

CLÁUDIO MÁRCIO ROCHA REMÉDIOS

**TRANSIÇÕES DE FASES NO KDP PURO E DOPADO COM
ÍONS Mn^{2+} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E CAMPO
ELÉTRICO, ESTUDADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E
ESPALHAMENTO RAMAN.**

Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu
Melo

Co-orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA
2004

*Em memória de Maria
Josepha de Barros Rocha e
Oswaldo de Barros Rocha.*

DEDICO

*À minha querida esposa Ellen Viviane
Amorim Rocha, minha mãe Maria de Lourdes
Rocha dos Remédios e aos meus irmãos Marco
Antônio Rocha dos Remédios e Isabel Cristina
Rocha dos Remédios.*

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha saúde e por tudo que me deu em minha vida.

Ao Professor Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, pela orientação que me prestou durante a realização deste trabalho. Agradeço pela grande contribuição que deu a minha formação, confiança depositada em mim, apoio e incentivo. Agradeço-lhe, principalmente, o tema deste trabalho (fruto de sua inspiração) proposto a mim. Assim gostaria de apresentar-lhe minha estima, gratidão e admiração.

Ao Professor José Marcos Sasaki pela co-orientação que me prestou durante este trabalho. Pela grande contribuição que deu a minha formação, pelos incentivos, discussões de resultados, sugestões e pela oportunidade de participar em alguns de seus projetos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Assim eu não poderia de forma alguma deixar de externar nesse momento minha gratidão, estima e admiração.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pave Cardoso pelas discussões de resultados, sugestões nos períodos de colaboração que tivemos na Universidade Estadual de Campinas, LNLS e na UFC.

Ao Prof. Dr. Sergio Luiz Morelhão do Instituto de Física da USP pela valorosa colaboração que tivemos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas sugestões e por todas as discussões a respeito dos resultados de difração múltipla deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Stefan Kycia, coordenador da estação de trabalho XRD1 do LNLS nos períodos das medidas desta tese, pelas discussões de resultados e pelos trabalhos que fizemos em colaboração.

Aos Profs. Dr. Pulo de Tarso Freire, Ilde Guedes, Alejandro Ayala, Antonio Gomes e Josué Mendes-Filho do Departamento de Física da UFC por todas as discussões de

resultados. Agradeço também a todos os professores da pós-graduação deste departamento que contribuíram para minha formação neste curso.

Aos professores do departamento de física da UFPA: Petrus Alcântara Jr., Paulo de Tarso Alencar por terem me recomendado formalmente à pós-graduação da UFC e por terem me incentivado a vir a Fortaleza fazer meu curso de Doutorado. Em especial ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira pela recomendação formal, pelo incentivo e por ter despertado em mim, ainda na iniciação científica na UFPA, o interesse pela pesquisa na área de ciência de materiais.

Aos meus amigos Kellen Vilhena, Waldeci Paraguaçu Feio e Ricardo Jorge da Cruz Lima pela convivência e amizade e por toda ajuda principalmente na minha chegada a Fortaleza. À Francisco Eduardo de Sousa Filho e a os seus familiares pela amizade que me ajudou a suportar a saudade de minha querida família em Belém do Pará. A meu amigo João Bosco Pampolha e família pela amizade e companheirismo. Aos amigos Pedro Tárique, Ascânio, Marcio André, Bosco, Ozório, Alexandre Pinheiro, Macares, Tibério, Wandenbergue, Cleoton, Luiz, Joelma, Felipe, Sérgio, Alexandre Magno, Carlos Wilian, Fabrício Potigua, e Fabrício pelos momentos de descontração principalmente no futebol.

Aos amigos de trabalho no laboratório Alan Meneses, Ângela, André Girão, Maxwel, Núbia, Cristiano, Wagner, Isabel, Mayara, Daniel, Gardenia pelo companheirismo e convivência nos Laboratórios. Em especial a Juliana de Almeida Marcela e Marcus Aurélio Ribeiro Miranda pelas discussões e pelos trabalhos que fizemos juntos (inclusive artigos que publicamos) em colaboração na UFC ou LNLS.

A todos os funcionários do departamento de Física da UFC que contribuíram de alguma forma para a elaboração deste trabalho principalmente na secretária de pós-graduação e na oficina mecânica.

À minha esposa Ellen Viviane Amorim Rocha por todo apoio que me deu, minha mãe Maria de Lourdes Rocha Remédios por todo apoio e incentivo que me deu em minha formação e por não ter medido esforços para que eu seguisse meu caminho acadêmico,

mesmo nos momentos mais difíceis. Aos meus queridos irmãos Marco Antônio Rocha dos Remédios e Isabel Cristina Rocha dos Remédios por quem eu tenho grande admiração e respeito. São pessoas nas quais eu sempre procurei me espelhar em seus valores e princípios. Meu pai Néri Furtado dos Remédios que ainda em minha infância foi a primeira pessoa a falar comigo sobre ciência; de quem herdei o gosto por admirar a natureza através da ciência. A toda minha família que de uma forma ou de outra sempre apoiou e me incentivou ao longo de minha formação.

Às agências de Pesquisa CAPES, FUNCAP e CNPq (provedor de minha bolsa nos quatro anos de meu doutorado) pelo suporte financeiro. Ao LNLS por ter financiado minhas participações em projetos em suas instalações. A pós-graduação da Física da UFC por ter financiado minhas participações em vários eventos científicos durante meu doutorado.

RESUMO

Medidas de espalhamento de Raios-x no cristal de KDP foram feitas com o objetivo de estudar o mecanismo da transição de fase $C_{2v}^{19} \rightarrow C_{2v}^{\neq 19}$, induzida por campo elétrico dc a 119K. Nesta transição, o grupo fosfato muda de sítio local de simetria indo do sítio C_2 no grupo pontual C_{2v}^{19} para o sítio C_s no grupo pontual $C_{2v}^{\neq 19}$. Isto é mostrado através de análises do comportamento das intensidades integradas das reflexões (8 0 0), (0 8 0), (16 0 0), (0 16 0), (4 0 0) e (0 4 0). Um ajuste de curva feito para estas reflexões mostrou que ocorre uma rotação do grupo fosfato em torno da direção cristalográfica [010]. Destas medidas, foram obtidos os coeficientes piezelétricos d_{31} e d_{32} do KDP (119K). Foi mostrado também que esta transição de fase é reversível somente quando o cristal é submetido a uma variação de campo elétrico dc de $\pm 6\text{kV/cm}$. A transição de fase $C_{2v}^{19} \rightarrow C_{2v}^{\neq 19}$ foi observada, por difração de raios-x, em uma região limitada de uma amostra de monocristal de KDP. Neste estudo foram observadas duas fases na amostra: fase ferroelétrica C_{2v}^{19} em uma região que não foi submetida ao campo elétrico e a fase metaestável $C_{2v}^{\neq 19}$ em outra região submetida a um campo elétrico dc.

Outra técnica utilizada neste trabalho para o estudo do cristal de KDP foi a Difração Múltipla de Raios-x com radiação síncrotron. Algumas reflexões secundárias foram selecionadas nesta varredura Renninger para este propósito. Um caso especial do fenômeno de difração múltipla que são as reflexões chamadas: “*Bragg Surface Diffraction*” (BSD) foram usadas para o estudo das características das superfícies do cristal de KDP. Varreduras $\omega:\phi$ foram feitas após diferentes tratamentos da superfície com água e polimento mecânico. Finalmente, através de uma varredura Renninger, o coeficiente piezoelétrico d_{36} do KDP foi obtido em bom acordo com os valores reportados na literatura.

Além disso, cristais de KDP:Mn foram estudados por difração múltipla de raios-x. Observamos picos assimétricos nas medidas feitas neste cristal. Isto caracteriza perfeição cristalina do material estudado. Finalmente, neste trabalho, observamos contrações na rede do KDP:Mn com relação a rede do KDP. Este resultado foi observado através do refinamento pelo método de Rietveld dos padrões de difração de pó dos cristais de KDP e

KDP:Mn. Estas contrações na rede do KDP certamente são causadas pela entrada de íons Mn na estrutura do cristal de KDP. Espectros Raman dos cristais de KDP e KDP:Mn foram obtidos para temperaturas em um intervalo de 10-300 K. Por análise das medidas, através de teoria de grupo, foi observado que os dois cristais tem o mesmo espectro Raman a temperatura ambiente mas em baixa temperatura os espectros são bem diferentes. Os resultados experimentais de espectroscopia Raman mostram que ambos cristais sofrem a transição de fase paraelétrica → ferroelétrica em temperaturas menores que a de 122K. A temperatura de Curie é praticamente a mesma para os dois cristais. Uma outra transição de fase sofrida pelo KDP, previamente reportada, em torno de 60K, não foi observada para o KDP:Mn.

ABSTRACT

x-ray scattering measurements were performed in KDP single crystal to verify the mechanism leading the phase transition induced by electric field from point group C_{2v}^{19} to $C_{2v}^{\neq 19}$ (metastable) at 119 K. It occurs by changing the local site symmetries of the phosphate group from C_2 site in the C_{2v}^{19} point group to C_s in the $C_{2v}^{\neq 19}$ point group. It is shown by analyzing the behavior of the integrated intensity of the (800), (080), (1600), (0160), (400) and (040) reflections. Results from the curve fitting of (800) and (080) reflections showed the rotation of phosphate group around the [010] crystallographic direction. Also the d_{31} , d_{32} (119K) piezoelectric coefficients were determined. Also, this x-ray study showed that the phase transition $C_{2v}^{19} \rightarrow C_{2v}^{\neq 19}$ is reversible under dc electric field variation of the order of ± 6 kV/cm. Furthermore, in this work study the effects of application of the electric field in limited region of the one sample of KDP single crystal. The Phase transition $C_{2v}^{19} \rightarrow C_{2v}^{\neq 19}$ in limited region of the KDP single crystal was observed by x-ray scattering. In this studies were observed two phases in the one sample: C_{2v}^{19} Ferroelectrics phase in the region free of the electric field and the $C_{2v}^{\neq 19}$ metastable ferroelectrics phase in the region under electric field.

Also, the x-ray multiple diffraction technique using synchrotron radiation, was applied to study the Potassium Dihydrogen Phosphate single crystal. We have implemented n-beam case in the theory to obtain the lattice parameters of KDP, at room temperature, using the strength of simultaneously diffracted waves. Some secondary reflections with n-beam case in Renninger scans were selected for this purpose. A special case of the x-ray multiple diffraction phenomenon, the Bragg surface diffraction (BSD), has been investigated for the surface features of KDP crystals. Finally, using the Renninger scan, the d_{36} piezoelectric coefficient was measured and provided a very good agreement with the literature value.

Moreover KDP crystals doped with Mn ions were studied by X-ray multiple diffraction technique using synchrotron radiation at room temperature. It was observed asymmetric peaks for both undoped and doped crystals, which is characteristic of perfect

crystals. X-ray powder diffraction technique at room temperature and analysis by Rietveld refinement were also performed. It is shown that doped KDP has tetragonal structure at room temperature as undoped KDP, however, with contraction of the lattice parameter for [100], [010] and [001] directions. Polarized Raman spectra of KDP and KDP:Mn were obtained for temperatures in the range 10-300 K. Several features were observed in the spectra and some of them were interpreted as consequence of phase transitions. Although group theory analysis showed that both crystals have the same symmetry at room-temperature, at low-temperature KDP and KDP:Mn crystals have different symmetries. A previously reported phase transition for KDP at 60K was not observed for KDP:Mn.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
CAPÍTULO 2 - TÓPICOS TEÓRICOS	
2.1- Introdução.....	19
2.2 -Memória de Acesso Randômico Ferroelétrico Não Volátil (NVFRAM)	19
2.3 - Difração de Raios-x.....	21
2.4 - Difração Múltipla de Raios-x.....	22
2.4.1 - Geometria e Indexação dos picos de Difração Múltipla.....	22
2.5 - Piezeletricidade.....	28
2.5.1-Efeito piezelétrico direto.....	28
2.5.2-Efeito piezelétrico Inverso.....	29
2.5.3-Deformações em cristais induzidas por um campo elétrico externo.....	29
2.5.4- Difração Múltipla de raios-x na determinação de coeficientes piezelétricos	33
2.6 - Espectroscopia Raman.....	34
2.7 - Teoria de Grupo para o Cristal de KDP.....	37
2.7.1 - Vibrações e Rotação do grupo PO ₄	37
2.7.2. - Teoria de grupos para a estrutura Ortorrômbica do KDP.....	26
Referências.....	41
CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO KDP	
3.1 - Introdução.....	43
3.2 - Estrutura do cristal de KDP.....	43
3.3 - Constantes Elásticas do KDP.....	47
3.4 - Constante Dielétrica.....	48
Referências.....	51
CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	
4.1 - Introdução.....	52
4.2 - Crescimento de cristais.....	52
4.3 - Preparação das amostras.....	53
4.3.1 - Amostras para medidas de difração de raios-x ($\theta:2\theta$ e difração múltipla) em função do campo elétrico DC.....	53
4.3.2 - Amostras policristalinas para medidas raios-x.....	55
4.3.3 - Amostras para as medidas de espectroscopia Raman.....	56
4.4 - Difratorômetro Raios-x.....	56
4.5 - Fonte luz Síncrotron.....	58
4.5.1 - Radiação Síncrotron.....	58
4.5.2 - O Anel de armazenamento.....	59
4.5.3 - Componentes do Anel.....	60
4.6 - Estação XRD1 do LNLS-(Campinas-SP)	63

4.7 - Equipamento utilizado para medidas de Espectroscopia Raman.	65
Referências.....	68

CAPÍTULO 5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS – X NO CRISTAL DE KDP SUBMETIDO A CAMPO ELÉTRICO DC

5.1 - Introdução.....	69
5.2 - Difração de raios-x no KDP submetido a campos elétricos dc a 119K.....	71
5.2.1 - Resultado e Discussões.....	71
5.2.2 - Conclusões.....	81
5.3 - Reversibilidade da transição de fase sofrida pelo cristal de KDP sob campo elétrico dc a 119K.	81
5.3.1- Resultados e discussões.....	81
5.3.2- Conclusões.....	85
5.4 - Transição de fase induzida campo elétrico estático à 119K em região limitada de uma amostra de cristal de KDP.....	85
5.4.1-Resultados e discussões.....	85
5.4.2- Conclusões.....	95
Referências.....	96

CAPÍTULO 6 - DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NO CRISTAL DE KDP

6.1 - Introdução.	97
6.2 - Determinação dos parâmetros de rede do cristal de KDP por Difração Múltipla.	97
6.3 - Utilização de BSD (“Bragg Surface Diffraction”) para o estudo de superfícies de Monocristais de KDP.	105
6.4 - Determinação de Coeficientes Piezoelétricos de Cristais de KDP.....	109
Referência.....	113

CAPÍTULO 7 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE KDP: MN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

7.1 -Introdução.....	115
7.2 - Difração de raios-x a temperatura ambiente nos cristais de KDP e KDP: Mn	116
7.3 - Estudo do cristal de KDP: Mn por Difração Múltipla.	119
7.4 - Espalhamento Raman em função da temperatura.....	121
7.5 - Conclusão.....	128
Referências.....	130

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES 132

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Materiais que possuem propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, por muitas décadas têm atraído intensamente a atenção de pesquisadores da área de física de materiais. Entre os materiais estudados com essas propriedades, podemos citar o Potássio di-Hidrogênio Fosfato (KDP). As dimensões da célula unitária deste material foram obtidas pela primeira vez por J. West em 1930 [1] e, ainda neste trabalho, foi feita a determinação dos parâmetros de rede diretamente pela aplicação do método de análise de Fourier em sucessivos estágios. Suas propriedades ferroelétricas foram identificadas por Bush e Scherrer em 1935 [2]. O primeiro relato que encontramos na literatura, a respeito da resolução de sua estrutura cristalina foi feito por Benjamin Chalmers Frazer e Ray Pepinsky, através de difração de raios-X, para temperaturas abaixo e acima da temperatura de Curie (122K) [3]. Acima desta temperatura, foi identificada a simetria tetragonal com 4 moléculas por célula unitária e grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}). Abaixo desta temperatura, no mesmo trabalho, foi identificada a simetria ortorrômbica com 8 moléculas por célula unitária e grupo espacial $Fdd2$ (C_{2v}^{19}). W. P. Mason [4], em 1945, mediu constantes elásticas, piezoelétricas e dielétrica do KDP e ADP, em temperaturas acima do ponto de Curie. As propriedades piezoelétrica foram explicadas por uma teoria fenomenológica da piezoelectricidade por Mueller [5]. As propriedades dielétricas do KDP seguem muito bem a teoria pré-desenvolvida por Slater em 1941 [6], cujo modelo é baseado na interação das pontes de hidrogênio com os íons PO_4 . Slater propôs ainda que o próton da ponte de hidrogênio, entre os tetraedros de PO_4 , está situado em um poço duplo de potencial. Assim, de acordo com a teoria de Slater, existiriam duas fases para o KDP: uma com os prótons desordenados entre os dois mínimos de potencial e outro com os prótons ordenados, sendo a última a fase ferroelétrica a baixa temperatura. Estas hipóteses foram submetidas a testes experimentais por difração de nêutrons por Bacon e Pease em 1953 [7]. O resultado mais importante desses autores foi a confirmação da teoria de Slater da existência de um ordenamento das posições dos íons de hidrogênio.

