

ОСОБЕННОСТИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

А.М. Агальцов, В.С. Горелик, Г.Г. Митин

Впервые измерены энергии активации приповерхностных сегнетоэлектрических кластеров выше точки Кюри в титанате бария и ниобате калия. Получены новые данные об аномалиях второй оптической гармоники в области фазового перехода.

Вблизи точки фазового перехода, происходящего в поверхностном слое титаната бария, обнаружены аномалии в температурном изменении сигнала второй оптической гармоники (ВОГ) [1]. В настоящей работе приведены новые данные о проявлении такого рода аномалий в кристаллах титаната бария с примесями, а также аналогичные результаты для кристаллических порошков титаната бария и ниобата калия. Основные результаты относятся к сегнетоэлектрическому фазовому переходу от тетрагональной (C_{4v}) к кубической (O_h) фазе.

Возбуждение ВОГ осуществлялось лазером на парах меди с длиной волны генерации $\lambda = 0,5782$ мкм. Лазер работал с частотой следования импульсов генерации 10 кГц при длительности импульсов 15 нс и средней мощности генерации 1 Вт.

Исследуемые образцы характеризовались сильным поглощением ($k \sim 10^5$ см $^{-1}$) на частоте ВОГ ($\lambda = 0,2891$ мкм); соответственно толщина исследуемого поверхностного слоя составляла $\sim 0,1$ мкм.

Для наблюдения ВОГ использовались схемы "на просвет" [1] и "на отражение". При исследовании по схеме "на просвет" излучение ВОГ собиралось конденсором с торца исследуемого монокристалла титаната бария в направлении сегнетоэлектрической оси, близком к направлению падающего на кристалл света. Схема "на отражение" применялась для исследования монокристаллов и кристаллических порошков.

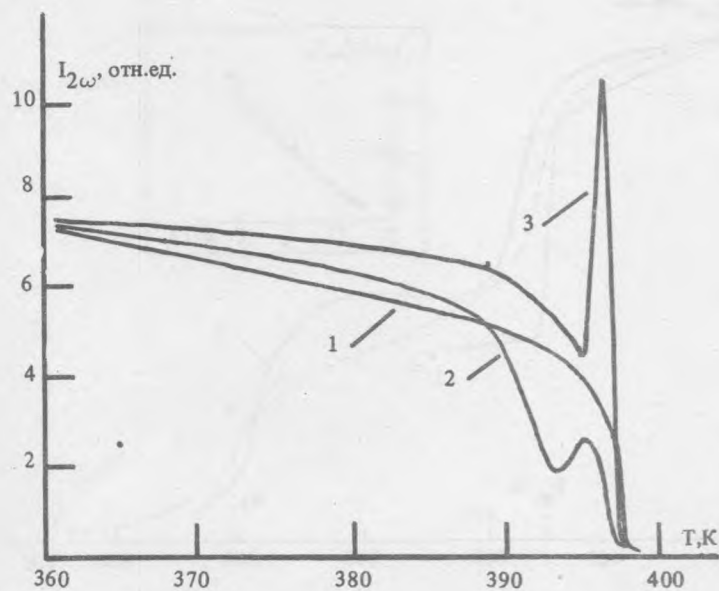


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности ВОГ для кристаллов титаната бария с примесями висмута и кобальта. Измерения производились по схеме "на просвет": 1 — BaTiO₃, 2 — BaTiO₃:0,1% Bi₂O₃, 3 — BaTiO₃:0,1% Co.

На рис. 1 приведена температурная зависимость сигнала ВОГ, полученная по схеме "на просвет", в области сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристаллах титаната бария без специально вводимых примесей и в кристаллах с примесями: 0,1% Co и 0,1% Bi_2O_3 . В случае кристалла без дополнительных примесей сигнал ВОГ монотонно падает по мере приближения к точке фазового перехода; при этом, как установлено ранее /1/, температурная зависимость интенсивности ВОГ близка к соответствующей зависимости для квадрата спонтанной поляризации в области фазового перехода: $I_{\text{ВОГ}} \sim P_S^2(\Theta - T)$. Для кристаллов с примесями в точке фазового перехода обнаруживается резкий пик интенсивности, особенно отчетливо проявляющийся в случае $\text{BaTiO}_3:0,1\% \text{Co}$ (рис. 1).

