

# ESTUDIO DE LA BIRREFRINGENCIA ESPONTANEA DE LA BORACITA $Mn_3B_7O_{13}I$

A. Guillermo Castellanos-Guzmán

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica  
Apartados Postales 51 y 216. Tonantzintla. 72000 - Puebla, Pue.

(recibido noviembre 24, 1982; aceptado marzo 7, 1983)

## RESUMEN

El estudio de la birrefringencia,  $\Delta n$ , proporciona un método muy sensible y sencillo para detectar transiciones de fase estructurales en cristales que son transparentes en el visible. Esto se aplica especialmente a materiales polares, los cuales presentan la más rica variedad de cambios de estructura del estado sólido. En este artículo se presentan resultados del estudio de  $\Delta n$  en la boracita  $Mn_3B_7O_{13}I$  para la cual se había reportado en la literatura una dependencia aparente de la birrefringencia en el espesor de las muestras. La evaluación de este importante parámetro se hizo en función tanto de la longitud de onda como de la temperatura, en la fase ortorrómbica de  $Mn_3B_7O_{13}I$ .

## ABSTRACT

Birefringence studies offer a simple and very accurate method of detecting structural phase transitions in solids. This method is quite useful in ferroelectric crystals which display a rich variety of phase transitions. In this article, results of measurements of the spontaneous birefringence versus temperature and wavelength are discussed for the fully

ferroelectric / fully ferroelastic phase of  $Mn_3B_7O_{13}I$  boracite for which an apparent thickness dependence of birefringence has been reported.

## 1. INTRODUCCION

Las boracitas, compuestos químicos con fórmula general  $Me_3B_7O_{13}X$ , donde Me es un metal divalente tal como Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn, y X un halógeno como Cl, Br o I, presentan propiedades ópticas, dieléctricas y térmicas inusitadas<sup>(1,2,3)</sup> que han atraído la atención de los investigadores desde principios del siglo pasado cuando D. Brewster inició estudios ópticos en la boracita natural ( $Mg_3B_7O_{13}Cl$ )<sup>(1)</sup>.

En este artículo estamos interesados en el comportamiento de la birrefringencia espontánea,  $\Delta n_s$ , en función de la temperatura y longitud de onda de la boracita  $Mn_3B_7O_{13}I$ , a la que en adelante nos referiremos dando los símbolos del metal y el halógeno solamente, i.e., Mn-I. Birrefringencia, o doble refracción, es la propiedad que poseen los cristales anisotrópicos de dividir un rayo luminoso incidiendo sobre ellos, en dos rayos polarizados en planos mutuamente perpendiculares. Estos dos rayos viajan a través del cristal con velocidades diferentes y, por lo general, en diferentes direcciones; de aquí que la birrefringencia sea igual a la diferencia de los índices de refracción de dichos rayos. Llamamos "espontánea" a la birrefringencia para distinguirla de aquella que se obtiene por tensión mecánica u otros efectos electromagnéticos. Debe recordarse que la birrefringencia (i.e., los índices de refracción) de un cristal libre de tensiones y fuerzas externas no son los mismos que se observan al aplicar al cristal un campo eléctrico (efectos Pöckel y Kerr), una tensión mecánica (efecto fotoelástico), etc. El uso de la palabra "espontánea" fue sugerido inicialmente por Schmid<sup>(1)</sup>.

La birrefringencia es una propiedad característica de los cristales anisotrópicos, cuya importancia no siempre ha sido reconocida en estudios cuantitativos del estado sólido pese a representar un método muy sensible de detectar transiciones de fase estructurales y que no requiere de un equipo muy sofisticado; basta un microscopio de polarización y un compensador para obtener una sensibilidad mayor en varios órdenes de magnitud que la obtenible por el método de análisis de rayos X. La evalua-

ción de  $\Delta n_s$  resulta especialmente útil en el estudio de cristales ferroeléctricos, debido a que son los materiales que presentan la más rica variedad de transiciones de fase del estado sólido<sup>(4)</sup>.

