

## АНОМАЛИИ СВЕТОПРОПУСКАНИЯ И ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ $\text{BaTiO}_3$ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

С. Б. Кругляшов, Л. А. Ковалева, А. А. Петров,  
И. М. Белоус, А. Т. Анистратов

УДК 548.0 : 537.226.4  
© 1990

Обнаружено аномальное поведение светопропускания и двупреломления  $\text{BaTiO}_3$  в области кубическо-тетрагонального перехода. Установлена связь наблюдаемых аномалий с эволюцией тетрагональной сегнетофазы.

До последнего времени не возникало необходимости в постановке вопроса об оптических свойствах  $\text{BaTiO}_3$  в параэлектрической фазе. В соответствии с симметрией  $m3m$  считалось, что в температурной области ее существования они изотропны. Поэтому в монографиях по сегнетоэлектричеству описание аномалий двупреломления, сопутствующих последовательности фазовых переходов (ФП), начиналось с хорошо известного скачка  $\Delta n$  в точке кубическо-тетрагонального ФП [1].

Недавно установлено, что упомянутому ФП предшествует появление регулярных крупномасштабных структур (КМС). Структуры имеют вид чередующихся темных и светлых полос, ориентированных по кристаллографическим направлениям  $\langle 110 \rangle$ , и идентифицируются как сосуществующие гетерофазные образования [2]. Подобные КМС обнаружены ранее в кварце, DKDP, каломели и других кристаллах [3].

Представляется интересным изучить оптические проявления процесса зарождения и эволюции КМС. В настоящей работе выполнены исследования температурных зависимостей светопропускания и двупреломления  $\text{BaTiO}_3$  в параэлектрической фазе.

### 1. Методика и эксперимент

Измерения проведены на кристаллах, выращенных по методу Реймейки. Образцы имели вид плоскопараллельных пластинок с естественно полированными гранями (001) площадью до  $30 \text{ мм}^2$  и толщиной до  $350 \text{ мкм}$ . Во избежание внесения дополнительных внутренних напряжений предварительной обработки образцов не проводилось. Плоскопараллельность контролировалась при комнатной температуре по однородности интерференционной окраски доменов. В экспериментах использовано свыше десяти образцов с предварительно установленной КМС. Одновременно с измерениями проводились ее наблюдения и фотографирование.

Минимальная скорость изменения температуры  $\sim 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ . Градиент температуры в образцах не превышал  $\pm 0.1 \text{ К}$ , а сама температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью  $\pm 0.1 \text{ К}$ . Более подробные сведения об изучавшихся образцах приведены в нашей предыдущей публикации [2].

Светопропускание измерялось с помощью традиционной оптической схемы: поляризатор—образец кристалла—анализатор [4]. Использовался

белый и монохроматический ( $\lambda=0.633$  мкм) свет. Постоянство интенсивности излучения источника света контролировалось и достигалось за счет питания его стабилизированным током. Регистрация светопропускания осуществлялась стандартным блоком монохроматора типа МУМ.

Измерения двупреломления выполнены методом Сенармона [4]. Плоскость поляризации света модулировалась с помощью ячейки Фарадея. Источником света служил гелий-неоновый лазер типа ЛГ-75. Чувствительность метода в измерениях разности хода составляла около 1 нм. При толщине кристалла  $\sim 100$  мкм это соответствует двупреломлению  $\sim 10^{-5}$ . При значительных скачкообразных изменениях  $\Delta n$  компенсатор Сенармона может оказаться непригодным из-за малого предела измерений ( $0.5 \lambda$ ). Поэтому в сочетании с ним использован менее чувствительный, но обладающий более широким пределом ( $4 \lambda$ ) метод Берека [4].

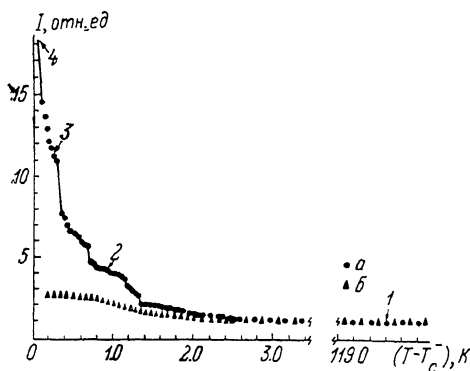


Рис. 1. Температурные зависимости светопропускания.

