$  ( $\alpha_m$  — матричное представление компонент тензора  $\alpha_{ij}$ ) при переходе от системы координат  $X_a, X_b, X_c$ , в которой измерены коэффициенты  $\alpha_m(T)$  [18], к системе координат  $X_1, X_2, X_3$ ; зависимости термооптических коэффициентов разности хода  $d\Delta_k/dT$  от температуры для триглицинфторбериллата определены на основе зависимостей  $\Delta_k(T)$ , приведенных в [17].

Из рис. 2 следует, что самые большие температурные аномалии амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{km}^{rel}$  характерны для амплитуд  $\delta\Delta_{13}^{rel}$  и  $\delta\Delta_{12}^{rel}$  (кривые 1 и 5), что, в соответствии с (4), обусловлено большими аномалиями термооптического коэффициента  $d\Delta_1/dT$  [17] в области ФП ( $T_c = 346$  К). Неравенство  $\delta\Delta_{12}^{rel} < \delta\Delta_{13}^{rel}$  соответствует, согласно (5), неравенству  $\alpha_2 < \alpha_3$ , которое усиливается при приближении  $T$  к  $T_c$  со стороны сегнетоэлектрической фазы вследствие того, что при таком изменении температуры коэффициент  $\alpha_2$  аномально уменьшается, а  $\alpha_3$  — увеличивается [18]. Малые аномалии амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{31}^{rel}$  и  $\delta\Delta_{32}^{rel}$  (кривые 2 и 6), которые соответствуют относительно большому термооптическому коэффициенту  $d\Delta_3/dT$ , обусловлены малыми коэффициентами  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в области  $T_c$ , а причиной незначительных аномалий амплитуд  $\delta\Delta_{23}^{rel}$  и  $\delta\Delta_{21}^{rel}$  (кривые 3 и 4) является отсутствие аномалии термооптического коэффициента  $d\Delta_2/dT$  в области  $T_c$  [17].

Обратим внимание на то, что зависимости  $\delta\Delta_{12}^{rel}(T)$  и  $\delta\Delta_{13}^{rel}(T)$  дважды изменяют знак на противоположный: при  $T = 319$  К (см. вставку на рис. 2) и в параэлектрической фазе. Это связано с соответствующими температур-



**Рис. 2.** Температурные зависимости абсолютных релаксаций индуцированных механическим напряжением разностей хода на единицу длины образца для кристаллов ТГФБ ( $\sigma_m = 50 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>): 1 —  $\delta\Delta_{13}^{rel}/d_1$  (тонкая линия — расчет), 2 —  $\delta\Delta_{31}^{rel}/d_3$ , 3 —  $\delta\Delta_{23}^{rel}/d_2$ , 4 —  $\delta\Delta_{21}^{rel}/d_2$ , 5 —  $\delta\Delta_{12}^{rel}/d_1$ , 6 —  $\delta\Delta_{32}^{rel}/d_3$ . На вставке — увеличенная область зависимостей  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)/d_k$  вдали от ФП.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительных амплитуд релаксации фотоупругости  $\beta_{km}$  для кристаллов ТГФБ: 1 —  $\beta_{13}$ , 2 —  $\beta_{12}$ , 3 —  $\beta_{32}$ , 4 —  $\beta_{31}$ , 5 —  $\beta_{23}$ , 6 —  $\beta_{21}$ .

ными изменениями знака коэффициента температурного расширения  $\alpha_2$  при этих температурах [18]. Кроме того, при  $T = 319$  К коэффициент  $\alpha_2 = 0$ , что и является причиной нулевых значений амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{12}^{rel}$  и  $\delta\Delta_{32}^{rel}$  при этой температуре (вставка на рис. 2).

Следует отметить, что характер температурных зависимостей относительных амплитуд релаксации  $\beta_{km}$  (рис. 3) существенно отличается от характера зависимостей  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$ . Объясним это на основе соотношения

$$\beta_{km} = -\frac{\delta\Delta_{km}^{rel}(T)}{\pi_{km}^{\circ}(T)d_k\sigma_m} \cdot 100\%, \quad (6)$$

которое легко получить, объединив (2) и (3). Поскольку аномалии зависимостей  $\beta_{km}(T)$  формируются не только аномальным увеличением амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{km}^{rel}$  в области  $T_c$ , но и аномальным увеличением пьезооптических коэффициентов  $\pi_{km}^{\circ}$  [15], то контрастность аномалий зависимостей  $\beta_{km}(T)$  меньше, чем контрастность аномалий  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$ . Под контрастностью ( $K$ ) аномалий будем понимать отношение максимального значения эффекта в окрестности  $T_c$  к его минимальному значению вдали от  $T_c$  в сегнетоэлектрической фазе. Например, для зависимости  $\delta\Delta_{13}^{rel}(T)$  величина  $K = 21.5$ , а для соответствующей зависимости  $\beta_{13}(T)$  —  $K = 9.3$ , т.е. в 2.3 раза меньше. Такая же закономерность характерна для других соответствующих зависимостей  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$  и  $\beta_{km}(T)$ .