Al igual que la mayoría de las boracitas, Mn-I tiene una fase cúbica (grupo punto  $\bar{4}3m$ ) de alta temperatura que transforma a una fase ortorrómbica (grupo punto  $mm2$ ); es por lo tanto birrefringente además de piro-ferroeléctrica<sup>(5)</sup>, al descender la temperatura del cristal a  $134 \pm 2^\circ\text{C}$ . Schmid y Tippman<sup>(1)</sup> han estudiado el comportamiento de la birrefringencia espontánea en más de 21 boracitas, incluyendo la que aquí estudiamos. Precisamente dicha publicación motivó el presente estudio, al observar el comportamiento anómalo de  $\Delta n_s$  en Mn-I y su aparente dependencia al espesor de la muestra. Contrariamente a lo que se observa en todas las demás boracitas estudiadas en ese artículo, la curva de la birrefringencia espontánea versus temperatura en Mn-I presenta una pendiente positiva. En lo que se refiere a la diferencia en el valor absoluto de  $\Delta n_s$  encontrada en dos muestras (diferencia que excede en mucho la precisión de la medición), Schmid y Tippman señalan que "este efecto es causado por una dependencia aparente de la birrefringencia en el espesor, encontrando valores mayores de  $\Delta n_s$  en muestras más gruesas"<sup>(1)</sup>.

## 2. EXPERIMENTAL

Los monocristales de Mn-I usados en este estudio se crecieron por el método de tres crisoles de Schmid<sup>(6)</sup>, que es el método que ha probado ser el más eficaz en producir monocristales de tamaño adecuado para su caracterización física. En nuestro caso, los cristales obtenidos presentaron una predominancia de caras  $(100)_{\text{cub.}}$  y  $(111)_{\text{cub.}}$ , encontrándose rara vez caras  $(110)_{\text{cub.}}$  de la calidad y tamaño apropiados para la preparación de muestras. La indicatriz óptica de Mn-I en la fase  $mm2$  es biaxial positiva (Fig. 1), aunque difiere del tipo normalmente observado en las demás boracitas. Sólo otra boracita, a saber la de Fe-I, presenta el mismo tipo de indicatriz que el de Mn-I<sup>(1)</sup>. Como se observa en la Fig. 1, dos secciones principales de la indicatriz caen en planos  $(110)_{\text{cub.}}$  y la tercera en el plano  $(100)_{\text{cub.}}$ . Debido a la ausencia de planos  $(110)_{\text{cub.}}$ ,

la birrefringencia que reportamos corresponde a aquella que es perpendicular a la dirección de la polarización espontánea, i.e.,  $\Delta n_s \perp \vec{P}_s = n_\gamma - n_\beta$ . Desde el punto de vista tecnológico esta birrefringencia es la más interesante<sup>(1)</sup>, siendo además la reportada en el trabajo de Schmid y Tippman<sup>(1)</sup>.

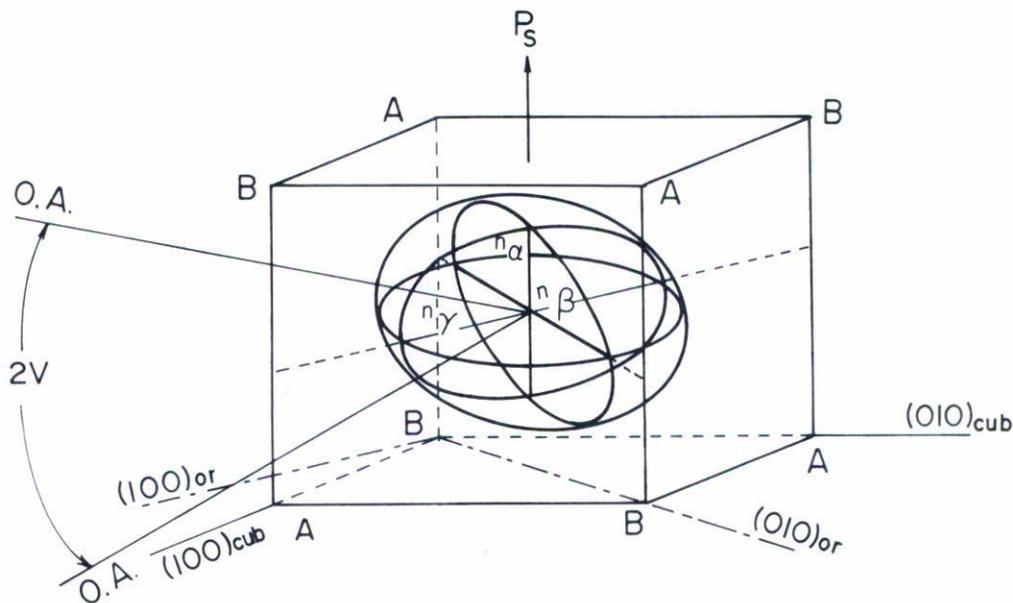


Fig. 1 Indicatriz óptica de la boracita  $Mn_3B_7O_{13}I$ , fase ortorrómbica ( $mm2$ ), según Ref. 1.