Em 1987, R. J. Nelmes [8] publicou um trabalho de revisão sobre a estrutura do cristal de KDP e alguns de seus isomorfos. Esta revisão está baseada em trabalhos publicados entre 1970 a 1985. A técnica utilizada nos trabalhos discutidos é basicamente a difração de nêutrons, mas alguns trabalhos utilizaram a difração de raios-X. Os quatro tópicos principais discutidos por Nelmes são: as pontes de hidrogênio entre os tetraedros de PO_4 , o estudo da estrutura abaixo de T_c , os efeitos de pressão na estrutura do KDP e o “soft mode”.

Aplicação de pressão uniaxial na estrutura do KDP foi estudada por Moreira *et al.* [9]. Outros pontos explorados por Moreira foram: o estudo de ressonâncias piezoelétricas a temperaturas próximas do ponto de Curie do KDP, além dos efeitos de campo elétrico estático na estrutura do KDP. A técnica de caracterização, utilizada por Moreira foi espectroscopia Raman. Através dessa técnica, ele observou uma nova fase ferroelétrica metaestável em cristais de KDP para pressões uniaxiais maiores que 0,15 Kbar com a força aplicada na direção [110], relativa à estrutura tetragonal, no intervalo de temperatura entre 77 K e 125 K. Esta nova fase foi identificada como tendo estrutura ortorrômbica com grupo $C_{2v}^{j \neq 19}$, diferindo assim da fase ferroelétrica original da classe $j = 19$.

Quando a pressão é aplicada na direção [110], na temperatura $T = 126$ K (fase paraelétrica), o cristal de KDP também experimenta uma transição de fase [10]. A reversibilidade das transições de fases induzidas por pressão uniaxial nas temperaturas próximas do ponto de Curie foi analisada também por Moreira *et al.* [11]. Esses autores obtiveram um diagrama de fases que relaciona a pressão uniaxial com a temperatura, para temperaturas próximas a 122 K [12]. Utilizando espectroscopia Raman, estes autores mostraram que sob pressão uniaxial o KDP sofre duas transições de fase metaestáveis: (i) da fase tetragonal D_{2d}^{12} para a fase ortorrômbica $C_{2v}^{j \neq 19}$ a temperatura 126K e pressão $\sigma_6 = 1,12$ Kbar, e (ii) da fase ortorrômbica C_{2v}^{19} para a mesma fase ortorrômbica $C_{2v}^{j \neq 19}$ a temperatura de 110 K e pressão σ_6 da ordem de 0,15 Kbar. Uma explicação para o aparecimento da fase ortorrômbica $C_{2v}^{j \neq 19}$ está baseada na teoria da densidade de energia livre de Gibbs do sistema.

Outro estudo desenvolvido por Moreira *et al.* no cristal de KDP foi o efeito do campo elétrico dc em temperaturas abaixo de 60 K [12]. Foi observada uma transição de fase a temperatura de 20 K, induzida por um campo elétrico da ordem de 4,7 kV/cm ou maior, aplicado ao longo da direção [001] relativa a estrutura ortorrômbica. Foi verificado também, um caráter irreversível para esta última transição de fase, sendo similar ao apresentado pelo KDP sob pressão uniaxial para temperaturas próximas de 122K.

K. C. Serra *et al.*, verificou duas transições de fase no KDP [13, 14]: (i) a 60 K, o KDP sofre uma transição de fase partindo da simetria ortorrômbica C_{2v}^{19} (acima de 60 K) para uma fase com simetria monoclinica C_s^i , $i = 1,2,3$ ou 4 (abaixo de 60K); (ii) a 453 K o KDP sofre uma transição de fase, saindo da fase tetragonal com simetria tetragonal D_{2d}^{12} (entre 122 K e 453 K) para uma outra fase com simetria monoclinica C_{2h}^5 (entre 453 K e 525 K). A temperatura de 525 K é o ponto de fusão do cristal de KDP.

Varela *et al.* [15] observou através de espectroscopia Raman uma transição de fase no cristal de KDP induzida por campo elétrico da ordem de 5 kV/cm na temperatura de 119 K. Nesta transição de fase o cristal de KDP passa da fase ferroelétrica para a fase ferroelétrica metaestável. Esta fase metaestável possui um caráter irreversível, semelhante a transição observada por Moreira, induzida por pressão uniaxial.

Podemos ainda encontrar na literatura outras pesquisas das propriedades físicas do cristal de KDP mais recentes. Como por exemplo, o estudo da conexão entre degradação da polarização obtida por radiação e a degradação da polarização obtida pela fadiga. Este estudo foi desenvolvido por T. D. Usher [16]. Curvas de chaveamento da polarização foram obtidas para o cristal de KDP exposto a uma radiação de raios-x para vários intervalos de tempos a temperatura constante de 99 K. O chaveamento da polarização decresce com o crescimento do tempo de exposição. Outro trabalho envolvendo o cristal de KDP é o estudo da estrutura da superfície atômica do cristal de KDP usando raios-x, Uries *et al.* [17]. As medidas foram feitas “ex situ” e “in situ”. As medidas “ex situ” foram feitas no vácuo e no ar. As medidas “in situ” foram desenvolvidas em uma câmara de crescimento compatível com um experimento de difração de raios-x, e assim, foi determinado o arranjo atômico das faces naturais do cristal de KDP durante o crescimento. Outros trabalhos envolvendo a aplicação de campo elétrico em cristais de KDP, podem ser vistos nas referências [18-20].

O restante deste trabalho é organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 são apresentados tópicos teóricos de forma resumida, com objetivo de dar embasamento para as discussões apresentadas nos capítulos de resultados. No Capítulo 3 são apresentadas algumas propriedades físicas do cristal de KDP. O Capítulo 4, apresenta informações a respeito dos procedimentos experimentais deste trabalho onde são descritos os métodos de crescimento de cristais utilizados na obtenção dos cristais estudados e os equipamentos utilizados em cada tipo de experimento. No Capítulo 5, são apresentados resultados e discussões de experimentos de difração de raios-x em função de campo elétrico de aplicado ao longo da direção [001] de uma amostra do KDP a 119 K. Estes experimentos têm o objetivo de esclarecer o mecanismo da transição de fase ferroelétrica C_{2v}^{19} para a fase ferroelétrica metaestável $C_{2v}^{\neq 19}$, observada anteriormente por Varela *et al.* [15], além de estudar a reversibilidade desta transição de fase com a inversão do campo elétrico aplicado e investigar a possibilidade de induzir esta transição de fase em uma determinada região de uma amostra de cristal sem alterar a fase de outras regiões. O Capítulo 6 apresenta resultados e discussões a respeito de experimentos de difração múltipla de Raios-x no cristal de KDP na temperatura ambiente. O Capítulo 7 apresenta e discute os resultados de estudos no cristal de KDP dopado com íons de manganês, por difração de raios-x de policristais, difração múltipla de raios-x e espectroscopia Raman. As duas primeiras técnicas foram aplicadas com o cristal na temperatura ambiente e a terceira foi aplicada em função da temperatura em um intervalo de 10 K até 300 K. Nestes últimos três Capítulos (5, 6 e 7), apresentamos nossos resultados experimentais na forma dos artigos publicados ou submetidos à publicação. Finalmente, apresentamos no Capítulo 8 a conclusão deste trabalho e sugerimos alguns trabalhos que podem ser desenvolvidos futuramente.

REFERÊNCIAS

- [1] J. West, *Z. Krist.* 74, 306, (1930).
- [2] G. Busch *Helv. Phys. Acta.* 11, 269 (1938).
- [3] B. C. Frazer and R. Pepinsky, *acta Cryst.* 6, 273 (1953).
- [4] W. P. Mason, *Phys. Rev.* 69, 173, (1946).
- [5] H. Muller, *Phys. Rev.* 57, 829, (1940).
- [6] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* 9, 6, (1941).
- [7] G. E. Bacon, R. S. Pearse, *Proc. of Royal Society Ser-A*, 230, 359 (1953).
- [8] R. J. Nelmes, *Ferroelectrics.* 71, 87 (1987).
- [9] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo, J. Mendes-Filho and J. E. Moreira, *Ferroelectrics.* 160, 47, (1994).
- [10] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, J. Mendes-Filho and J. E. Moreira *Phys. Stat. Sol. (b)* 180, 371 (1993).
- [11] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo, A. S. Chaves, I. Guedes, P. T. C. Freire and J. Mendes-Filho, *Phys. Rev. B* 59, 5, 3276 (1998).
- [12] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo and Mendes-Filho J, *Physical Review B* 54, 9, 6027 (1996).
- [13] F. E. A. Melo, K. C. Serra, R. C. Souza, Moreira S. G. C. Moreira and J. E. Moreira, *Brazilian Journal of Physics*, 22, 2, 95 (1992).

- [14] K. C. Serra, F. E. A. Melo, J. Mendes-Filho, F. A. Germano and J. E. Moreira, *Solid State Communications* 66, 575 (1988).
- [15] A. T. Varela, F. E. A. Melo, N. M. Barbosa Neto, P. T. C. Freire, I. Guedes, J. M. Sasaki and J. Mendes Filho, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 915 (2000).
- [16] T. D. Usher, *Phys. Rev. B*, 58, 5 (1998).
- [17] S. A. de Uries, P. Goettkindl, W. J. Huisman, M. J. Zwanenburg, P. Feidenhans'l, S.L. Bennett, D. m. Swilgies, A. Stierle, JJ de yoreo, W. J. P. Van Enckevert, P. Bennema, E. Vlieg, *Journal of Crystal Growth* 205, 202 (1999).
- [18] S. J. Vasn Reeuwijk, A. Puig-Molina and H. Graafsma, *Phys. Rev. B*, 62, 10, 6192 (2000).
- [19] S. J. Vasn Reeuwijk, A. Puig-Molina and H. Graafsma, *Phys. Rev. B* 64, (2001).
- [20] A. O. dos Santos, R. V. Gelamo, B. B. Li, L. P. Cardoso, M. A. R. Miranda, M. A. M. Nogueira, C. M. R. Remédios, F. E. A. Melo, J. M. Sasaki, L. H. Avanci and S. L. Morelhão, *Materials Research*, 4, 43 (2001).

CAPÍTULO 2

TÓPICOS TEÓRICOS

2.1 Introdução

Neste capítulo mostraremos alguns tópicos teóricos relevantes para a compreensão das discussões a respeito dos resultados apresentados nos capítulos 5, 6 e 7. Apresentamos na seção 2.2 um resumo do que se desenvolveu até os dias de hoje, sobre Memória de Acesso Randômico Ferroelétrico não Volátil (NVFRAM). Nas outras seções, discutimos a difração de raios-x convencional (difração de dois feixes) e a difração múltipla de raios-X (difração de n-feixes); a fonte de luz síncrotron, os efeitos de impurezas no crescimento de cristais, a teoria de grupo para o cristal de KDP e finalmente a teoria da espectroscopia Raman.

2.2 Memória de Acesso Randômico Ferroelétrico Não Volátil (NVFRAM)

O fenômeno da ferroeletricidade exibido por alguns cristais, chamados ferroelétricos, foi e continua sendo, até os dias de hoje, muito estudado. Este fenômeno apresenta certa similaridade com o fenômeno do ferromagnetismo. A polarização elétrica espontânea e efeito de histerese em materiais ferroelétricos podem ser tratados de maneira análoga a magnetização espontânea e efeitos de histerese em materiais ferromagnéticos. Seguindo a analogia entre ferroelétricos e ferromagnéticos, os dois possíveis estados de polarização ferroelétricos podem ser usados como um sistema binário de memória, da mesma forma que os dois possíveis estados de magnetização nos ferromagnéticos. Portanto, podemos usar a inversão da polarização elétrica em um material ferroelétrico para estabelecermos o sistema binário de gravação em memória de massa ferroelétrica. A leitura poderia ser estabelecida por meio da intensidade de um dos modos Raman em uma dada energia. Isto é, com a grade de difração do espectrômetro fixa na posição de energia relativa a um dado modo. Este é um conceito novo no sentido de se obter a leitura de informação em memória de massa ferroelétrica[1], ou seja, podendo ter uma analogia com a leitura de informação em memória de massa magnética.

Desde que se tenha controle sobre os dipolos no cristal, pode-se defini-lo como um armazenador de informações e usar luz Laser e a técnica de espalhamento Raman para obter as informações gravadas anteriormente no cristal, sem mudar as orientações dipolares previamente estabelecidas. As paredes de domínios nestes cristais variam entre 800 a 1000Å, o que corresponde a 1/10 μm ou 10^{-5} cm. Isto significa que um dado domínio não mais influenciará seu vizinho para distâncias maiores do que a largura das paredes de domínio citadas acima. Se for definida uma área de 0,9 μm x 0,9 μm como um “bit”, então teremos 10^8 “bits” em uma placa de 1 cm^2 . Isto significa que é possível gravar informações da ordem de 10 Gbytes em uma placa de área da ordem de 10^2 cm^2 .

A NVFRAM (Memória de Acesso Randômico Ferroelétrico não Volátil) utiliza a inversão da polarização através de campos elétricos oscilantes, isto é, os estados de polarização P_{3s} e $-P_{3s}$ inerentes a um cristal ferroelétrico com estados de polarização descritos pelo duplo poço na energia potencial do sistema. A dificuldade existente na construção de um dispositivo de memória utilizando este efeito está no fenômeno da fadiga apresentado pelo cristal, após um certo número de inversões na sua polarização [2,3]. No estado de fadiga a curva de polarização induzida é semelhante a curva apresentada por um cristal na fase paraelétrica. No começo da década passada, o número máximo de inversões na polarização permitido por um sistema usando cristais de PZT era da ordem de 10^{11} [4]. Recentemente, obtém-se experimentalmente no PZT, o número de 10^{14} com uma velocidade de chaveamento de até 900 ps [2]. Um dispositivo construído nestas condições funcionaria perfeitamente num tempo aproximadamente de 25 horas. Nossos estudos experimentais são passíveis de aplicações em MVFRAM considerando os estados P_{3s} estável e P_{3m} metaestável observados no KDP para $T < T_c = 122\text{K}$. O sistema binário 0 e 1 na NVFRAM [2-3] envolve a inversão da polarização passando de $+P_{3s}$ para $-P_{3s}$, o ângulo envolvido nesta operação é $\theta = 180^\circ$ podendo estar ligado ao fenômeno da fadiga dos cristais. Na fase ferroelétrica metaestável o sistema binário 0 e 1 é correspondente aos estados de polarização P_{3s} e P_{3m} onde o ângulo envolvido nesta operação é de apenas 20° , onde P_{3m} e P_{3m} correspondem aos mínimos do poço duplo de potencial, de acordo com Varela [1]. Isto pode contribuir decisivamente para o aumento do tempo de fadiga ou até a eliminação completa deste efeito que inviabiliza até então, o uso de materiais ferroelétricos como dispositivos NVFRAM.

2.3 Difração de Raios-X

Na difração de raios-x a radiação incidente na amostra a ser analisada induz um movimento acelerado nos elétrons. Pode-se demonstrar através da eletrodinâmica clássica que esse movimento gera uma onda com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, processo denominado *espalhamento coerente* [5]. Como na amostra cristalina os átomos estão arranjados no espaço de maneira regular e ordenada o espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras devido aos efeitos de interferência. A radiação resultante de efeitos de interferência construtiva traz importantes informações sobre a estrutura da amostra cristalina.