Сравним также контрастность аномалий амплитуд пьезооптической релаксации  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$  и аномалий соответствующих пьезооптических коэффициентов  $\pi_{km}^{\circ}(T)$ . Например, определенная по данным [15] контрастность аномалии наибольшего коэффициента  $\pi_{13}^{\circ}$  составляет  $K = 2.1$ , а контрастность аномалии зависимости  $\delta\Delta_{13}^{rel}(T)$ , как указано выше, составляет 21.5, т.е. является на порядок большей. Такая же закономерность справедлива для других коэффициентов  $\pi_{km}^{\circ}$  и соответствующих амплитуд релаксации  $\delta\Delta_{km}^{rel}$ . Таким образом,

аномалии пьезооптических релаксаций — это намного более чувствительный инструмент изучения влияния механического напряжения  $\sigma_m$  на ФП в кристаллах ТГФБ, чем сам пьезооптический эффект. Это вывод справедлив и для других кристаллов группы триглицинсульфата (ТГС), в чем можно убедиться на основе анализа зависимостей  $\pi_{km}^o(T)$ ,  $\delta\Delta_{km}^{rel}(T)$ , полученных в работах [11,12,20] для кристаллов ТГС, ТГСс и их дейтерированных аналогов (ДТГС, ДТГСс).

#### 4. Заключение

В работе показано, что релаксации статической фотоупругости и их анизотропия в кристаллах ТГФБ с высокой точностью описываются на основе пьезокалорического механизма. Показано также, что температурные аномалии абсолютной и относительной амплитуд фотоупругой релаксации в области ФП обусловлены аномалиями термооптических коэффициентов и коэффициентов температурного расширения. Обнаружена следующая закономерность для кристаллов ТГФБ: контрастность температурных аномалий пьезооптических релаксаций намного (иногда на порядок) превышает контрастность аномалий соответствующих пьезооптических коэффициентов. То есть пьезооптические релаксации являются более чувствительным инструментом изучения влияния механического напряжения на ФП, чем сам пьезооптический эффект. Последний вывод распространен на другие кристаллы группы ТГС.

#### Список литературы

- [1] Т.С. Нарасимхамурти. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. Мир, М. (1984). 623 с.
- [2] A. Feldman, D. Horowitz, R.M. Waxler, M.J. Dodge. Optical materials characterization / National bur. stand. USA. Tech. Note 993 (1979). 71 p.
- [3] С.С. Горбач, А.В. Пахнев, М.П. Шаскольская. Фотоупругие свойства кристаллов / Обзоры по электронной технике. Сер.: Материалы. ЦНИИ Электроника, М. (1974). 86 с.
- [4] B.G. Mytsyk, A.S. Andrushchak, N.M. Demyanyshyn, Ya.P. Kost', A.V. Kityk, P. Mandracci, W. Schranz. Appl. Opt. **48**, 1904 (2009).
- [5] Yu. Vasykiv, V. Savaryn, I. Smaga, I. Skab, R. Vlokh. Appl. Opt. **50**, 2512 (2011).
- [6] I. Martynyuk-Lototska, T. Dudok, O. Mys, G. Romanyuk, R. Vlokh. Ukr. J. Phys. Opt. **10**, 218 (2009).
- [7] A.S. Andrushchak, V.F. Adamiv, O.M. Krupych, I. Martynyuk-Lototska, R.O. Vkokh. Ferroelectrics **238**, 299 (2000).
- [8] B.G. Mytsyk, N.M. Demyanyshyn, A.S. Andrushchak, Ya.P. Kost', O.V. Parasyuk, A.V. Kityk. Opt. Mater. **33**, 26 (2010).
- [9] Б.Г. Мыцык, А.С. Андрущак, Я.П. Кость. Кристаллография **54**, 131 (2012).
- [10] Н.М. Демьянишин, Б.Г. Мыцык. ФТТ **44**, 144 (2002).
- [11] Б.Г. Мыцык, Б.И. Гнатык, Н.М. Демьянишин. УФЖ **47**, 1049 (2002).
- [12] Б.Г. Мыцык, Н.М. Демьянишин. Журн. физ. исслед. **2**, 139 (1998).
- [13] А.С. Сонин, А.С. Василевская. Электрооптические кристаллы. Атомиздат, М. (1971). 328 с.
- [14] В. Mystyk. Ukr. J. Phys. Отр. **4**, 1 (2003).
- [15] Н.А. Романюк, Б.Г. Мыцык, В.М. Варикаш. ФТТ **25**, 1670 (1983).
- [16] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1979). 634 с.
- [17] Н.Р. Иванов, С.Я. Бендерский, И.О. Тухтасунов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **39**, 798 (1975).
- [18] J. Stankowski, W. Malinowski. Acta Phys. Pol. A **58**, 773 (1980).
- [19] В.А. Черненко, И.Н. Полянов. ФТТ **21**, 1846 (1979).
- [20] Б.Г. Мыцык. Журн. физ. исслед. **8**, 252 (2004).