Аналогичный пик интенсивности ВОГ в области сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристаллах титаната бария обнаруживается и в отраженном свете. При этом наблюдается слабый максимум в точке перехода ($C_{4v} \rightarrow O_h$) кристаллов титаната бария без специально вводимых примесей; интенсивность этого максимума составляла 1:3 по отношению к соответствующему максимуму в образце

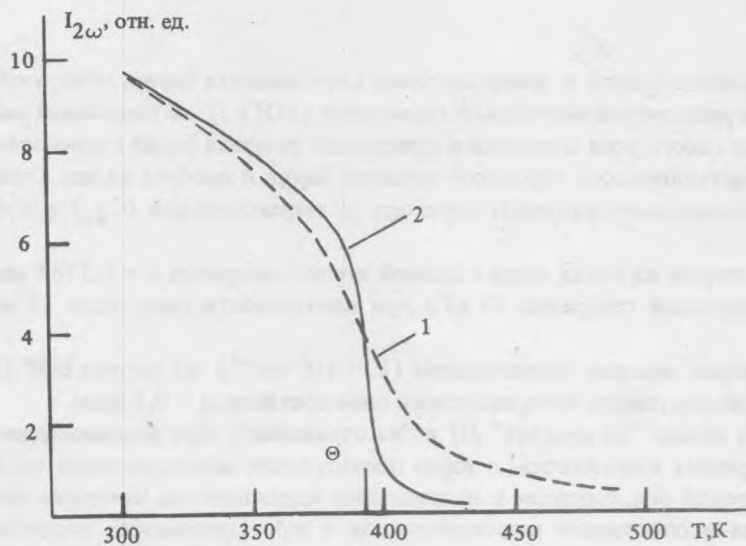
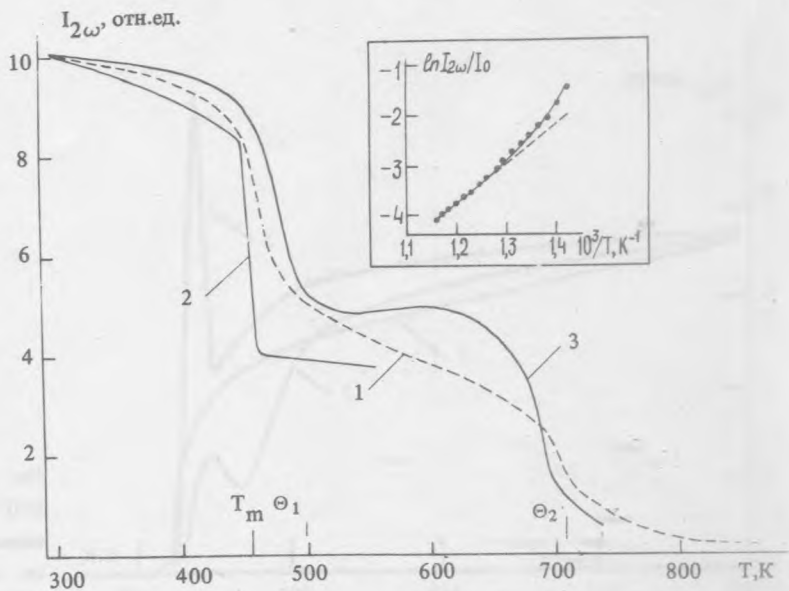


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности ВОГ в поликристаллических образцах титаната бария со средним размером кристаллитов: 100 мкм – 1; 100 мкм – 2 /3/. Все зависимости нормированы к 10 при температуре 300 К. Измерения проводились по схеме "на отражение".

Рис. 3. Зависимость интенсивности ВОГ от температуры для поликристаллических образцов ниобата калия со средним размером кристаллитов: 100 мкм – 1; 320 мкм – 2 /4/; $1 \div 2$ мкм – 3 /4/. T_m – температура 90° -синхронизма. Все зависимости нормированы к 10 при температуре 300 К. Измерения проводились по схеме "на отражение".



$\text{BaTiO}_3:0,1\% \text{Bi}_2\text{O}_3$. Температурный диапазон проявления обсуждаемого максимума составлял $3 \div 5$ градусов вблизи точки перехода.

Отметим, что даже в чистых кристаллах следует ожидать проявления аномалий интенсивности ВОГ в точке перехода в связи с возрастанием флуктуаций параметра порядка и соответствующих флуктуаций нелинейной диэлектрической проницаемости [2].