Na difração de raios-x o conceito de espalhamento por planos cristalinos é fundamental. A condição para que uma dada família de planos entre em condição de difração é expressa pela lei de Bragg. Seja uma dada família de planos cristalinos, descritos pelos índices de Miller ($h\ k\ l$), como é mostrado na Fig. 2.1. Para um feixe de raios-x espalhado pela família ($h\ k\ l$), haverá interferência construtiva se as distâncias ABC e DEF forem iguais a um número inteiro de comprimento de onda (λ). A partir da Fig. 2.1 pode-se concluir que: $ABC = 2d\sin\theta$, onde d é a distância entre os planos cristalinos. Quando a interferência construtiva (*difração*) ocorre temos $ABC = n\lambda$, onde n é um número inteiro; então pode ser obtida a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (2.1)$$

A partir da determinação experimental do ângulo θ , pode-se obter o espaçamento entre os planos cristalinos, d , que é característico da família de planos (hkl).

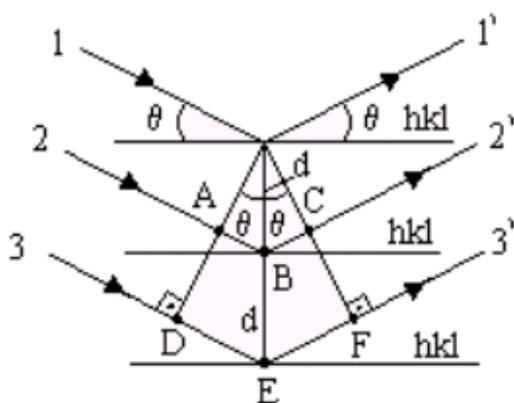


Figura 2.1 Espalhamento de raios-X por planos cristalinos.

2.4 Difração Múltipla de Raios-X

Nesta seção, apresentamos a teoria do fenômeno de difração múltipla de raios-X. Esta teoria é fundamental para a compreensão das análises dos resultados apresentados no capítulo 5.

2.4.1 Geometria e Indexação dos picos de Difração Múltipla.

A difração múltipla (DM) é uma técnica que pode fornecer informação tridimensional sobre uma rede cristalina além de ser bastante sensível para detectar mudanças sutis na geometria da mesma, quando o cristal for submetido a um estímulo externo, como campo elétrico. A Figura 2.2 representa a difração de raios-x em um caso de 2-feixes através da esfera de Ewald (esfera de raio $1/\lambda$ no espaço recíproco, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente)[13]. Ela mostra que um vetor da rede recíproca primário \vec{H}_p é definido por dois nós da rede recíproca chamados de origem, (000) e reflexão primária, $(h_p k_p l_p)$. \vec{K}_0 é o vetor de onda incidente e \vec{K}_p é o vetor de onda difratado primário.

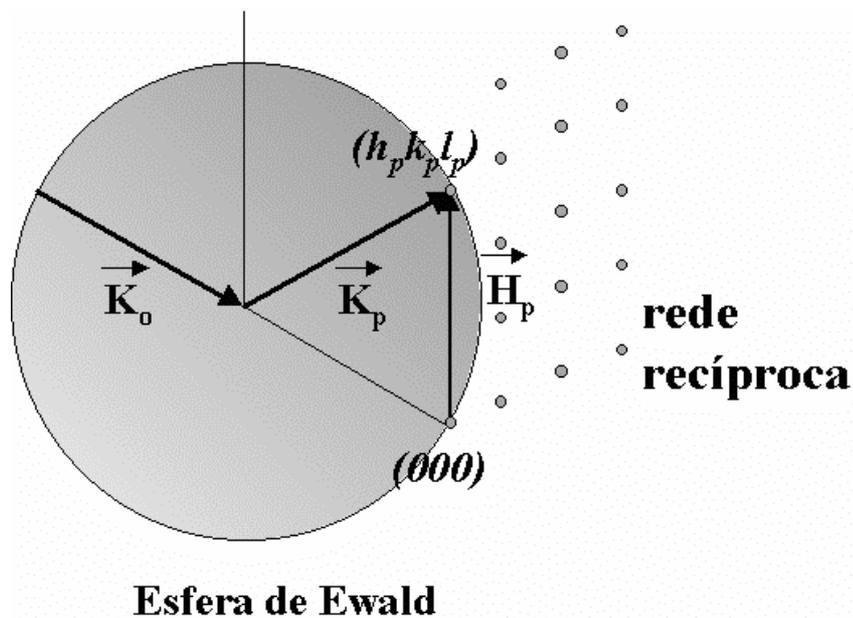


Figura 2.2. Esfera de Ewald em um caso de difração de raios-x de 2-feixes.

Sempre que dois nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente, o conjunto de planos de átomos associado à reflexão primária estará em condição de difração. Neste caso há dois feixes no interior do cristal, o incidente e o difratado primário. A difração múltipla de raios-X ocorre quando três ou mais nós da rede recíproca estiverem tocando a esfera de Ewald simultaneamente. Sendo novamente um nó chamado de origem, um outro de reflexão primária e os demais de reflexões secundárias, (h_s, k_s, l_s) . Assim há uma interação de mais de dois feixes no interior do cristal. A Figura 2.3 representa a difração de raios-X no espaço recíproco em um caso de 3-feixes. O vetor que parte da origem da rede recíproca para o nó chamado reflexão secundária é chamado vetor secundário \vec{H}_s . Assim, em princípio, teremos dois feixes espalhados em direções diferentes, porém, os nós primário e secundário definem um outro vetor da rede recíproca \vec{H}_c chamado de acoplamento que é responsável pelo re-direcionamento da energia do feixe secundário para o primário, e vice-versa.

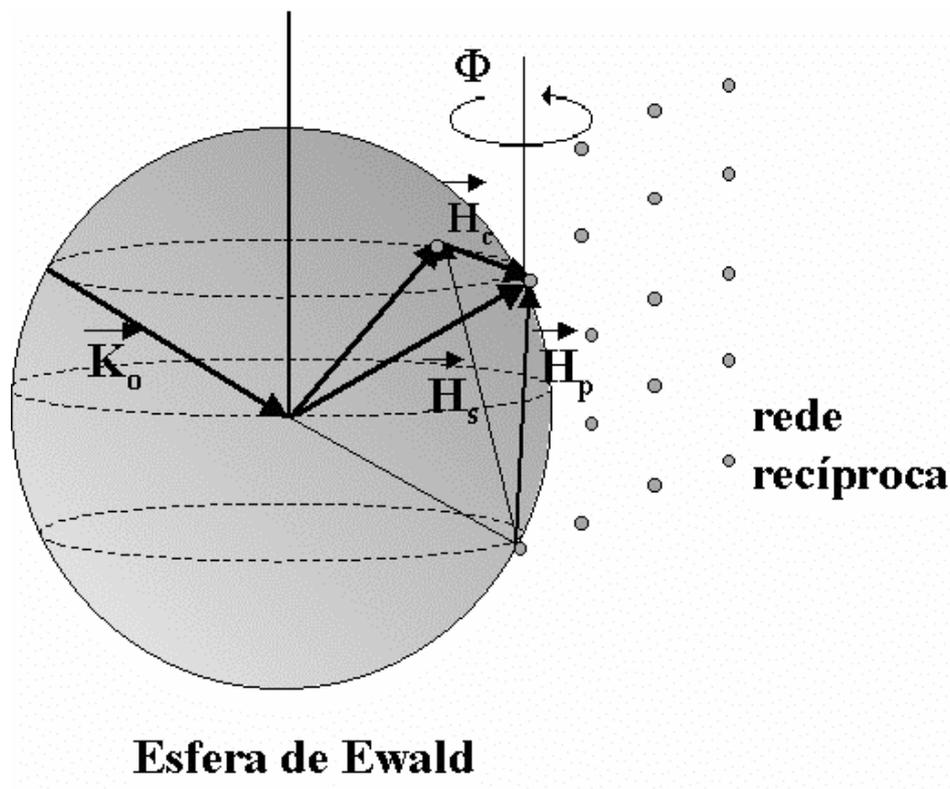


Figura 2.3. Esfera de Ewald em um caso de difração de raios-x de 3-feixes

A interação de n -feixes no interior do cristal ocorre pela transferência de energia através de planos de acoplamentos gerando picos positivos, quando o feixe primário ganha energia do feixe secundário, (umweganregung) ou negativos, quando o feixe primário perde energia para o feixe secundário, (aufhellung). Para se obter a Difração Múltipla de modo sistemático, o cristal é, primeiramente, alinhado para difratar os planos primários. Em seguida, o mesmo deve sofrer uma rotação, no ângulo azimutal ϕ , em torno da normal a esses planos. Essa rotação equivale a girar toda a rede recíproca do cristal em torno do vetor \vec{H}_p . O diagrama relacionando a intensidade do feixe espalhado pelo cristal em função da posição angular ϕ , é chamado de diagrama de DM ou varredura Renninger [10].

Uma característica dos padrões de difração múltipla (varreduras Renninger) é a presença de espelhos de simetria, relacionada com a simetria da estrutura cristalina estudada além do fato de que na DM existirá sempre a entrada e saída de cada nó recíproco

na esfera de Ewald. A posição relativa entre os picos em torno dos espelhos é extremamente sensível para qualquer mudança que possa acontecer na simetria da rede, e servem em todos os casos, como posição de referência para a determinação de deformação na rede cristalina. Essa sensibilidade justifica a alta precisão na determinação de parâmetros de rede, coeficientes piezelétricos, observação de transições de fase e outras aplicações dessa técnica.

Casos de extrema assimetria do fenômeno de Difração múltipla são aqueles em que o feixe secundário é refletido paralelamente à superfície da amostra, ou seja, o nó secundário toca a esfera a esfera de Ewald no plano do equador, gerando um feixe secundário que se propaga sob essa condição. Esses casos são chamados de BSD (*Bragg Surface Diffraction*). Os feixes BSD transportam informações sobre a superfície da amostra.

Na Figura 2.4, o vetor $\vec{H}_{s\perp}$ é uma projeção do vetor \vec{H}_s no plano perpendicular ao plano de incidência primário. O vetor primário \vec{H}_p toca o plano desta figura no ponto A. Faremos aqui uma análise para um nó da rede recíproca que inicialmente se encontra em B onde não toca a esfera de Ewald. Este nó sai da posição B para C, onde toca a esfera de Ewald, quando o cristal sofre a rotação azimutal ϕ . O seguimento \overline{AD} tem a direção do vetor de referência. Em um experimento de difração de DM o vetor de referência a deve estar no plano de incidência primário quando $\phi = 0^\circ$ e ser perpendicular a \vec{H}_p . O ângulo entre \overline{AC} e \overline{AD} é chamado β . O ponto E é a posição de saída da esfera de Ewald do nó da rede recíproca. O ângulo entre \overline{AC} e \overline{AE} é 2β . Assim o cristal precisa ser girado $\phi = \phi_0 - \beta$ e $\phi = \phi_0 + \beta$ para que um nó da rede recíproca entre e sai da esfera de Ewald respectivamente.

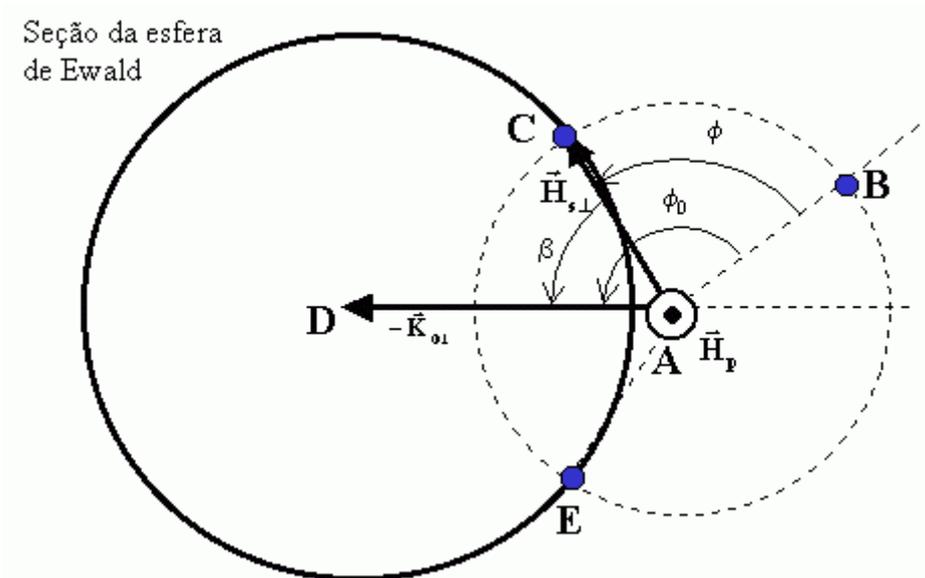


Figura 2.4. Seção da esfera de Ewald perpendicular ao plano de incidência primário.

Chamaremos $\vec{K}_{0\perp}$ a projeção do vetor \vec{K}_0 no plano perpendicular ao vetor primário \vec{H}_p (projeção no plano da Figura 2.4). $\vec{K}_{0\perp}$ tem a direção do segmento \overline{AD} na Figura 2.4. Assim podemos escrever a relação

$$\cos\beta = -\frac{\vec{H}_{s\perp} \cdot \vec{K}_{0\perp}}{H_{s\perp} \cdot K_{0\perp}}, \quad (2.2)$$

onde $\vec{H}_{s\perp} = \vec{H}_s - \vec{H}_{s//} = \vec{H}_s - \left(\vec{H}_s \cdot \frac{\vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p$ e $\vec{K}_{0\perp} = \vec{K}_0 - \vec{K}_{0//} = \vec{K}_0 + \frac{\vec{H}_p}{2}$. Os vetores $\vec{H}_{s//}$ e $\vec{K}_{0//}$ são componentes dos vetores \vec{H}_s e \vec{K}_0 na direção do vetor \vec{H}_p .

Substituindo as relações obtidas acima em (2.2) temos

$$\cos\beta = \frac{-\vec{H}_s \cdot \vec{K}_0 + \vec{H}_s \cdot \frac{\vec{H}_p}{2} + \left(\vec{H}_s \cdot \frac{\vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p \cdot \vec{K}_0 - \vec{H}_s \cdot \frac{\vec{H}_p}{2}}{\sqrt{H_s^2 - H_{s//}^2} \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_p^2}{4}}} . \quad (2.3)$$

Através da figura 2.3, obtemos $-\vec{H}_s \cdot \vec{K}_0 = \frac{H_s^2}{2}$ e $-\vec{H}_p \cdot \vec{K}_0 = \frac{H_p^2}{2}$

que podem ser substituídas na equação (2.3), resultando em

$$\cos\beta = \frac{-\vec{H}_s \cdot \vec{K}_0 + \left(\frac{\vec{H}_s \cdot \vec{H}_p}{H_p^2} \right) \vec{H}_p \cdot \vec{K}_0}{\sqrt{H_p^2 - H_{s//}^2} \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda} \right)^2 - \frac{H_p^2}{4}}} . \quad (2.4)$$

Logo, para um dado plano (h k l), o ângulo β que define a posição do pico de difração múltipla, é dado por

$$\cos\beta = \frac{1}{2} \frac{H^2 - \vec{H}_s \cdot \vec{H}_p}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_0^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_{s//}^2}} . \quad (2.5)$$

A expressão acima, equação (2.5), relaciona a posição dos picos de difração múltipla com as reflexões primária, secundária e o comprimento de onda da radiação incidente. Um programa de computador foi desenvolvido utilizando essa equação para indexar os picos de difração múltipla, ou seja, determinar as posições angulares de todas as reflexões secundárias. O programa calcula todos os possíveis planos secundários a partir do primário escolhido, do comprimento de onda e de um vetor de referência. Lista todos eles em ordem crescente de ϕ (a partir da posição inicial $\phi=0^\circ$), além dos valores para o ângulo β .

2.5 Piezeletricidade.

2.5.1 Efeito piezelétrico direto.

Podemos descrever o efeito piezelétrico como sendo o aparecimento de uma polarização em resposta a aplicação de uma tensão mecânica. As constantes ou coeficientes (coeficientes piezelétricos) que relacionam estas propriedades físicas, formam um tensor de terceira ordem de acordo com a equação:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} , \quad (2.6)$$

onde P_i é a polarização elétrica, σ_{jk} é a tensão aplicada e d_{ijk} é o tensor de módulo piezelétrico cujas componentes são os coeficientes piezelétricos. O efeito piezelétrico está ligado com a simetria dos cristais, e a condição primordial para o seu aparecimento é que o material não apresente centro de inversão.