Para su estudio, las muestras se cortaron paralelas a las caras naturales  $(100)_{cub}$ , puliéndolas con pasta de diamante de  $1 \mu m$  hasta obtener espesores en el rango de 75 a 240  $\mu m$ . Con el fin de evaluar correctamente la birrefringencia, es un requisito indispensable que la muestra consista de un solo dominio, debido a que la fase  $mm2$  de Mn-I es ferroelástica y ferroeléctrica<sup>(8)</sup>. Un material se dice que es ferroelástico si tiene dos o más estados orientacionales en la ausencia de tensión mecánica, y si puede ser transformado de manera reproducible de uno a otro de tales estados por medio de la aplicación de una tensión mecánica. Similarmente, un material es ferroeléctrico si su polarización espontánea puede ser invertida o reorientada por medio de un campo eléctrico. La fase ortorrómbica Mn-I es llamada ferroelástica y ferroeléctrica debido a que la inver-

sión de la polarización espontánea necesariamente se ve acompañada de la inversión de la deformación espontánea (strain) y viceversa.

Para obtener la condición de monodominio cada una de las muestras a las que previamente se les habían evaporado electrodos transparentes de oro, fue sometida a un proceso de calentamiento, bajo un campo eléctrico aplicado de intensidad variable de  $\pm 5$  a  $\pm 16$  KV/cm, entre la temperatura de Curie ( $T_C = 134^\circ\text{C}$ ) y la ambiente. Puesto que Mn-I es ortorrómbica en ese rango de temperatura, su patrón de dominios es fácilmente visible entre polarizadores cruzados, por lo cual la obtención del estado monodominio puede comprobarse de inmediato.

### 2.1) Método

La evaluación de la birrefringencia espontánea se hizo bajo el microscopio de polarización (Leitz, modelo Orthoplan Pol) entre polarizadores cruzados, con la ayuda de un compensador rotatorio (Leitz tipo Berek de MgF), i.e., compensando visualmente la diferencia de trayectoria (retardo). Para estudios de  $\Delta n_s$  en función de la temperatura, las muestras fueron alojadas en una platina calentable (Leitz modelos 350 y 1350), la cual se montó, a su vez, en la platina del microscopio. Por otra parte, para estudiar la dispersión de la birrefringencia se utilizó un grupo de filtros de interferencia Leitz con longitudes de onda de 480 a 643 nm. La exactitud en los valores absolutos de  $\Delta n_s$  resultó, por lo general, del 1 al 5%.

## 3. RESULTADOS

Para efectos de comparación hemos graficado en la Fig. 2 los resultados, obtenidos por tres diferentes autores, de la birrefringencia ( $\Delta n_s \perp P_s$ ) versus temperatura en la boracita Mn-I. La curva 2, reportada por Schmid y Tippman<sup>(1)</sup>, es para una muestra de 364  $\mu\text{m}$  de espesor; la curva 3, obtenida por Shaulov *et al.*<sup>(7)</sup>, corresponde a una muestra de 55  $\mu\text{m}$  de espesor; la curva 7 se obtuvo en este trabajo usando una muestra de 240  $\mu\text{m}$  de espesor. Lo primero que salta a la vista en dicha figura es la discrepancia en los valores absolutos de  $\Delta n_s$  reportados en los tres traba-

jos; sin embargo, los resultados de los dos últimos (curvas 3 y 7) confirman la pendiente positiva en la curva de la birrefringencia vs. temperatura como fue inicialmente observada por Schmid y Tippman<sup>(1)</sup>.