*a* — диагональное положение, *b* — положение погасания.

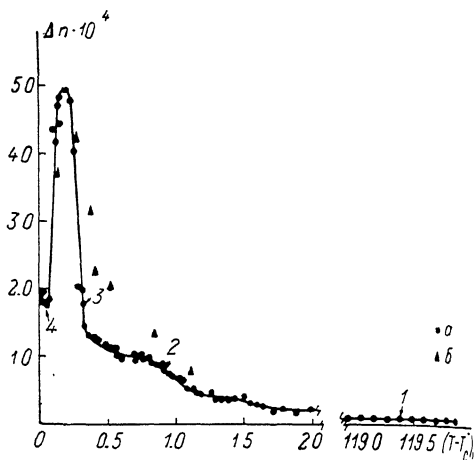


Рис. 2. Температурное поведение двупреломления.

*a* — метод Сенармона. *b* — метод Берека.

Прямые наблюдения КМС в скрещенных николях показывают, что при повороте образца на  $360^\circ$  наступает полное погасание через каждые  $90^\circ$ , а затем соответственно — максимальное просветление. Поэтому для характеристики оптического поведения КМС могут быть использованы представления об эллипсоиде показателей преломления [5]. Сечение эллипсоида плоскостью (001) имеет форму эллипса с главными полуосями. Отсюда следует, что параэлектрической фазе  $\text{BaTiO}_3$  должно быть присуще двупреломление, обусловленное зарождением и эволюцией КМС. Измерения светопропускания выполнены для двух ориентаций скрещенных николей: в положении погасания и в диагональном положении [4].

Результаты измерений температурных зависимостей светопропускания и двупреломления достаточно хорошо воспроизводимы. Наиболее общие из них можно суммировать следующим образом.

Вдали от ФП светопропускание очень мало и не изменяется с температурой (рис. 1). Оно не зависит и от ориентации скрещенных николей.

Наибольшие различия приходятся на интервал температур ( $T_c + 1.5 \div 4$ ) К. Здесь наблюдается anomальное увеличение светопропускания в диагональном положении. В положении погасания оно лишь слабо и монотонно возрастает.

Как и светопропускание, двупреломление вдали от перехода незначительно и также не зависит от температуры (рис. 2). Anomальное поведение  $\Delta n$  проявляется в том же интервале ( $T_c + 1.5 \div 4$ ) К, достигая максимальных значений  $(4 \div 8) \cdot 10^{-4}$ . Однако за  $(0.2 \div 0.5)$  К до ФП в зависимости  $\Delta n(T)$  наблюдается явно выраженный спад, после чего наступает момент доменообразования и двупреломление скачком изменяется на два порядка.

Фрагменты эволюции КМС для различных температур представлены на рис. 3. Отчетливо выражен процесс нарастания объема новой фазы. В самой точке ФП (верхний левый и нижний правый углы кадра 4) отражено начало доменообразования.

## 2. Обсуждение

Возникновение регулярных КМС обусловлено упругими деформациями, которые благодаря связи параметра перехода с упругой подсистемой кристалла сопровождают любой ФП [3]. Применительно к кубическо-