De acordo com as propriedades de simetria do tensor d_{ijk} , que é de terceira ordem, podemos escrever a equação acima usando a seguinte notação contraída:

$$P_i = d_{ij} \sigma_j , \quad (2.7)$$

onde os dois últimos índices de d_{ijk} Contraem-se num único índice d_{ij} tal que:

$$11 \longrightarrow 1 \quad 23 \text{ ou } 32 \longrightarrow 4$$

$$22 \longrightarrow 2 \quad 31 \text{ ou } 13 \longrightarrow 5$$

$$33 \longrightarrow 3 \quad 12 \text{ ou } 21 \longrightarrow 6$$

Um tensor de terceira ordem tem 27 componentes e de acordo com a simetria dos índices j e k , esse número é reduzido para 18. Levando em consideração a simetria do cristal, esse número pode ser ainda menor.

2.5.2 Efeito Piezelétrico Inverso

No efeito piezelétrico Inverso, um campo elétrico aplicado em um cristal que não apresenta centro de simetria de inversão, produz uma deformação tal que:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} E_i, \quad (2.8)$$

onde E_i é o campo elétrico, ε_{ik} é a deformação sofrida pelo cristal e novamente d_{ijk} é o tensor de módulo piezelétrico cujas componentes são os coeficientes piezelétricos.

Na forma contraída, a equação (2.8) torna-se:

$$\varepsilon_j = d_{ij} E_i. \quad (2.9)$$

A equação (2.9) relaciona um campo elétrico de aplicado em um cristal piezelétrico e a deformação sofrida pelo mesmo.

Calcularemos agora as variações nos parâmetros de rede de um cristal piezelétrico induzidas por um campo elétrico externo.

2.5.3 Deformações em cristais induzidas por um campo elétrico externo.

Seja $\{X, Y, Z\}$ um conjunto ortogonal de eixos e $\bar{r} = \{r_x, r_y, r_z\} \equiv \{r_i\}$ um vetor ligando dois pontos quaisquer no interior do cristal. Quando o cristal está sob tensão, as posições relativas de dois pontos mudam de tal forma que $\bar{r} \rightarrow \bar{r} + \Delta\bar{r}$. As frações de mudanças nas componentes de \bar{r} definem as componentes do tensor tensão, ε_{ij} . Assim, podemos escrever:

$$\Delta r_i = \varepsilon_{ij} r_j, \quad (2.10)$$

onde Δr_i é a fração de mudança nas componentes do vetor \vec{r} .

A mudança no comprimento de um vetor é expressa pela diferenciação do seu módulo ao quadrado:

$$r^2 = r_i r_i \Rightarrow 2r (\Delta r) = r_i (\Delta r_i) + \Delta r_i (r_i) = 2r_i \Delta r_i \Rightarrow \Delta r = \frac{r_i r_j}{r} \varepsilon_{ij}. \quad (2.11)$$

Assim, temos que uma mudança no comprimento \vec{r} é uma função da deformação ε_{ij} .

O ângulo θ é definido a partir do produto escalar de \vec{r} por \vec{s} :

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{s} &= r_x s_x + r_y s_y + r_z s_z = r_i s_i = r s \cos \theta \\ &\Downarrow \\ \cos \theta &= \frac{r_i s_i}{r s}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Diferenciando a equação (2.12) temos:

$$-\sin \theta \Delta \theta = \frac{r s (r_i \Delta s_i + s_i \Delta r_i) - r_i s_i (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2}. \quad (2.13)$$

Desta forma obtemos a equação

$$\Delta \theta = \frac{1}{\sin \theta} \left[-\frac{r_i s_j + s_i r_j}{r s} + \cos \theta \left(\frac{r^2 s_i s_j + s^2 r_i r_j}{(r s)^2} \right) \right] \varepsilon_{ij}, \quad (2.14)$$

que fornece a mudança no ângulo θ em função da deformação ε_{ij} .

Para o cristal de KDP na temperatura ambiente que se apresenta numa simetria tetragonal, precisamos escrever os vetores que representam os eixos cristalográficos (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) em um sistema de eixos ortogonais.

$$\vec{a} = (a_x, a_y, a_z) = (a, 0, 0), \quad \vec{b} = (0, a, 0) \text{ e } \vec{c} = (0, 0, c). \quad (2.15)$$

As mudanças no comprimento dos vetores que definem a célula unitária são:

$$\Delta a = a \varepsilon_{xx} = \Delta b = \frac{b_y b_y}{a} \varepsilon_{yy} = a \varepsilon_{yy} = \Delta c = \frac{c_z c_z}{c} \varepsilon_{zz} = c \varepsilon_{zz} = 0. \quad (2.16)$$

As mudanças nos ângulos α , β e γ da célula unitária são obtidas da equação (2.14), onde para este caso, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Elas são calculadas como

$$\Delta\alpha = -2 \frac{b_y c_z}{bc} \varepsilon_{yz} = -2\varepsilon_{yz}, \quad (2.17)$$

e

$$\Delta\gamma = -2 \frac{a_x b_y}{ab} \varepsilon_{xy} = -2\varepsilon_{xy}. \quad (2.18)$$

Como $a = b$ num cristal de simetria tetragonal, teremos $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz}$, logo:

$$\Delta\beta = -2\varepsilon_{yz} = -2\varepsilon_{xz}. \quad (2.19)$$

Escrevendo a equação $\varepsilon_j = d_{ij} E_i$ na forma matricial, para o KDP (grupo $\overline{42m}$)

temos:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{xz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}.$$

Considerando agora que podemos aplicar o campo elétrico em três dimensões possíveis E_x , E_y e E_z :

a) Para o caso $\vec{E} = E_x \hat{x}$, a deformação na rede é dada por:

$$\varepsilon_{yz} = \frac{d_{14}}{2} E_x \quad . \quad (2.20)$$

Considerando as variações nos parâmetros de rede temos

$$\Delta\alpha = -d_{14} E_x \quad . \quad (2.21)$$

b) Para o caso $\vec{E} = E_y \hat{y}$, a deformação na rede é dada por:

$$\Delta\beta = -d_{14} E_y \quad . \quad (2.22)$$

c) Para o caso $\vec{E} = E_z \hat{z}$, a deformação na rede é dada por:

$$\Delta\gamma = -d_{36} E_z \quad . \quad (2.23)$$

As equações de (2.17) a (2.23) relacionam a deformação da célula unitária cristalina com os coeficientes piezelétricos de um material tetragonal pertencente à classe $\bar{4}2m$, como é o caso do KDP.

2.5.4 Difração Múltipla de raios-x na determinação de coeficientes piezelétricos.

A difração de raios-x foi utilizada na determinação de coeficientes piezelétricos primeiramente por Bhalla para um cristal de quartizo. A principal vantagem deste método é que ele pode ser aplicado em amostras pequenas. Barsch derivou as equações necessárias para a determinação dos coeficientes piezelétricos a partir de medidas de difração de raios-x. Essas equações relacionam a variação do ângulo de Bragg em função do campo elétrico, para todas as 20 classes cristalinas que exibem o efeito. Após a publicação destes trabalhos métodos envolvendo somente dois feixes (o incidente e o primário difratado) foram utilizados na determinação de coeficientes piezelétricos de cristais. Tais métodos fazem uso de varreduras ω (ou curvas de roking) e varreduras $\theta/2\theta$. Avance foi o primeiro a utilizar a difração múltipla de raios-x para determinar os coeficientes piezelétricos do cristal. Mas recentemente este método foi usado com sucesso na determinação de coeficientes piezelétricos dos cristais de Sal de Rochele e de L-argenina (aminoácido), mostrando-se como um método muito versátil e preciso.

A partir da equação (2.5), que dá a posição angular de qualquer pico secundário (hkl) no diagrama Renninger, considerando (h_000) como primária para um sistema cristalino tetragonal a posição do pico de difração múltipla é dada por:

$$\cos\beta = \frac{\frac{h(h-h_0)+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{\lambda^2} - \frac{h_0^2}{a^2}} \sqrt{\frac{l^2}{c^2} + \frac{k^2}{a^2}}} = f(a, c). \quad (2.24)$$

Esta posição do pico é dada para um diagrama Renninger sem aplicação de campo elétrico, quando aplicamos campo no KDP ele sofrerá deformações, dependendo da direção do campo aplicado, nos ângulos α , β e γ . Aplicando o campo elétrico na direção do eixo C do cristal de KDP, usando uma reflexão primária do tipo (h_000), a posição do pico será dada por:

$$\cos\beta = \frac{\frac{\lambda}{\sin\gamma(1+\cos\gamma)}(2h-h_0)}{\sqrt{4b^2\sin^2\gamma-h_0^2\lambda^2}} = f(a,c,\gamma). \quad (2.25)$$

Derivando a equação (2.25) e igualando com a (2.23) obtemos:

$$\frac{\Delta\gamma}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \Big|_{hkl} \right) = \tan\beta \cdot \Delta\beta = -d_{36} E_z. \quad (2.26)$$

Com essa equação obtemos o coeficiente d_{36} a partir dos deslocamentos de um pico (hkl) da varredura Renninger.

2.6 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman a radiação interage com a matéria através dos momentos de dipolos elétricos do sistema. Essa interação pode ser convenientemente descrita pela mecânica quântica na teoria da perturbação dependente do tempo, onde o campo elétrico, \mathbf{E} , da radiação produz uma perturbação no sistema que é expressa pelo operador, $\mathbf{H}' = \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}$, onde \mathbf{P} é o momento de dipolo elétrico.

O momento de dipolo elétrico de um sistema pode ser decomposto através de uma série de potência tendo uma parte intrínseca, $\boldsymbol{\mu}$, e partes induzidas,

$$\mathbf{P} = \boldsymbol{\mu} + \alpha\mathbf{E} + \beta\mathbf{E}^2,$$

onde α é a polarizabilidade (tensor de segunda ordem) e β é a hiperpolarizabilidade (tensor de terceira ordem).

A parte intrínseca ($\boldsymbol{\mu}$) está associada com a emissão ou absorção ordinária, onde a energia do fóton fornece a energia para a transição molecular de uma forma direta (absorção no infravermelho). A primeira parte induzida, $\alpha\mathbf{E}$, está associada com os vários efeitos de dois fótons, entre eles o efeito Raman onde a diferença de energia entre os fótons espalhados e incidente é igual a energia da transição molecular. O terceiro termo ($\beta\mathbf{E}^2$) está associado com os processos variados entre eles o Hiper-Raman.

Quando um fóton $h\nu'$ interage com uma molécula é possível que ocorra o espalhamento elástico. Neste caso a energia do fóton permanece inalterada (espalhamento Rayleigh), caso contrario, quando a energia do fóton é alterada, ocorre espalhamento inelástico. O fóton pode dar ou receber energia ao sistema igual a diferença de dois níveis de energia de estados estacionários $\Delta E = E_n - E_m$. Assim, o fóton espalhado pode apresentar energias $h\nu' \pm \Delta E$, e frequências $\nu' \pm \Delta E/h$ dando origem às linhas Stokes e Anti-Stokes (Fig. 4.5). Portanto, o efeito Raman produz linhas com frequências equidistantes de $\Delta E/h$ da linha incidente de frequência ν' .

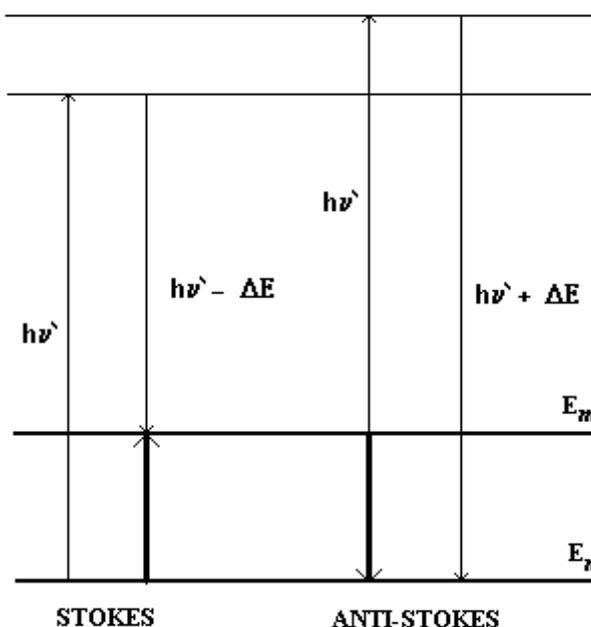


Fig. 2.5 Transições Raman.

Na formulação matemática da teoria da perturbação dependente do tempo a probabilidade de ocorrer uma transição dipolar elétrica, entre os estados $|n\rangle$ e $|m\rangle$, está associada com os elementos de matriz apropriados,

$$\langle n|\mu|m\rangle \text{ para Infra Vermelho,}$$

$$\langle n|\alpha|m\rangle \text{ para Raman,}$$

$$\langle n|\beta|m\rangle \text{ para Hiper-Raman.}$$

Portanto, a polarizabilidade do sistema desempenha um papel importante no efeito Raman. Quando α permanece constante durante o processo devido a ortonormalidade entre os estados, $\langle n|m \rangle = \delta_{nm}$, somente o espalhamento Rayleigh é permitido ($n = m$). Logo o efeito Raman só pode ocorrer quando a polarizabilidade muda durante o processo. Essa mudança pode estar associada com a deformação da nuvem eletrônica (principalmente dos elétrons mais externos) frente a radiação incidente. Essa deformação será também dependente do movimento nuclear em torno de sua posição de equilíbrio.

Pelo estudo dos elementos de matriz associados que estejam com a transição para um oscilador harmônico simples obtemos a regra de seleção para o efeito Raman (e IR), $\Delta n = \pm 1$; assim só podem ocorrer transições entre níveis adjacentes.

Na prática, para saber a atividade Raman de modos vibracionais de uma molécula deve-se observar a tabela de caracteres do grupo pontual associado a ela e verificar quais as representações que possuem, como função de base, termos quadráticos xx , xy , etc, pois estas são as mesmas representações dos componentes de polarizabilidade α_{xx} , α_{xy} , etc. Por exemplo, moléculas triatômicas não lineares (XY_2 : H_2O , SO_2 , etc.) apresentam grupo pontual C_{2v} . Pode ser demonstrado que os modos ν_1 e ν_2 são associados à representação A_1 enquanto o modo ν_3 está associado com a representação B_1 . Pela tabela de caracteres do grupo C_{2v} (Tabela. 3.1) pode-se notar que todos os modos são ativos no Raman e os modos associados com as representações A_1 , B_1 e B_2 são ativos no infravermelho.

Tabela 2.1 Tabela de Caracteres do grupo pontual C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_1	1	1	1	1	T_z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	1	T_x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	T_y, R_x	yz

Podem ocorrer interessantes efeitos no espectro de certas substâncias em sua fase cristalina. Por exemplo, na fase gasosa do HCl é observada uma frequência fundamental de 2886 cm^{-1} enquanto que em sua fase cristalina, com duas moléculas por célula unitária, são observadas duas, com frequências 2705 e 2748 cm^{-1} . Essa quebra de degenerescência pode ser explicada pela influência de uma vizinhança cristalina com baixa simetria. Estes feitos podem ser tratados pelos métodos da teoria da perturbação, onde o Hamiltoniano do sistema pode ser expresso em duas partes;

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$$

onde \mathbf{H}_0 é o Hamiltoniano da fase gasosa (onde a função de onda e os níveis de energia são conhecidos) e \mathbf{H}_1 é o Hamiltoniano da perturbação que esta associada ao potencial intermolecular do cristal.

2.7 Teoria de Grupo para o Cristal de KDP

2.7.1 Vibrações e Rotação do grupo PO_4 .

O íon PO_4 é do grupo de moléculas tetraédricas com grupo pontual T_d . Seus 15 graus de liberdade estão distribuídos nas representações irredutíveis do grupo pontual T_d como : $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2$.

O modo de representação irredutível A_1 consiste de uma vibração característica do tipo que não deforma o íon (“ stretching”), o modo de simetria E é uma

deformação do tipo que deforma o íon (“bending”), o modo F_1 é de uma rotação em torno dos eixos x, y e z e os modos de simetria F_2 consistem de uma translação ao longo dos eixos x, y, e z e de duas vibrações características, uma do tipo “stretching” e outra do tipo “bending”. Na tabela 2.2 podemos verificar as frequências observadas do PO_4 livre, juntamente com suas identificações obtidas das referências[27]

Tabela 2.2 Frequências observadas e suas identificações para o íon de PO_4 livre.