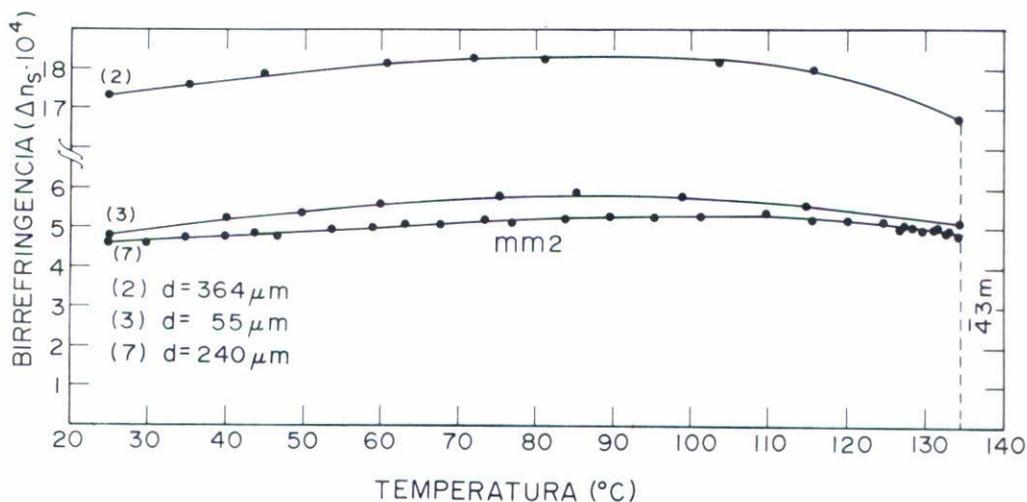


Fig. 2 Comparación de los valores reportados por varios autores, de la birrefringencia,  $\Delta n_s$  ( $\perp$  a  $P_s$ ), de la boracita  $Mn_3B_7O_{13}I$ .

Curva (2) Según Schmid y Tippmann<sup>(1)</sup>.

Curva (3) Según Shaulov *et al.*<sup>(6)</sup>.

Curva (7) Este trabajo.

La Fig. 3 muestra los resultados que hemos obtenido midiendo  $\Delta n_s$  en cuatro muestras de diferente espesor ( $d = 75$  a  $240 \mu m$ ). En todos los casos se observa un incremento en la magnitud de la birrefringencia al aumentar la temperatura. Sólo a partir de los  $120^\circ\text{C}$  aproximadamente,  $\Delta n_s$  disminuye en la forma usual hasta desaparecer en la temperatura de transición a la fase ópticamente isotrópica ( $43 \text{ m}$ ).

Por otra parte, la Fig. 4 muestra la dependencia de la birrefringencia en la longitud de onda para la muestra 7 ( $d = 240 \mu m$ ). La fuerte dispersión de  $\Delta n_s$  mostrada en esa figura se observó en las demás muestras. Finalmente, en la Fig. 5 se presenta la dependencia de  $\Delta n_s$  en la temperatura para la misma muestra 7 de Mn-I. Cada curva corresponde a la longitud de onda señalada sobre de ella.