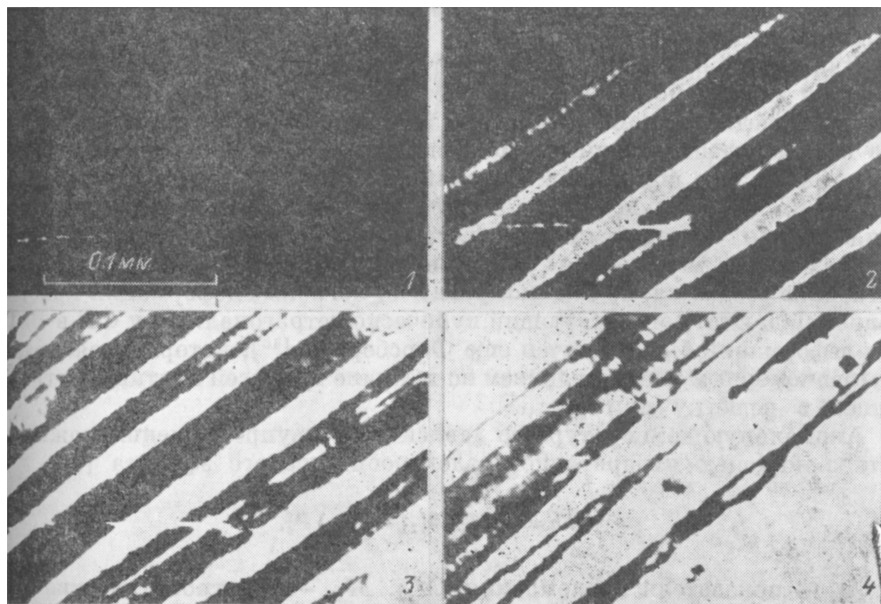


Рис. 3. Фрагменты эволюции КМС при различных температурах (К):  $T_c+120.0$  (1),  $T_c+1.0$  (2),  $T_c+0.2$  (3),  $T_c$  (4).

В правом нижнем и левом верхнем углах отражено начало доменообразования.  $T_c=378.1$  К

тетрагональному ФП в  $\text{BaTiO}_3$  разложение Ландау [6] по степеням поляризации  $P$  и деформации  $x$  имеет вид

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \alpha \tau(\mathbf{r}) P^2 + \frac{1}{4} B_0 P^4 + \frac{1}{8} D P^6 + Q P^2 x + \frac{1}{2} c x^2 + \dots \quad (1)$$

Здесь  $(B_0 - 2Qc^{-1}Q) = B < 0$ ;  $D > 0$ ;  $Q, c$  — компоненты тензоров электрострикции и упругой жесткости.

Температурно-зависимый коэффициент при первом члене разложения задается выражением

$$\tau(\mathbf{r}) = [T - T_c(\mathbf{r})] / \langle T_c \rangle, \quad (2)$$

где  $T_c(\mathbf{r})$  — случайное поле локальной температуры ФП;  $\langle T_c \rangle$  — ее среднее значение.

Введение в разложение (1) величины  $T_c(\mathbf{r})$  позволяет моделировать появление двухфазной области вблизи ФП. Основанием для такого введения могут служить различные физические причины, одна из которых — наличие в кристалле неравномерно распределенных дефектов (вакансий, дислокаций, ростовых напряжений). При малой дисперсии  $T_d = [\langle T_c^2(\mathbf{r}) \rangle - \langle T_c \rangle^2]$  регулярная КМС возникает при условии  $T_d/T_h \ll 1$ , где  $T_h = B^2/\alpha D$  — величина максимального температурного гистерезиса [3].

В рамках вышеизложенного приближения энергетически выгодными оказываются такие состояния, которым соответствует КМС в виде чередующихся фаз правильной пластинчатой формы. Характерный масштаб такой системы оценивается в пределах от долей единицы до десятков мкм, а температурный интервал существования  $\sim 1.5$  К [3]. Эти оценки довольно хорошо согласуются как по величине масштаба, так и по области визуализации КМС в  $\text{BaTiO}_3$  [2].

Отметим общий характер обсуждаемых свойств КМС. Они обнаруживают себя вблизи точек ФП, имеют макромасштаб и правильную слоистую форму. Эти закономерности проявляются в кварце [7], каломели [8],  $\text{DKDP}$  [9] и других кристаллах. Однако предсказываемый теорией [3] развал регулярной КМС непосредственно перед ФП в однофазное состояние (явление хаотизации структуры) наблюдался, по-видимому, пока только в каломели [8].