Vibração	ν (cm^{-1})	Identificação
ν_1 (A_1)	980	“stretching”
ν_2 (E)	362	“bending”
ν_3 (F_2)	1082	“stretching”
ν_4 (F_2)	515	“bending”

2.7.2 Teoria de grupos para a estrutura Ortorrômbica do KDP

Abaixo da temperatura de Curie ($T_c=122K$) a estrutura do KDP é ortorrômbica com grupo espacial C_{2v} com oito moléculas na célula unitária ou duas moléculas na célula primitiva. Nesta configuração os P^{+5} congelam-se em posições $(0,0,\pm Z)$ em relação ao centro da pirâmide de PO_4 na estrutura cristalina com sítios locais de simetria $C_2(x)$ no grupo fator C_{2v} . Os eixos de rotação $C_2(y)$ e $C_2(z)$ no grupo fator D_{2d} são proibidos no grupo fator C_{2v} . A tabela 2.3 mostra a carta de correlação dos íons fosfatos em sítios locais de simetria $C_2(z)$ entre a simetria do íon livre e o grupo fator C_{2v} . Esta distribuição está de acordo com os modos internos observados experimentalmente e são discutidos no capítulo 7.

A tabela 2.4 apresenta a distribuição do modos normais de vibração do KDP segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} com íons PO_4 ocupando sítios locais de simetria $C_2(z)$. Assim, os 48 graus de liberdade do KDP na estrutura ortorrômbica são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} , como:

$$\Gamma=11A_1+11A_2+13B_1+13B_2.$$

Onde os três modos acústicos, os modos de rede e os modos libracionais e vibracionais dos íons PO_4 são distribuídas como :

$$\Gamma = A_1 + B_1 + B_2.$$

$$\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 6B_2.$$

$$\Gamma_{\text{lib}} = A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2.$$

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{PO}_4) = A_1(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4) + A_2(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4) + B_1(2\nu_3, \nu_4) + B_2(2\nu_3, 2\nu_4)$$

Observando as tabelas 2.3 e 2.4, vemos que o máximo de modos normais que podem ser observados em cada representação irredutível do grupo fator C_{2v} , descontando os modos acústicos na eq. (1), é

$$\Gamma = 10A_1 + 11A_2 + 12B_1 + 12B_2.$$

Tabela 2.3 Carta de correlação dos íons fosfatos nos sítios locais de simetria C_2 entre a simetria do íon livre e o grupo fator C_{2v} .

Simetria do íon PO_4^{-3}	Sítios locais Td	Grupo fator $2XC_2$	Grupo fator C_{2v}	Tensor Raman
$A_1(\nu_1)$		$A(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4)$	$A_1(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4)$	XX, YY, ZZ
A_2			$A_2(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4)$	XY
$E_2(\nu_2)$		$B(2\nu_3, 2\nu_4)$	$B_1(2\nu_3, 2\nu_4)$	XY
F_1			$B_2(2\nu_3, 2\nu_4)$	YZ
$F_2(\nu_3, \nu_4)$				

Tabela 2.4 Distribuição de modos normais do KDP na estrutura ortorrômbica com os íons PO₄ em sítios de simetria C₂ do grupo fator C_{2v}.

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma(XZ)$	$\sigma(YZ)$	n _i	T	T'	R'	n _i '	Raman	I.R.	Lib.
A ₁	1	1	1	1	11	1	4	1	5	xx,yy,zz	T _z	
A ₂	1	1	-1	-1	11	0	5	1	5	xy		R _z
B ₁	1	-1	1	-1	13	1	6	2	4	xz	T _x	R _y
B ₂	1	-1	-1	1	13	1	6	2	4	yz	T _y	R _x
ϕ_g	0°	180°	0°	0°	ω_g = ângulo de rotação de simetria							
ω_g	16	4	0	0	ω_g =n de átomos invariante na op. simetria							
$\omega_g(S)$	8	4	0	0	$\omega_g(S)$ =n de grupos de invariants na op							
$\omega_g(S-P)$	2	2	0	0	$\omega_g(S-P)$ =n de grupos poliatômicos inv. op							
$\chi(T)$	3	-1	1	1	$\chi(T) = \pm 1 + 2\cos(\phi_g)$							
$\chi(n_i)$	48	-4	0	0	$\chi(n_i) = \omega_g \chi(T)$							
$\chi(T')$	21	-3	-1	-1	$\chi(T') = [\omega_g(s) - 1] \chi(T)$							
$\chi(R')$	6	-2	0	0	$\chi(R') = \omega_g(s-P)[1 \pm 2\cos(\phi_g)]$							

REFERÊNCIAS

- [1] A. T. Varela, Tese de Doutorado, Departamento de Física Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-CE, dezembro, (1999).
- [2] J. F. Scott, *Physics Today*. 22, (1998).
- [3] C. M. Foster, *J. Appl. Phys.* 81, 2349 (1997).
- [4] P. K. Larsen, R. Cuppens and G. A. C. Spierings, *Seventh European Meeting on Ferroelectricity*. 3, (1991).
- [5] L. V. Azároff, “*Elements of X-Ray Crystallography*”, McGraw-Hill, (1978).
- [6] B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley, (1978).
- [7] E. Wagner, *Phys. Z.* 21, 94, (1923).
- [8] O. Berg, *Wiss. Veroff. (Siemen`s conference)* 89, 5, (1926).
- [9] G. Mayer, *Z. Kristallogr.* 66, 585, (1928).
- [10] M. Renninger, *Z. Kristallogr.* 106, 141, (1937).
- [11] G. Bormann, W. Hartwig, *Z. Kristallogr.* 121, 401, (1965).
- [12] G. Borrmann, *Phys. Z.* 42, 157, (1941).
- [13] S. L. Chang, “*Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Sprinjger-Verlag, (1984).
- [14] H. Cole, F. W. Chambers, H. M. Dunn, *Acta Crystallogr.* 15, 138, (1962).

- [15] L. H. Avanci, Tese de Doutorado, Inst. Física Gleb Wataghin /Unicamp / Campinas, (1999).
- [16] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics. Wiley Interscience Publication, Second edition, (1995).
- [17] W. J Wullin, “ Crystallization” , Butterworth Heinemann, London, (2001).
- [18] G. Clydesdale and K. J. Roberts, J. Cryst. Growth 143, 2001, (1995).
- [19] N. Barret, G.M. Lambie, K. J. Roberts, J. N. Sherwood, G. N. Greaves, R. J. Davery, R. J. Oldman e D. Jones, J. Cryst. Growth 94, 687, (1989).
- [20] R. J. Davery, W. J. Wullin, J. Cryst. Growth, 23, 89, (1974).
- [21] T. A. Eremina, V. A. Kuznetsov, N. N. Erimin, T. M. Okhrimenko, N. G. Furmanova, E. P. Efremova, V. S. Urusov, Cryst. Reports 46(6), 989, (2001).
- [22] G. Clydesdale, K. J. Roberts e R. Docherty, J. Cryst. Growth 135, 331, (1994).
- [23] G. Clydesdale, K. J. Roberts, K. Lewtas and R. Docherty, J. Cryst. Growth 141, 443, (1994).
- [24] X. Lai, K. J. Roberts, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, M. Bedzyk and P. Lyman, submetido para publicação em Chemistry of Materials, (2002).
- [25] W. P. Mason, Phys. Rev. 69, 173, (1946).

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES FÍSICAS DO CRISTAL DE KDP

3.1 Introdução

Este capítulo mostra algumas propriedades físicas importantes do cristal de KDP. A seção 3.2 mostra as estruturas e posições atômicas referentes às fases paraelétrica e ferroelétrica do cristal de KDP, acima e abaixo da temperatura de Curie (122K), respectivamente. Na seção 3.3 são apresentadas algumas informações sobre as constantes elásticas do KDP. Na seção 3.4 são apresentadas informações sobre a constante dielétrica do KDP.

3.2 Estrutura do Cristal de KDP.

O cristal de KDP apresenta propriedades ferroelétricas para temperaturas abaixo de 122K (ponto de Curie deste cristal). A transição de fase ferroelétrica deste cristal está relacionada com o ordenamento dos prótons nas ligações por pontes de hidrogênio, como determinado através da técnica de difração de Neutrons por Bacon, [1]. Acima de 122K este cristal se encontra na fase paraelétrica tendo simetria tetragonal e se enquadra dentro do grupo espacial D_{2d}^{12} ($\bar{I}42d$) com 4 moléculas de KH_2PO_4 por célula unitária, veja a Figura 3.1. As dimensões de sua célula unitária a 299K são $a=b=7,434\text{Å}$ e $c=6,945\text{Å}$ [2].

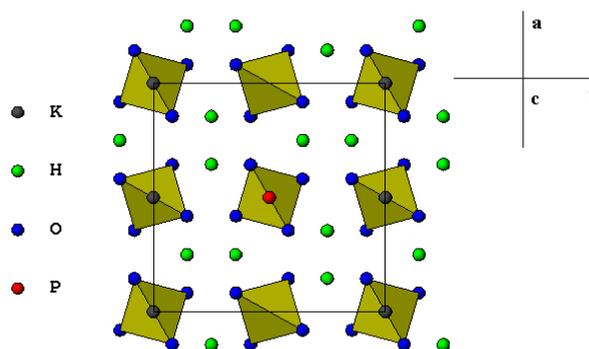


Figura 3.1 Projeção no plano xy, da estrutura do cristal de KDP na fase Tetragonal, grupo espacial $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12}).

As coordenadas atômicas são:

$$4P: 0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}.$$

$$4K: 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4};$$

$$16O: x, y, z; \frac{1}{2}-x, y, \frac{1}{4}-z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}+x, \bar{y}, \frac{1}{4}-z$$

$$\bar{y}, x, \bar{z}; \frac{1}{2}+y, x, \frac{1}{4}+z$$

$$y, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}-y, \bar{x}, \frac{1}{4}+z$$

+8 pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

$$8H: \frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}; u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}; \frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}; \bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8};$$

+ pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

Sendo os parâmetros do oxigênio encontrado por West [3]:

$$x=0,0805; y=0,144; z=0,139$$

Abaixo de 122K o cristal de KDP se encontra na fase ferrolétrica com simetria ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial C_{2v}^{19} (Fdd2) tendo a sua célula unitária oito moléculas, veja a Figura 3.2. As dimensões de sua célula unitária são $a=10,53\text{Å}$ $b=10,44\text{Å}$ e $c=6,90\text{Å}$.

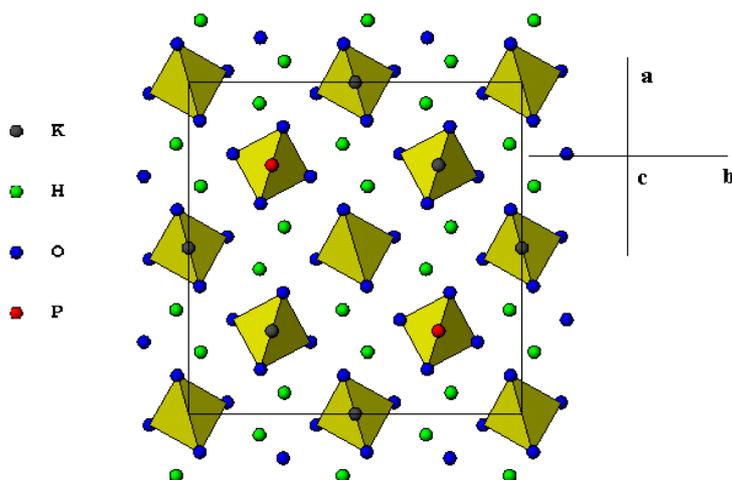


Figura 3.2 Projeção no plano xy, da estrutura do cristal de KDP na fase ortorrômbica, grupo espacial Fdd2 (C_{2v}^{19}).

As coordenadas atômicas são:

$$8P: 0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}.$$

$$8K: 0, 0, \frac{1}{2}+zk; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}+zk.$$

$$16O: x_1, y_1, z_1; \frac{1}{4}+x_1, \frac{1}{4}-y_1, \frac{3}{4}+z_1;$$

$$\bar{x}_1, \bar{y}_1, z_1; \frac{1}{2}+x_1, \frac{1}{4}+y_1, \frac{3}{4}+z_1;$$

$$16O: \bar{y}_2, x_2, \bar{z}_2; \frac{1}{2}+y_2, \frac{1}{4}+x_2, \frac{3}{4}-z_2;$$

$$y_2, \bar{x}_2, \bar{z}_2; \frac{1}{4}+y_2, \frac{1}{4}+x_2, \frac{3}{4}-z_2.$$

$$16H: u, v, w; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}+v, \frac{3}{4}+w;$$

$$\bar{u}, \bar{v}, w; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-v, \frac{3}{4}+w.$$

A Figura 3.3 nos mostra as projeções dos átomos de hidrogênio, potássio e dos íons PO_4 no plano xy na fase ferroelétrica do cristal de KDP, na simetria ortorrômbica. Podemos ver nesta figura planos de átomo (800) e (080) com suas respectivas distâncias interplanares d_{800} e d_{080} .

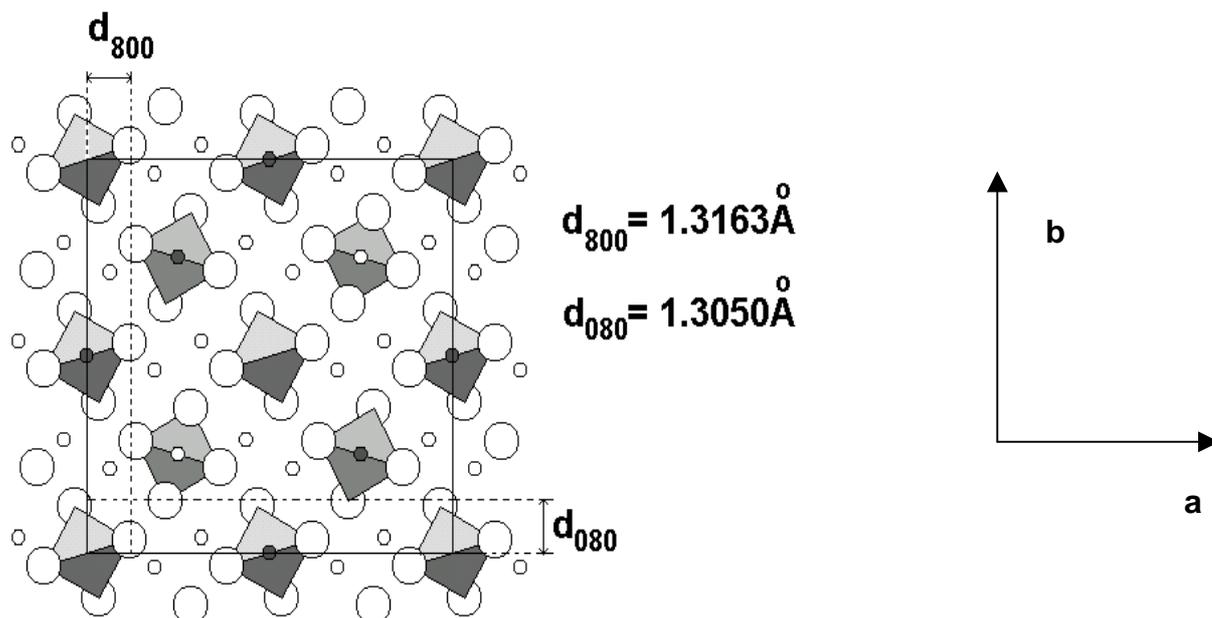


Figura 3.3 Distância interatômicas para as reflexões (800) e (080) do cristal de KDP na fase ferroelétrica, estrutura ortorrômbica.

Após a transição de fase Paraelétrica→ferroelétrica o cristal de KDP passa a apresentar domínios estruturais como reportado por Bacon [1]. Assim o cristal torna-se um mosaico de pequenos blocos interrelacionados por rotação de $\pm 27'$, em torno do eixo c , veja a Figura 3.4.