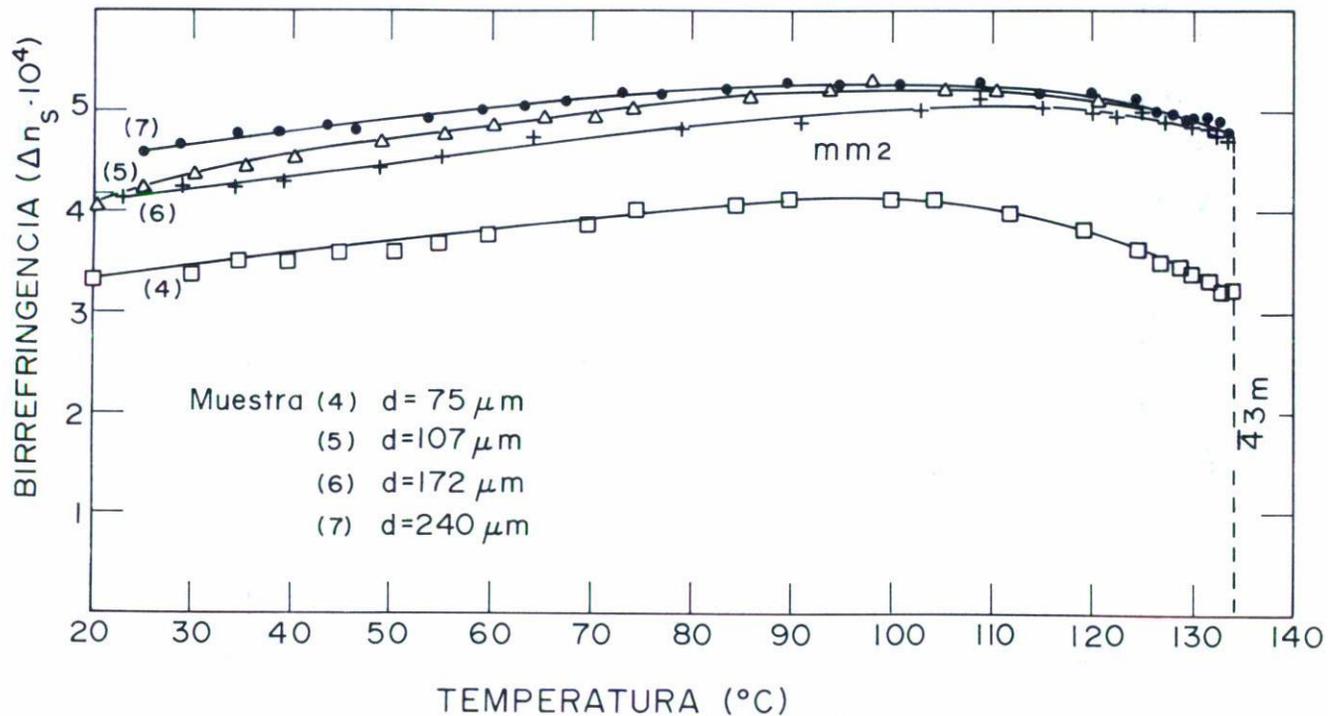


Fig. 3 Birrefringencia espontánea,  $\Delta n_s$  ( $\perp$  a  $\vec{P}_s$ ), de la boracita  $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  en función de la temperatura, para muestras de diferente espesor.