В приближении поля локальной температуры ФП становится понятной причина аномального поведения светопропускания (рис. 1). Она связана с ростом среднего размера областей зарождающейся тетрагональной фазы, что подтверждается прямыми наблюдениями за эволюцией КМС (рис. 3). Подчеркнем, что положение погасания сохраняется вплоть до точки ФП. Поэтому можно предположить, что флуктуации поляризации существенно подавляются статическими процессами зарождения и эволюции КМС.

Небольшое монотонное увеличение светопропускания в положении погасания создается, по-видимому, за счет изгибных деформаций кристалла вблизи ФП. Этот сопутствующий кубическо-тетрагональному ФП в  $\text{BaTiO}_3$  вид деформации был подмечен еще Форсбергом [10], который связывал его с неравномерным распределением по толщине примесей платины, легко входящей в решетку при росте.

Аномальную температурную зависимость двупреломления можно описать с помощью квадратичного электрооптического эффекта [5]

$$\Delta n = (n_0^3/2) (M_{11} - M_{12}) P_s^2, \quad (3)$$

где  $n_0$  — показатель преломления;  $M_{11}$ ,  $M_{12}$  — электрооптические постоянные;  $P_s$  — поляризация зарождающейся и эволюционирующей сегнетофазы. Отсюда видно, что нелинейное возрастание  $\Delta n$  вблизи ФП обусловлено диэлектрической нелинейностью.

Из соотношения (3) можно оценить максимальное значение  $P_s$  в параэлектрической фазе. Полагая  $n_0 = 2.4$  [11] и  $M_{11} - M_{12} = 0.14 \text{ м}^4 \cdot \text{Кл}^{-2}$  [12], находим  $P_s^{\text{max}} \sim (2 \div 2.9) \cdot 10^{-2} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Обращает на себя внимание необычность спада в температурной зависимости двупреломления (рис. 2) вблизи точки ФП. В таком поведении  $\Delta n(T)$  можно усмотреть отражение намечающейся тенденции КМС к развалу. Однако сильная первородность ФП препятствует этому развалу, вследствие чего явление хаотизации [3] не наблюдалось.

В поведении светопропускания в непосредственной близости ФП спада нет (рис. 1). Нет оснований ожидать его и в случае полного развала КМС. Согласно [8], явлению хаотизации будет сопутствовать сильное рассеяние света, подобное критической опалесценции. В свою очередь это должно приводить к аномальному нарастанию интегральной интенсивности рассеяния (что и обнаружено в кварце [13], каломели [8] и других кристаллах), а следовательно, и к дополнительному увеличению светопропускания.

Таким образом, аномалии светопропускания и двупреломления, сопровождающие кубическо-тетрагональный ФП в  $\text{BaTiO}_3$ , представляют собой оптические проявления процесса зарождения и эволюции сегнетофазы. Они могут служить в качестве прецизионных количественных критериев образования гетерофазных состояний и при структурных ФП в родственных материалах.

Выражаем признательность Ю. Ф. Маркову и А. Л. Корженевскому за обсуждение затронутых вопросов.

## Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Боков В. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г. А. Смоленского. Л., 1985. 396 с.
- [2] Кругляшов С. Б., Петров А. А., Анистратов А. Т. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2505—2507.
- [3] Корженевский А. Л. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1069—1072.
- [4] Меланхолин Н. Н. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М., 1970. 156 с.
- [5] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1960. 385 с.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
- [7] Sharigo S. M., Cummins H. Z. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 23. P. 1578—1582.
- [8] Мировицкий В. Ю. // Автореф. канд. дис. Л., 1987.
- [9] Алешко-Ожевский О. П. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 35. № 3. С. 119—121.
- [10] Forsberg P. W. // Phys. Rev. 1949. V. 76. N 8. P. 1187—1201.
- [11] Lawless W. N. // Phys. Rev. A. 1965. V. 138. N 6. P. 1751—1759.
- [12] DiDomenico M., Wemple S. H. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 2. P. 720—734.
- [13] Яковлев И. А., Михеева Л. Ф., Величкина Т. С. // Кристаллография. 1956. Т. 1. № 1. С. 123—131.

Сибирский технологический институт  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
27 сентября 1989 г.  
В окончательной редакции  
13 февраля 1990 г.