Na fase ferroelétrica abaixo de 122K onde a simetria passa a ser ortorrômbica, a estrutura é descrita através de novas coordenadas X' e Y' inclinadas de 45° em relação às coordenadas usadas na descrição da estrutura na fase paraelétrica X e Y onde a simetria é tetragonal com grupo espacial $\bar{I}4_2d$. Quanto ao eixo Z , não há alteração entre as duas fases. Para uma mesma face de uma dada amostra de KDP, na fase ortorrômbica, há domínios onde o eixo a é perpendicular a esta face enquanto que em outros domínios o eixo b é perpendicular à mesma face da amostra. Isso possibilita a realização de medidas, através de uma única varredura $\theta:2\theta$, das intensidades relacionadas à reflexão (800) de um determinado domínio e simultaneamente das intensidades relacionadas à reflexão (080) de um outro domínio como é mostrado por Bacon [1].

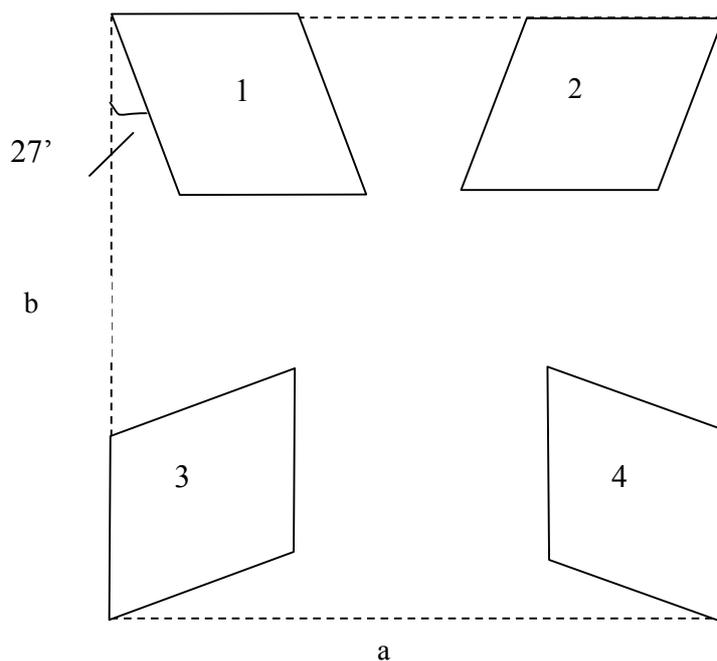


Figura 3.4 Seção de cristal híbrido normal ao eixo c , mostrando quatro modos possíveis de formação de sub-unidades.

3.3 Constantes Elásticas do KDP

O cristal de KDP exibe uma transição de fase ferroelétrica com componente ferroelástica devido a grande anomalia exibida pela constante elástica C_{66} que vai a zero na temperatura de transição $T_c=122\text{K}$. A dependência com a temperatura das constantes elásticas do KDP foi reportada por Zwicker [3]. Somente a componente C_{66} apresenta uma anomalia em função de T , decrescendo rapidamente a zero quando a temperatura aproxima-se de $T_c=122\text{K}$.

Um campo elétrico aplicado a um material piezoeétrico equivale a uma pressão aplicada ao mesmo material. A relação entre um campo elétrico aplicado e uma pressão aplicada em materiais piezoeétricos pode ser escrita como:

$$E_3 = (1/d_{36}C_{66})\sigma_6. \quad (3.1)$$

Este resultado será usado no Capítulo 5 para o estudo da transição de fase metaestável induzida por campo elétrico estático. Estudos anteriores, por espectroscopia Raman [7,8], mostraram que podemos calcular o valor de campo elétrico que equivale a pressão necessária para induzir a mesma transição de fase metaestável [5,6,7].

3.4 Constante Dielétrica.

A Figura 3.5 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_{33} com a temperatura no intervalo de 90K a 140K, para várias pressões fixas com a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal do KDP [12]. Como podemos observar, as curvas de ϵ_{33} versus T mudam com o aumento da pressão. Em particular, para pressões da ordem de 0,2bar, observamos que ϵ_{33} exibe um comportamento qualitativo diferente em relação àquele da pressão anterior.

Na Figura 3.6 podemos observar o comportamento da constante dielétrica ϵ_{33} do KDP com a temperatura para para vários valores de campo de BIAS DC. Esta figura apresenta grandes dispersões na constante dielétrica. As dispersões são explicadas por efeitos de ressonâncias piezoelétricas e efeitos de relaxação. A primeira dispersão é causada pelo acoplamento da ressonância piezoelétrica com os movimentos laterais das paredes de domínios. E a segunda vem das reorientações dos dipolos devido aos deslocamentos locais das paredes de domínio [11].

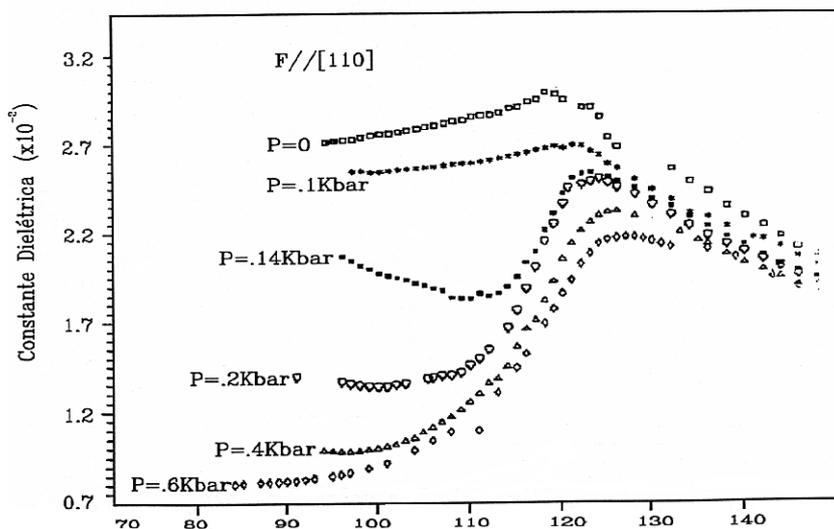


Figura 3.5 Medidas da constante dielétrica em função da temperatura para várias pressões com \mathbf{F} paralelo à direção $[110]$ da estrutura tetragonal modo KDP.

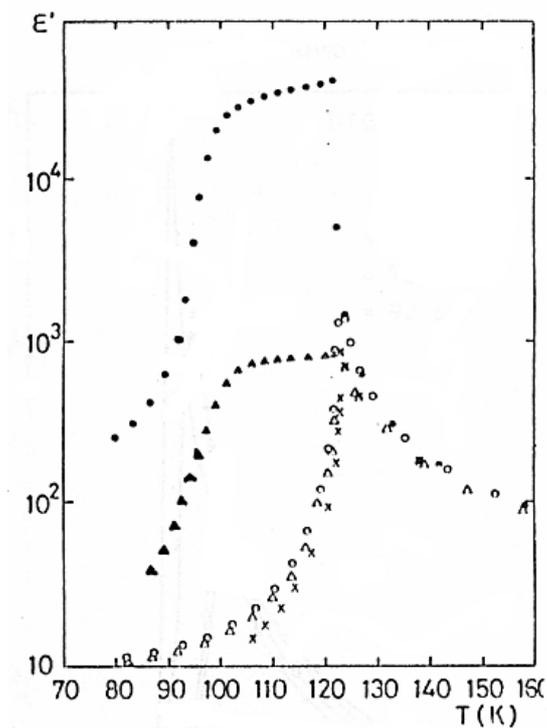


Figura 3.6 Dependência da constante dielétrica do KDP com a temperatura, com e sem campo BIAS DC, Eb.

Podemos observar comportamentos qualitativamente semelhantes entre as curvas apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6. que como já afirmamos mostram o

comportamento da constante dielétrica ϵ_{33} do KDP em função da pressão uniaxial e Campo Elétrico respectivamente. A Figura 3.7 mostra a dependência da constante dielétrica com a temperatura para o cristal de KDP puro e dopado com concentrações de 0.15%, 0.3%, 0.9% de íons Mn^{2+} [13]. Nesta figura podemos observar que a entrada dos íons Mn^{2+} tem como efeito algo semelhante aos efeitos causados por um campo elétrico DC ou pela pressão uniaxial. Através da entrada desse aditivo na estrutura do KDP ocorrem grandes dispersões na constante dielétrica.

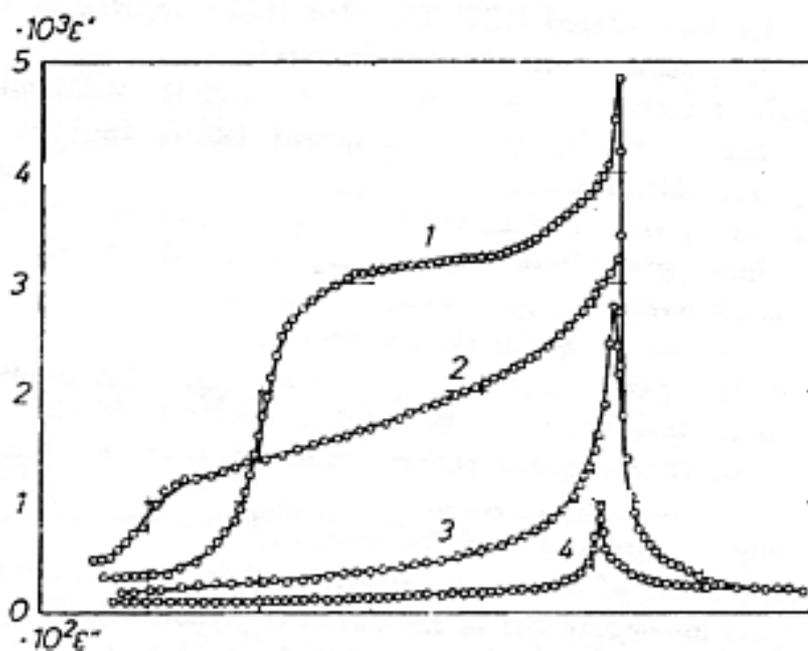


Figura 3.7 Dependência da constante dielétrica com a temperatura para 1-cristal de KDP puro, 2-cristal crescidos de soluções contendo 0.15% de íons Mn, 3-0.3%, 4-0.9%.

REFERÊNCIAS

- [1] G. E. Bacon, R. S. Pease, Proc. of Roy. Soc. Ser-A, 230, 188, (1946).
- [2] Z. Tom, r. J. Nelmes, W. F. Kuhs, e R.F.D. Stansfield, J. Phys. C21, 245 (1988).
- [3] J. Z. West, Krystallogr. 74, 306 (1930).
- [4] B. Zwicker, Helv. Phys. Acta 19, 523 (1946).
- [5] S.G.C. Moreira, Tese de Doutorado (Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará) Novembro de (1993).
- [6] S. G. C. Moreira; F. E. A. Melo; J. Mendes-Filho; Phys. Rev. B, 54, 9, 6027, (1996).
- [7] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, A. S. Chaves, I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, Phys. Rev. B, 59, 5, 3276 (1999).
- [8] A. T. Varela, Tese de Doutorado (Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará) Dezembro de (1999).
- [9] A. T. Varela, F. E. A. Melo, N. M. Barbosa Neto, P. T. C. Freire, I. Guedes, J. M. Sasaki and J. Mendes Filho, Journal of Raman Spectroscopy, 31, 915 (2000).
- [10] A. von Arx and W. Bantle, Helv. Phys. Acta 17, 298 (1944).
- [11] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Oxford Science Pub., (Clarendon Press, Oxford, 1957-reimpressão de 1995).

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Introdução

Este capítulo será dedicado à descrição dos procedimentos experimentais, metodologias e equipamentos usados nesse trabalho. Serão abordados os métodos através dos quais os cristais foram crescidos e em seguida a forma de preparação das amostras.

4.2 Crescimento de cristais

Os cristais de KDP, usados neste trabalho, foram crescidos pelo método de abaixamento de temperatura. Nesta técnica, um becker com a solução (pó do reagente que em nosso caso é o KDP dissolvido em água) é imerso em um banho com alta capacidade térmica o que favorece um bom controle de sua temperatura. O controle da temperatura de ($\pm \Delta T$) $0,01^\circ\text{C}$ é feito com um controlador modelo 2416 da Eurotherm. Dentro do becker que contém a solução, é colocada uma plataforma (onde é depositada uma semente do cristal, a partir da qual se processa o crescimento) ligada a uma haste de PVC acoplada a um motor de corrente contínua. Esta haste gira com alternância de sentido com objetivo de homogeneizar a solução. Em cada execução do processo de crescimento por abaixamento de temperatura, o pó de cristal de KDP foi dissolvido em água destilada e deionizada a temperatura de 30°C . O processo de crescimento iniciou-se a uma temperatura de 30°C com uma taxa de resfriamento de $0,01^\circ\text{C}/\text{h}$ e finaliza em torno de 22°C . A taxa de crescimento das amostras ao longo da direção [001] foi aproximadamente de 1mm por dia. Em outras direções elas cresceram em uma taxa menor.

Os cristais de KDP:Mn foram crescidos pelo método de evaporação lenta onde o pó deste material foi dissolvido à temperatura de 30°C em soluções que continham 4% e 1,2% de KMnO_4 . Em seguida, o processo de evaporação lenta ocorreu em um

ambiente com temperatura mantida a 40 °C. Os cristais resultantes desse crescimento apresentaram uma cor marrom.

4.3 Preparação das amostras:

4.3.1 Amostras para medidas de difração de raios-X ($\theta:2\theta$ e difração múltipla) em função do campo elétrico DC:

Para experimentos com monocristais, as amostras foram cortadas em formas de placas de dimensões de 3x4x1 mm³. As faces deste paralelepípedo são ortogonais às direções [110], [$1\bar{1}0$] e [001] na fase paraelétrica. Após a transição de fase ferroelétrica, ou seja, abaixo da temperatura de Curie (122K), as direções das faces destas amostras passam a ser [100], [010] e [001]. Nas duas superfícies perpendiculares a direção [001], de cada amostra, foi depositado um par de eletrodos de prata (um para cada superfície), veja a Figura 4.1. Estes eletrodos foram ligados a uma fonte de tensão dc. E assim nossas amostras foram submetidas a campos elétricos dc.

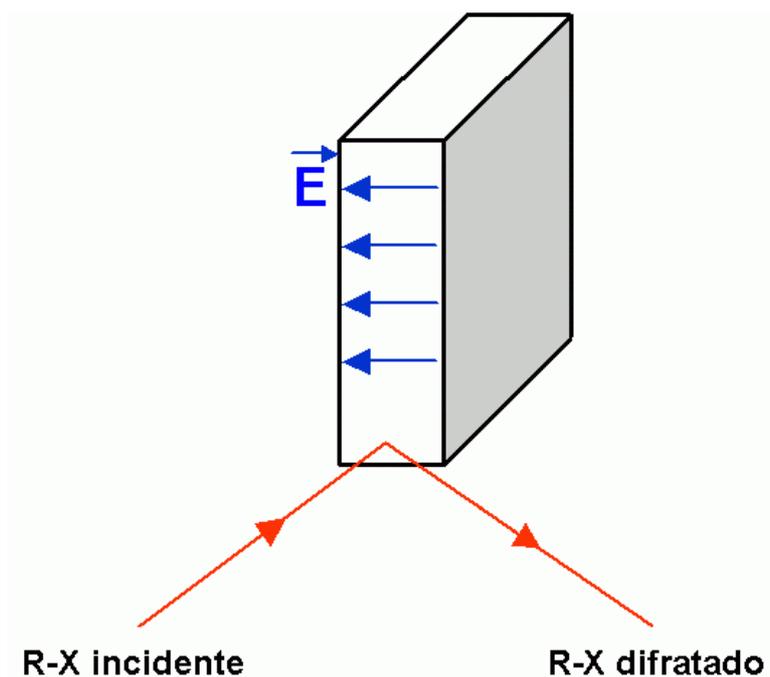


Figura 4.1 Amostras para experiência de difração de raios-x em função de um campo elétrico dc na direção [001].

Para as medidas referentes aos resultados da seção 5.4, as amostras foram preparadas como descrito anteriormente, porém os eletrodos de prata foram depositados apenas na metade da área da face perpendicular à direção [001]. Assim apenas a metade da amostra (região que vamos chamar de região A) encontra-se entre eletrodos como podemos ver na Figura 4.2. A parte de baixo da amostra (região que chamaremos de B) não encontra-se entre eletrodos. Um sistema de anteparos foi desenvolvido, na oficina do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará possibilitando as duas regiões do cristal (região A e região B), fossem banhadas, independentes e alternadamente, pelo feixe de Raios-X.