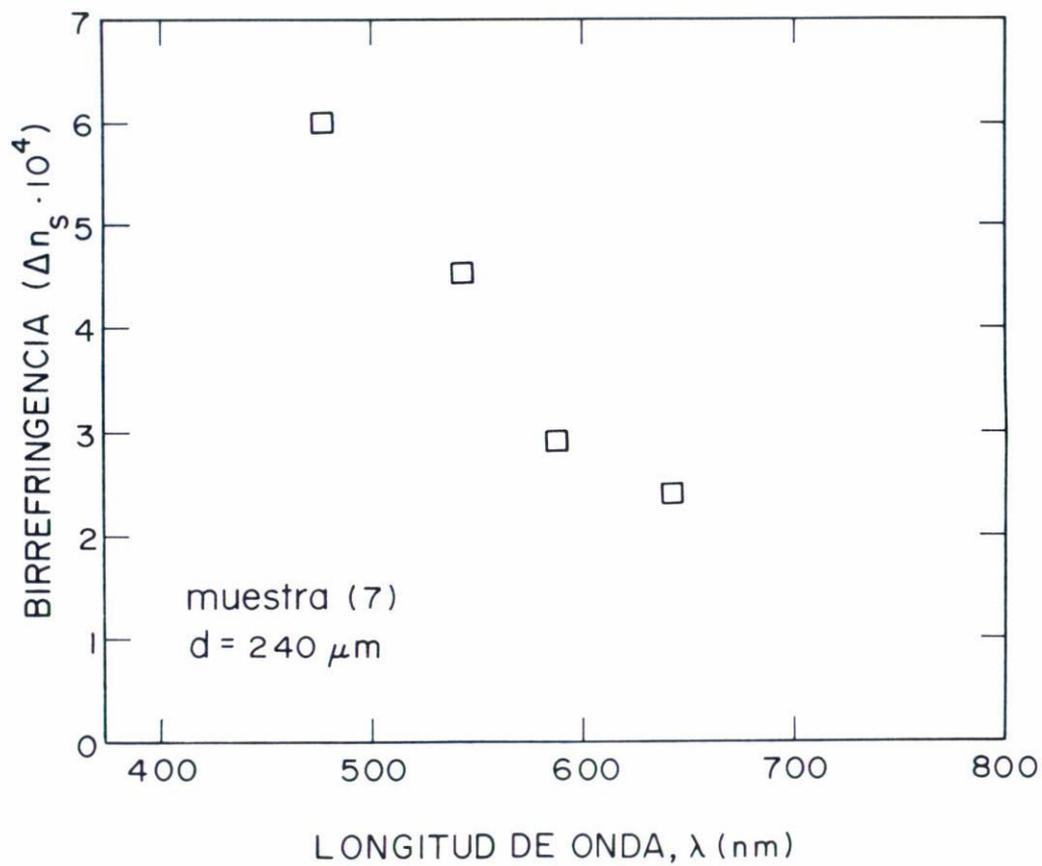


Fig. 4 Birrefringencia espontánea ( $\Delta n_s \perp$  a  $\vec{P}_s$ ) vs. en la boracita  $Mn_3B_7O_{13}I$ .

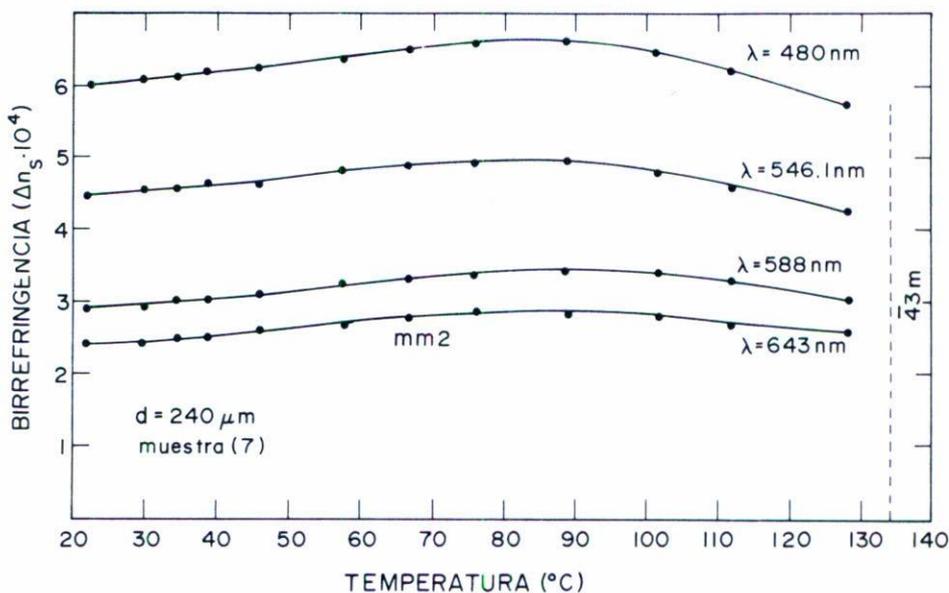


Fig. 5 Dependencia en la temperatura de  $\Delta n_s$  ( $\perp$  a  $\vec{P}_s$ ) en función de la longitud de onda, de la boracita  $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ .

#### 4. DISCUSION

La comparación de las Figs. 2 y 3 parece confirmar la dependencia de  $\Delta n_s$  en el espesor de las muestras, aunque no sigue la observación de Schmid y Tippman<sup>(1)</sup> en el sentido de que la birrefringencia es mayor en muestras más gruesas (compárense las curvas 2 y 3 de la Fig. 2, y la curva 4 de la Fig. 3). No son explicables, sin embargo, las diferencias en los valores absolutos de  $\Delta n_s$  reportadas por los tres autores que exceden en mucho el error experimental. Por otra parte, durante nuestras mediciones experimentamos cierta dificultad en obtener una compensación exacta, lo que inicialmente atribuimos al débil valor de  $\Delta n_s$  en la boracita Mn-I ( $\Delta n_s \approx .0004$  a  $.0005$ ); siendo este valor del mismo orden que el