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости интенсивности ВОГ в кристаллических порошках титаната бария и ниобата калия, полученные по схеме "на отражение". В случае титаната бария обнаруживается спадание сигнала ВОГ в области фазового перехода в паразлектрическую фазу; при этом характер спадания сигнала с повышением температуры оказывается гораздо более плавным, чем в случае монокристаллов (рис. 1). Сигнал ВОГ обнаруживается при температурах, превышающих известное значение температуры перехода ($\Theta = 393 \text{ K}$). Для сравнения на рис. 2 приведена температурная зависимость [3] интенсивности ВОГ от внутренних областей кристаллитов порошка титаната бария (получена при возбуждении ВОГ от лазера с линией генерации $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$). Как видно из этого рисунка, сигнал ВОГ от поверхностного слоя спадает с температурой в области сегнетоэлектрического фазового перехода существенно медленнее, чем "объемный" сигнал.

В случае кристаллического порошка ниобата калия был исследован температурный интервал, включающий два структурных перехода: при $\Theta_1 = 498 \text{ K}$ ($C_{2V} \rightarrow C_{4V}$) и при $\Theta_2 = 708 \text{ K}$ ($C_{4V} \rightarrow O_R$). В области каждого из переходов обнаруживается спадание интенсивности ВОГ при повышении температуры (рис. 3). Как и в случае титаната бария, сигнал ВОГ от поверхности кристаллитов порошка присутствует в паразлектрической фазе при температурах, существенно превышающих значение температуры перехода $\Theta_2 = 708 \text{ K}$. На рис. 3 для сравнения приведены данные [4] о характере изменения интенсивности ВОГ в крупнодисперсном (кривая 2) и мелкодисперсном (кривая 3) порошках ниобата калия при возбуждении ВОГ от лазера с линией генерации $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$. В случае крупнодисперсного порошка основные изменения сигнала ВОГ в окрестности фазового перехода $C_{2V} \rightarrow C_{4V}$ связаны с проявлением условия синхронизма ($T_m = 454 \text{ K}$). Для мелкодисперсного порошка условие синхронизма практически не проявляется (рис. 3); однако изменения интенсивности ВОГ в области фазовых переходов оказываются более резкими, чем для исследованных в настоящей работе поверхностных фазовых переходов.

Наблюдение остаточного сигнала ВОГ в паразлектрической фазе в порошках титаната бария и ниобата калия можно объяснить образованием "долгоживущих" (статических) кластеров спонтанной поляризации за счет их стабилизации многочисленными поверхностными дефектами.

На основе проведенных экспериментов можно оценить энергию активации соответствующих кластеров. При этом используется следующий вид температурной зависимости второй оптической гармоники:

$$I_{2\omega}(T)/I_0 \sim \exp(E/kT), \quad (1)$$

где I_0 — сигнал ВОГ в сегнетоэлектрической фазе при $T = 300 \text{ K}$, E — энергия активации, k — постоянная Больцмана.

На рис. 3 (вставка) представлена экспериментально полученная зависимость $\ln I_{2\omega}/I_0 = f(1/T)$ для порошка ниобата калия. В интервале температур $770\text{--}860 \text{ K}$ она имеет линейный характер, т.е. согласуется с зависимостью типа (1). Вычисленная по наклону кривой величина энергии активации составила $0,6 \text{ эВ}$. Аналогичным образом была произведена оценка энергии активации для порошка титаната бария. Эта энергия оказалась равной $0,23 \text{ эВ}$, что несколько превышает значение энергии активации кластеров, полученное ранее в [4] для "объемных" областей кристаллитов порошка титаната бария.

Таким образом, впервые измерены энергии активации приповерхностных сегнетоэлектрических кластеров выше точки Кюри, которые оказались более высокими, чем соответствующие значения для внутренних областей кристалла. Установлено, что аномалия интенсивности второй оптической гармоники, возникающей в тонком слое вблизи поверхности, проявляется в точке перехода как для кристаллов с примесями, так и для "чистых" кристаллов титаната бария в проходящем и отраженном свете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агальцов А. М., Горелик В. С., Моисеенко В. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 5, 49 (1985).
2. Balagurov B. Ya., Vaks V. G. Solid State Comm., 26, 189 (1978).
3. Горелик В. С. и др. ФТТ, 15, в. 6, 1688 (1973).
4. Леонов А. П. Автореферат канд. диссертации., М., НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1985.

Поступила в редакцию 3 июня 1986 г.