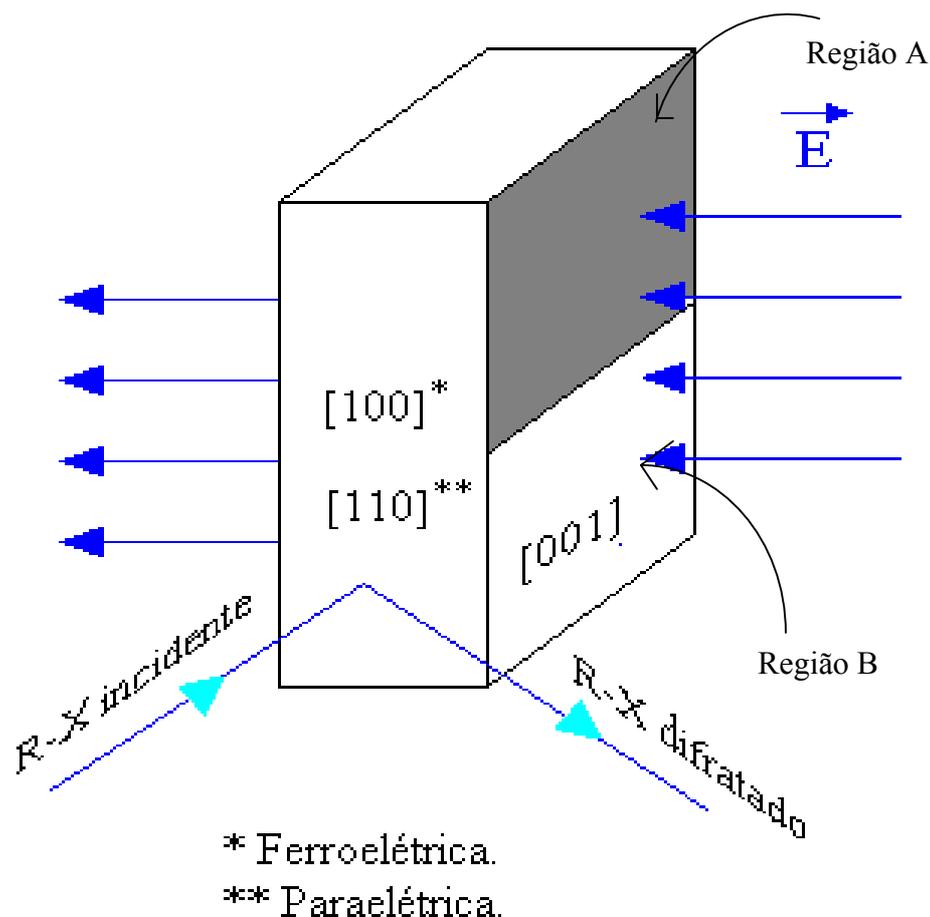


Figura 4.2 Representação de uma amostra de cristal de KDP. A face perpendicular à direção [110] na fase paraelétrica passa a ser perpendicular a direção [100] na fase ferroelétrica. A face perpendicular a direção [001] é dividida em duas regiões: região A onde foi depositado eletrodos de prata e região B onde não foi depositado eletrodos.

4.3.2 Amostras policristalinas para medidas de raios-x.

Na preparação das amostras utilizadas para difratometria de pó, os cristais foram moídos e peneirados por uma peneira de $63\ \mu\text{m}$; em seguida, depositados homogeneamente sobre um substrato de vidro no qual foi previamente espalhada uma pequena quantidade de graxa de silicone para fixação do pó. A homogeneidade na deposição do pó sobre o substrato foi fundamental para que não fossem induzidas orientações preferenciais que poderiam influenciar na intensidade relativa do padrão de difração.

4.3.3 Amostras para as medidas de espectroscopia Raman.

O polimento ótico dos monocristais de KDP e KDP:Mn, necessário para uma medida Raman, consistiu inicialmente no desbaste da superfície em lixas de números 400, 600, 1000 e 1200 e logo em seguida polimento propriamente dito com pasta de diamante com granulações de 6, 3, 1 e $1/4$ μm .

4.4 Difratorômetro Raios-X

O equipamento utilizado nas medidas de difração de raios-x foi um difratômetro para amostras policristalinas da marca Rigaku modelo DMAXB controlado por um computador. Este difratômetro faz uso da geometria Bragg-Brentano [1]. O difratômetro e o esquema da geometria Bragg-Brentano são ilustradas na Figura. 4.3. Numa varredura ($\theta:2\theta$), o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra sempre será θ , enquanto que o ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado será 2θ . A relação de rotação dos dois eixos, do detector e da amostra sempre será mantida de 2:1. Um monocromador de grafite pirolítico curvo é posicionado entre a amostra e o detector de cintilação com o objetivo de focalizar os feixes difratados, provenientes da amostra, no detector. No alinhamento do sistema foi utilizada uma amostra padrão de Al_2O_3 do *National Institute & Technology* usando o pico de difração associado do plano (104) posicionado em $2\theta = 35,139^\circ$ ($\lambda = 0,709\text{\AA}$). Para as medidas referentes aos resultados do capítulo 5, foi utilizada uma câmara de baixa temperatura que utiliza nitrogênio líquido como refrigerante. O controle de temperatura desta câmara foi feito por um controlador da *Eurotherm* modelo 2416, veja a Figura 4.4.

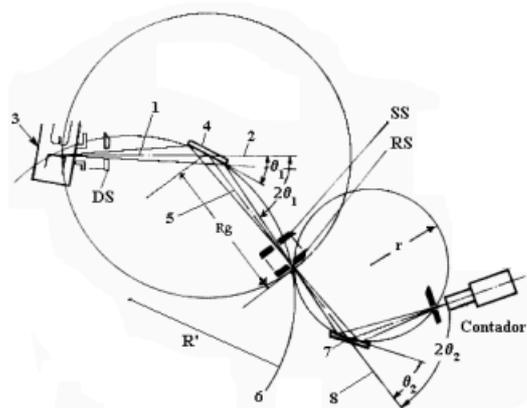


Figura 4.3 Difratorômetro de raios-x com a respectiva geometria de espalhamento.



Figura 4.4 Difratorômetro de raios-x com a câmara de temperatura.

A radiação utilizada nas medidas do capítulo 5 foi a da linha $K\alpha$ do molibdênio, enquanto que a radiação utilizada nas medidas do capítulo 7 foi a da linha $K\alpha$ do Cobre. A voltagem de aceleração e a corrente no filamento no tubo de raios-x foram de 45 kV e 25

mA respectivamente, em ambas medidas. As medidas referentes ao capítulo 7 de difração de polícrístais de KDP:Mn foram feitas no intervalo de $2\theta = 10^\circ$ a 45° usando um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo. As fendas utilizadas foram (ver Fig. 4.3): $1,0^\circ$ em DS, 1° em SS, $0,3^\circ$ RS e $0,6^\circ$ em RSm.

4.5 Fonte de luz Síncrotron.

Nesta seção são fornecidos os rudimentos necessários à compreensão da radiação síncrotron. São abordadas, de forma semiquantitativas, as características que tornam a radiação síncrotron uma fonte especial de raios-x. Serão fornecidas, de forma bem genérica e qualitativa, as principais características de um anel de armazenamento de elétrons, os chamados síncrotron, descrevendo de forma sucinta seus principais componentes.

4.5.1- Radiação Síncrotron

Radiação síncrotron é a radiação emitida pela deflexão de um feixe de partículas carregadas por um campo magnético ou elétrico. Com objetivo de se obter alta intensidade e um largo espectro de energia, é indispensável que estas partículas sejam altamente relativísticas. Neste caso, a intensidade e o espectro de energia da radiação serão fortemente dependentes da massa da partícula, por esta razão, elétrons ou pósitrons são adequados a serem empregados neste empreendimento. A maioria das fontes de radiação síncrotron existentes utilizam feixe de elétrons com energia cinética maior que alguns milhões de eV (energia cinética da ordem de GeV).

Na prática são usados nas fontes de radiação síncrotron feixes de elétrons defletidos por campos magnéticos. Os aspectos que caracterizam a radiação emitida pela ação de um campo magnético sob uma partícula relativística carregada, ou seja, as radiações geradas em um síncrotron são: a forma espectral da radiação, a colimação vertical de feixe, a polarização, intensidade, entre outras. Um desenvolvimento mais detalhado pode ser encontrado na referência [17]. No capítulo 2, são apresentadas algumas informações sobre alguns componentes de uma fonte de luz síncrotron como o anel de armazenamento.

4.5.2 O Anel de armazenamento.

O anel de armazenamento consiste em uma câmara de ultra alto vácuo ($<10\text{Torr}$), onde os elétrons estão confinados em órbitas circulares de energia constante, sendo esta a forma mais comum de fonte de radiação síncrotron. Na realidade, os elétrons viajam em seções retas, onde nas extremidades existem dipolos magnéticos que defletem os elétrons de modo a que permaneçam numa órbita fechada. Quando os elétrons são defletidos pelos dipolos magnéticos, eles emitem radiação eletromagnética. Esta radiação é então transportada através das linhas de vácuo, que são chamadas de linhas de luz, e chegam até a estação experimental onde está montado o experimento. Veja a Figura 4.5.

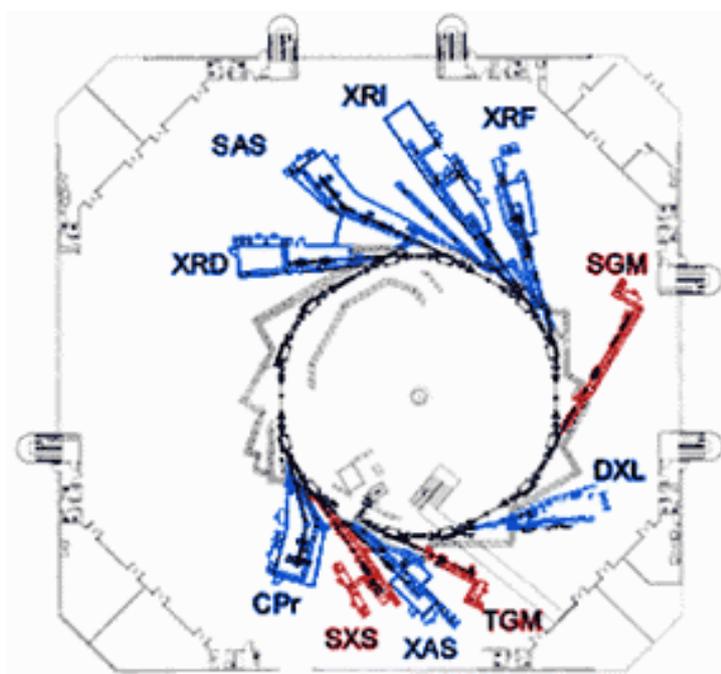


Figura 4.5 Anel de armazenamento no LNSL, Campinas-SP

A intensidade da radiação síncrotron é proporcional ao número de elétrons circulando no anel, sendo que a corrente criada por esses elétrons é definida como:

$$i_e = eN_e f, \quad (4.1)$$

onde N_e é o número total de elétrons circulando no anel e f é a frequência de revolução.

4.5.3. Componentes do Anel:

Cada anel é composto por diversos componentes que são responsáveis pela: injeção dos elétrons no anel, estabilidade da órbita dos elétrons, focalização e monitoramento do feixe, duração do feixe no anel (tempo de vida), entre outras atribuições.

Magnetos:

São vários seus tipos e funções, como pode ser notado 4.6. 4.7. Serão aqui enumerados os principais tipos de magnetos utilizados em um anel de armazenamento.

Dipolos magnéticos:

tem a função de defletir o feixe de elétrons. A intensidade de seu campo magnético se relaciona as suas posições no anel de forma a definir uma órbita fechada ao feixe, isto define a geometria do anel. São as principais fontes de radiação síncrotron do anel, e para serem utilizados como tal, basta estarem conectados a uma linha de luz. Tem a desvantagem de serem inflexíveis tanto quanto a intensidade quanto ao seu espectro. Veja Figura 4.6.

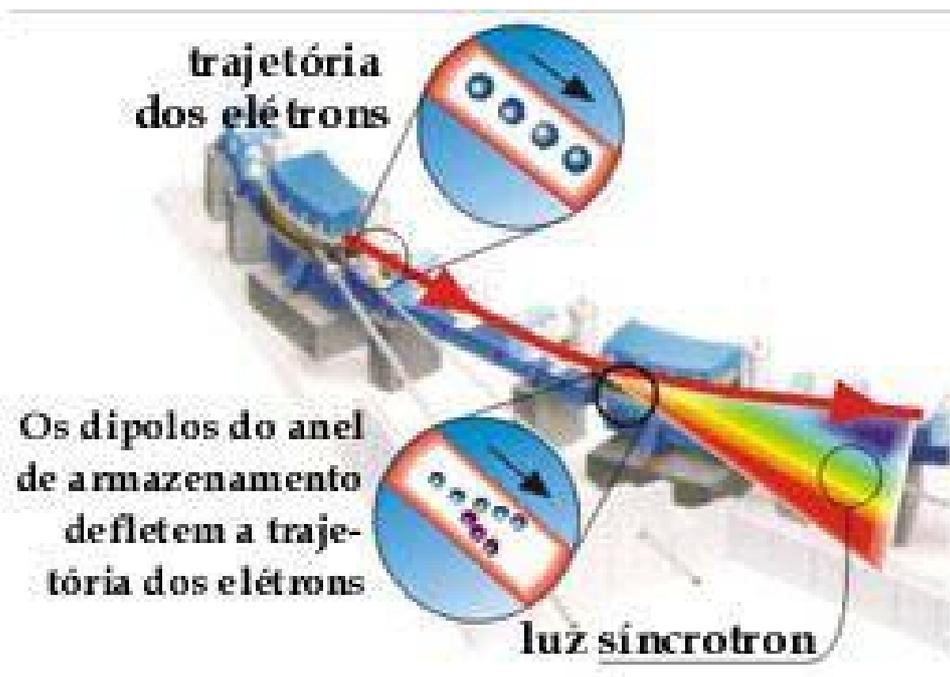


Figura 4.6 Dipolos do anel de armazenamento no LNLS, Campinas-SP.

Quadrupolos magnéticos

Estão posicionados nas seções retas do anel. Atuam de forma análogas a lentes em ótica e tem o objetivo de não permitir a divergência do feixe de elétrons, mantendo-o na órbita desejável.

Sêxtupolos magnéticos:

São usados para corrigir aberrações cromáticas causadas por erros de foco de partículas com diferentes energias.

Câmara de vácuo:

É onde os elétrons estão confinados. Estes necessitam de uma pressão inferior a 10^{-9} torr, para minimizar as perdas de partículas por espalhamento destas com as moléculas presentes no anel. Quanto melhor for o vácuo, maior será o tempo de vida do feixe.

Sistema de rf:

Tem a função de repor a energia do feixe que foi perdida pela emissão de radiação, fazendo com que este mantenha sua energia por várias horas. A cavidade de rf está localizada ao longo do anel e por meio de um campo elétrico, acelera os elétrons que a atravessam, de forma a compensar exatamente a energia perdida em uma volta no anel. Este campo elétrico é um campo oscilante, com frequência da ordem de 500MHz, por esta razão, os elétrons precisam chegar à cavidade e terem suas velocidades aumentadas. Por esta razão o feixe é composto por pacotes de elétrons onde a distância entre estes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da rádio frequência (rf) e por consequência, o perímetro do anel também deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da rf.

Controles do feixe

O feixe deve ser monitorado durante todo o tempo, a fim de ser mantido em uma órbita correta, de estimar seu tempo de vida, sua corrente e sua energia.

Sistema de Injeção:

Normalmente os elétrons são gerados em aceleradores lineares com baixa energia, em seguida são injetados em um acelerador circular chamado de "booster synchrotron", para aumentar a energia do feixe suficientemente para que os elétrons sejam injetados no anel.

Dispositivos de inserção:

Assim como os dipolos, são fontes de radiação, porém a radiação que produzem apresenta características muito específicas, tais como: produzir radiação com um determinado espectro; com determinada polarização, com uma energia específica, etc. Basicamente são magnetos inseridos nas seções retas do anel e, com o objetivo de não perturbar a geometria do anel, são sempre em paredes de polarização opostas.

Wigglers:

São utilizados para se produzir espectros que abrangem larga faixa de energia e de alta intensidade. São compostos por uma série de pólos magnéticos, aumentando o fluxo total por um fator igual ao número destes pólos.