observado en otro cristal ferroeléctrico / ferroelástico de gran interés tecnológico, a saber, el molibdato de gadolinio<sup>(1)</sup>. Sin embargo, una consulta al excelente libro de Hartshorne y Stuart<sup>(9)</sup> nos sugirió el estudio de  $\Delta n_s$  vs.  $\lambda$ , debido a que dichos autores han encontrado que cuando un cristal presenta una fuerte dispersión de la birrefringencia es casi imposible obtener una posición verdadera de compensación. Los resultados mostrados en la Fig. 4 comprueban que Mn-I es un cristal fuertemente dispersivo. Consideramos que no hay dependencia de  $\Delta n_s$  en el espesor de la muestra, sino más bien que las diferencias encontradas en los valores absolutos de este parámetro se deben a que no se logra una verdadera compensación. Para demostrar esta aseveración plenamente, es necesario medir  $\Delta n_s$  por otro método que no se base en la compensación visual. La dispersión de  $\Delta n_s$  no explica, por otra parte, la pendiente positiva en la curva  $\Delta n_s$  vs. temperatura observada en los tres diferentes trabajos. La falta de una teoría exacta sobre el comportamiento del índice de refracción en materiales dificulta más una posible explicación de este fenómeno.

Otra característica que hemos observado en la boracita Mn-I es el color azul de primer orden que presenta entre polarizadores cruzados, el cual es independiente del espesor y orientación de la muestra. Este efecto se asemeja al observado en el mineral melilita<sup>(10)</sup> y se le conoce como color anómalo de interferencia. En la melilita, el color azul anómalo (también de primer orden) tiene su origen en una intersección de las curvas de dispersión de los índices de refracción, por lo que este mineral resulta isotrópico para la longitud de onda correspondiente al amarillo. En un intento de comprobar si tal era el caso para la boracita Mn-I, hemos medido  $\Delta n_s$  en función de la temperatura para cuatro longitudes de onda (Fig. 5). No habiendo observado intersección alguna, cabe señalar que se requiere efectuar el estudio de la dispersión de los tres índices  $n_\gamma$ ,  $n_\beta$ ,  $n_\alpha$ . Actualmente estamos aún en el proceso de evaluar estos índices. Los resultados de este trabajo se publicarán posteriormente.

En resumen, hemos estudiado la birrefringencia espontánea en la boracita de Mn-I usando muestras de diferente espesor, encontrando que la magnitud de  $\Delta n_s$  varía de muestra en muestra en una manera no ordenada.

Comprobamos que Mn-I es fuertemente dispersiva y sugerimos que

no hay dependencia de  $\Delta n_s$  en el espesor de la muestra y que es posible explicar las diferencias encontradas en los valores de este parámetro en base a la falta de compensación total del retardo. Igualmente observamos que la boracita de Mn-I presenta un color de interferencia anómalo que puede deberse a la misma dispersión de la birrefringencia<sup>(9,10)</sup> o a una intersección de las curvas de dispersión. Queda aún por explicar el comportamiento desusual de  $\Delta n_s$  en función de la temperatura observado solamente en esta boracita<sup>(1)</sup>. Estos dos últimos aspectos, el color anómalo de interferencia y la pendiente positiva de  $\Delta n_s$ , requieren aún estudios posteriores.

#### AGRADECIMIENTOS

El autor agradece profundamente al Prof. Hans Schmid, jefe del grupo de Química Aplicada de la Universidad de Ginebra, Suiza, su amable hospitalidad y apoyo para poder efectuar la mayor parte de este trabajo.

#### REFERENCIAS

1. H. Schmid y H. Tippmann, *Ferroelectrics*, **20** (1978) 21.
2. R.J. Nemes, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **7** (1974) 3840.
3. M.G.M. Loiacono Delfino y W.A. Smith, *Jour. of Sol. State Chem.*, **33** (1980) 107.
4. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4a. edición. John Wiley & Sons Inc. (1971) p. 480, para el caso de BaTiO<sub>3</sub>, por ejemplo.
5. A.G. Castellanos-Guzmán y J.C. Burfoot, H. Schmid y P. Tissot, *Ferroelectrics*, **36** (1981) 411.
6. H. Schmid, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965) 973.
7. Shaulov Avner y W.A. Smith (comunicación privada). North American Philips Laboratories Briarcliff Manor, N.Y., 10510 EUA.
8. A.G. Castellanos-Guzmán, *Rev. Mex. Fis.*, **28** (1982) 319.
9. N.H. Harthshorne y A. Stuart, *Crystals and the Polarising Microscope*, 4a. edición. Edward Arnold (Pub.) Ltd. (1970) p. 296.
10. Ernest E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*, 4a. edición. John Wiley and Sons Inc. (1969) pp. 178-179.