Wavelength Shifter:

È um wiggler com três pólos, cujo central tem um campo magnético muito intenso, é utilizado para se conseguir fótons de alta energia em anéis com características de baixa energia.

Ondulador:

È essencialmente um Wiggler com baixos campos, e tem a finalidade de produzir feixes monocromáticos com alta intensidade.

Existem, ainda, alguns arranjos especiais de magnetos que produzem radiação circularmente polarizada, são os chamados wigglers assimétricos.

4.6 Estação XRD1 do LNLS-(Campinas-SP)

As medidas de difração múltipla de Raios-X com radiação síncrotron foram realizadas na estação XRD1 do laboratório nacional de luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. A radiação utilizada nesta linha resulta da radiação síncrotron produzida por um acelerador síncrotron de 1,37GeV e um dipolo magnético de 1,67T. A divergência vertical da radiação emitida nesta linha é de aproximadamente 0,4 mrad (podemos dizer que o feixe é aproximadamente paralelo) e consiste de contínuo spread de energia.

A estação XRD1 opera na faixa de raios-X (2-12 KeV, fluxo= 2×10^4 fotons/srad e 8keV), sendo utilizada em estudos de tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas.

Esta estação de trabalho tem dois goniômetros que podem ser simultaneamente alinhados com o feixe monocromático. O primeiro é um goniômetro de dois eixos que pode operar no vácuo ou sob uma atmosfera de Helio para trabalhos a baixas temperaturas.

Este goniômetro de dois eixos foi também adaptado com sucesso para “Grazing Incidence Diffraction” (GID). O segundo, um goniômetro Huber 3-eixos fixo em uma mesa giratória que possibilita a realização de medidas de Difração Múltipla (Varreduras Renninger) de alta resolução com passos de $0,0002^\circ$ e $0,0005^\circ$ em ω e ϕ , respectivamente, veja figura 4.7. Ele foi construído de forma a permitir o estudo de cristais por difração de raios-X com técnicas convencionais de curvas de rocking (varredura ω) e mapeamento do espaço recíproco (varredura $\omega/2\theta$). A mesa na qual este goniômetro é fixo pode girar entre -90 a 90 em torno da direção do feixe incidente tornando possível medidas que sejam dependentes da polarização do feixe incidente.



Figura 4.7 Difratômetro de raios-x, estação XRD1 no LNLS, Campinas-SP

A polarização linear da radiação síncrotron, combinadas com a versatilidade deste difratômetro (conjunto goniômetro com mesa), especialmente construído para ajustar o ângulo de polarização, permitem realizar experimentos de difração múltipla com reflexão primária proibida pela polarização [10]. Esta geometria de difração viabiliza a medida de DM para qualquer cristal, independentemente do fato dele ter ou não uma reflexão proibida/fraca pelo seu grupo espacial. Nota: reflexões primárias intensas dificultam e em alguns casos inviabilizam a observação dos picos de um diagrama Renninger. Este aparato

completo, mesa giratória mais o goniômetro, apresenta excelente condições para experimentos de Difração Múltipla de alta resolução.

4.7. Equipamento utilizado para medidas de Espectroscopia Raman.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro da Jobin Yvon modelo TC64000 ilustrado na Figura 4.8. O sistema possui um microscópio confocal da marca Olympus modelo BX40 com uma lente Nikon (20X/0,35) que permite uma focalização do feixe de laser com um diâmetro de $2\mu\text{m}$. Em todas as medidas que serão apresentadas, foi sempre utilizado o goniômetro de retro-espalhamento.

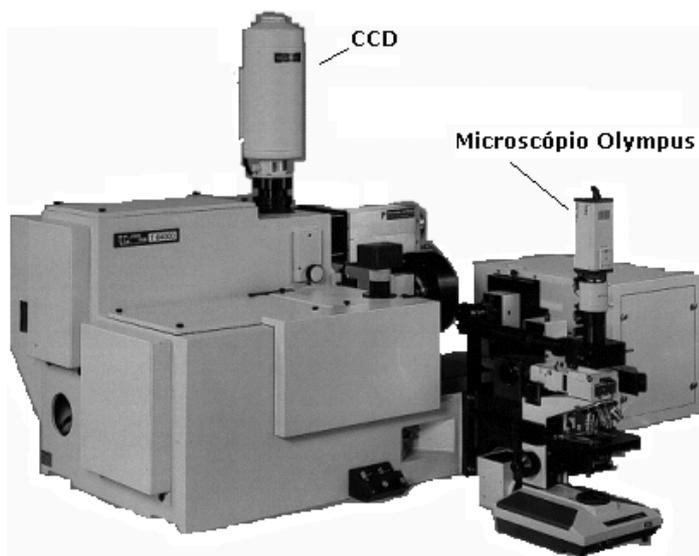


Figura. 4.8 Espectrômetro Raman

Na espectroscopia Raman com luz polarizada, dependendo da polarização da luz incidente e da luz espalhada, em relação ao sistema de eixos no laboratório ABC, é possível estudar modos vibracionais associados a certas representações irreduzíveis do grupo fator da estrutura cristalina. Essas condições de medidas são definidas através da notação de Porto [4], Figura 4.9. O termo entre parênteses determina a que representação irreduzível do grupo fator pertence às bandas observadas.

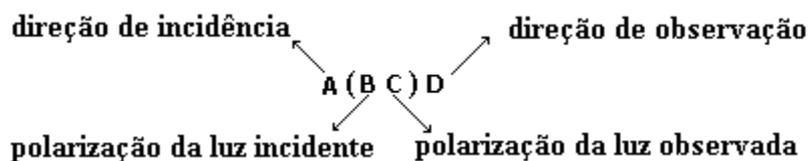


Figura. 4.9 Notação de Porto

O esquema geral de medidas Raman é mostrado na Figura 4.10. Dentro do espectrômetro, a luz espalhada pelo cristal, que já apresenta contribuição do efeito Raman, passa por três estágios, conforme é esquematizado na Figura 4.11. No primeiro estágio, a luz, ao passar primeiramente pela fenda S_1 , é dispersa pela grade de difração G_1 . Em seguida a fenda $S_{1/2}$ seleciona uma região espectral com comprimento de onda entre λ_1 e λ_2 , que posteriormente é recombinada pela grade de difração G_2 , completando assim o segundo estágio. No terceiro estágio, a luz resultante de G_2 , passa por uma terceira fenda, $S_{2/3}$, resultando novamente em uma luz policromática limitada na região de comprimento de onda entre λ_1 e λ_2 . Em seguida, essa luz é dispersa pela grade G_3 . E finalizando o processo de medida, a detecção é feita por um dispositivo de CCD (*charge-coupled device*) resfriado com nitrogênio líquido. O sistema é alinhado com uma amostra padrão de silício usando a banda Raman com número de onda de 521 cm^{-1} .

As medidas de espalhamento Raman em baixas temperaturas foram realizadas utilizando um criostato de He a ciclo fechado. O controle de temperatura foi feito por um controlador Lakeshore modelo 330.

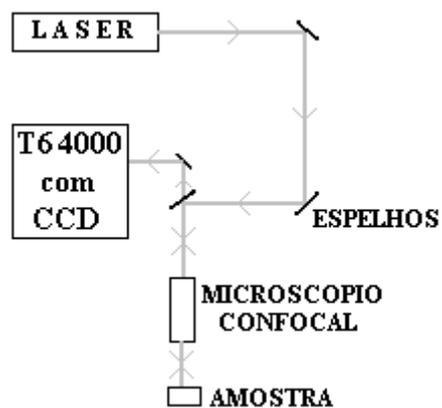


Figura 4.10 Esquema experimental das medidas Raman.

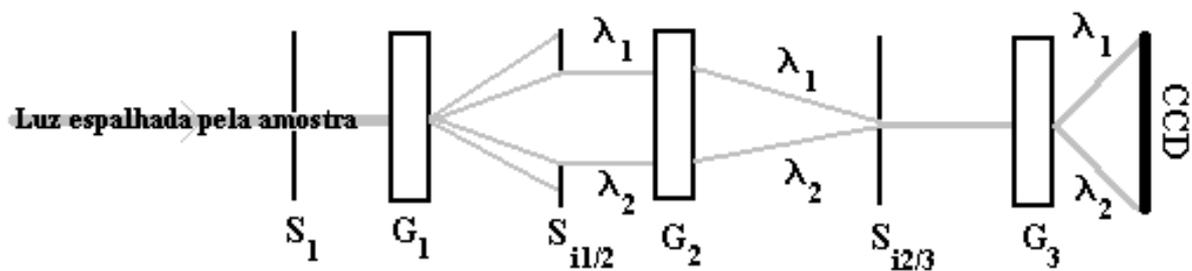


Figura 4.11 Esquema da análise da luz espalhada pela amostra.

REFERÊNCIAS.

[1] L. V. Azároff, “Elements of X-ray Crystallography”, McGraw-Hill Book Company (1968).

[2] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* 55, 65 (1983).

[3] S. L. Morelhão and L. Avanci, *Acta Cryst. A* 57, 192, (2001).

[4] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10, 253, (1981).

CAPÍTULO 5

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NO CRISTAL DE KDP SUBMETIDO A CAMPO ELÉTRICO DC

5.1- Introdução

O cristal Potássio Di-hidrogênio Fosfato sofre inúmeras transições de fase com variações de temperatura, pressão uniaxial, pressão hidrostática ou campo elétrico. Este capítulo será dedicado ao estudo da transição de fase ferroelétrica metaestável sofrida pelo KDP a 119K, induzida por campo elétrico dc. Este interesse se justifica pela perspectiva de utilização deste material, em sua fase ferroelétrica metaestável, em dispositivos de memória. Moreira, em 1993 no seu Doutorado, estudou o cristal de KDP submetido a campos elétricos dc [1,2]. Ele mostrou experimentalmente, utilizando espectroscopia Raman, que a temperatura de 20K o cristal de KDP sofre uma transição de fase induzida por campo elétrico estático da ordem de 4,7 kV/cm aplicado ao longo da direção [001]. Ele verificou também, que esta transição de fase possui um caráter irreversível. Varela em 1999, observou que o cristal de KDP passa para a fase ferroelétrica metaestável à temperatura de 119K sob ação de um campo elétrico DC de 5 kV/cm aplicado na direção [001] [3,4]. Em seu trabalho, Varela utilizou as técnicas de espectroscopia Raman e Difração de raios-X. Ele interpretou que a transição induzida por campo elétrico à temperatura de 119 K é semelhante a outras transições induzidas por pressão uniaxial próximas à temperatura de transição ferroelétrica do KDP (a saber, a temperatura de Curie para o KDP é 122K) [5,6,7]. Este capítulo apresenta uma contribuição ao estudo da fase ferroelétrica metaestável do cristal de KDP a 119 K, com o objetivo de esclarecer o mecanismo desta transição. Serão apresentadas análises dos resultados obtidos em experimentos de difração de raios-X em cristais de KDP submetidos a campos elétricos dc aplicados ao longo da direção [001] da estrutura ortorrômbica, com intensidades do campo de 0 a 10 kV/cm à temperatura de 119 K. Na seção 5.2 serão apresentadas primeiramente medidas de difração de raios-X no KDP livre da ação de campo elétrico a temperatura ambiente, a 125 K e a 119 K. Uma discussão sobre as características desses três padrões de difração do KDP (os dois primeiros na fase paraelétrica e o último na fase ferroelétrica a, 0 KV/cm) é apresentada. Em seguida, são apresentados resultados de medidas de difração de raios-X, a partir dos quais, é feita uma discussão sobre o efeito do campo elétrico na

estrutura ortorrômbica do KDP a 119 K. Resultados que confirmam a transição de fase ferroelétrica metaestável induzida por campo elétrico dc, já observada anteriormente por espectroscopia Raman, são apresentados nessa seção. Posições dos átomos de oxigênio e fósforo em função do campo elétrico, obtidas através de um ajuste nas intensidades de algumas reflexões, além das projeções da célula unitária do KDP na fase ortorrômbica para a estrutura do cristal de KDP livre de ação de campo elétrico, e para a estrutura do mesmo cristal, submetida a um campo elétrico de 6 kV/cm na fase ferroelétrica metaestável, são mostradas nesta seção. Na seção 5.3 apresentamos um estudo da reversibilidade da transição de fase metaestável com a variação do campo elétrico. São apresentados resultados com variações na intensidade do campo de duas maneiras: variações com intervalos de 500V/cm (começando de 0kV/cm a 10kV/cm, em seguida de 10kV/cm a -10kV/cm e finalmente de -10kV/cm até 10kV/cm), e variações abruptas de 6kV/cm para -6kV/cm e de -6kV/cm para 6kV/cm de forma alternada. Na seção 5.4 apresentamos resultados de um experimento de difração de raios-X em um cristal de KDP onde apenas metade da face de uma amostra encontra-se submetida a campo elétrico dc, com intensidades entre ± 10 kV/cm aplicado paralelo a direção [001], enquanto a outra metade é protegida da aplicação do campo elétrico. Um sistema de anteparos foi desenvolvido (veja seção 4.3 desta tese), possibilitando que duas regiões do cristal (uma sem campo e outra com campo elétrico), fossem banhadas, independentes e alternadamente, pelo feixe de Raios-X. Foram obtidos difratogramas distintos das duas regiões, com diferenças qualitativas muito fortes (onde, quase que não há alteração do difratogramas da região que não está sob ação direta do campo) mostrando que é possível induzir a transição ferroelétrica metaestável em uma região de uma amostra de KDP, sem que esse efeito se propague para uma região não desejada. A motivação para o estudo apresentado neste capítulo está na possibilidade da aplicação de materiais ferroelétricos em dispositivos de memória RAM não volátil (memória ferroelétrica). Pois o uso da fase ferroelétrica metaestável pode aumentar ou eliminar completamente o tempo de fadiga que limita o uso de materiais ferroelétricos como dispositivos NVFRAM (veja seção 2.2 desta tese).

5.2-Difração de raios-X no KDP submetido a campos elétricos de a 119K

5.2.1- Resultados e discussões:

A Figura 5.1a mostra varreduras $\theta:2\theta$ para a reflexão 440 da estrutura tetragonal do cristal de KDP a temperatura de 300K. O primeiro pico corresponde ao espalhamento da reflexão 440 para a radiação $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ e o segundo pico é o espalhamento da mesma reflexão para a radiação $\text{Mo } K_{\alpha 2}$. A figura 5.1b mostra uma varredura $\theta:2\theta$ para a reflexão 440 da estrutura tetragonal do KDP a 125K (próximo à transição ferroelétrica). As mudanças observadas nesta figura em relação à figura 5.1a são facilmente explicadas. O deslocamento das posições dos picos para altos ângulos ocorre devido à redução dos parâmetros de rede por contração térmica, enquanto que as mudanças nas intensidades dos picos com a temperatura são explicadas pelo fator de Debye-Waller. Para estas duas primeiras medidas apresentadas a 300K e 225K foi usada a reflexão 440 da estrutura tetragonal da fase paraelétrica com grupo fator D^{12}_{2d} do cristal de KDP, como já foi mencionado anteriormente. Após a transição de fase ferroelétrica, a 122K, o cristal de KDP sofre uma redução de simetria passando para a simetria ortorrômbica com grupo fator C_{2v}^{19} com sua estrutura sendo descrita em termos de um novo sistema de coordenadas $X' Y'$ inclinado de 45° em relação ao antigo sistema de coordenadas X, Y (sistema de coordenadas da fase paraelétrica) como descrito com detalhes no capítulo 2. O cristal de KDP ao passar pela temperatura de Curie torna-se uma mistura de dois domínios como discutido por Bacon [8], que denotaremos por domínio **A** e domínio **B**, ambos com estrutura ortorrômbica e grupo fator C^{19}_{2v} mas com uma diferença em suas orientações de 90° . Na temperatura ambiente a amostra é alinhada com o feixe do de raios-X, de forma que, as medidas de varreduras $\theta:2\theta$ são feitas com famílias de planos perpendiculares à direção [110] da estrutura tetragonal satisfazendo as condições de difração. Assim, abaixo da temperatura de 122 K, planos perpendiculares às direções [100] ou [010] da estrutura ortorrômbica, podem entrar em condições de difração em uma varredura $\theta:2\theta$ (maiores detalhes no capítulo 4). Os índices de Miller, durante a transformação da fase

paraelétrica para a fase ferroelétrica, mudam de $hh0$ ($h=2n$) para $h00$ ($h=4n$). Assim a 119K as reflexões (800) e (080) respectivas aos domínios que denotamos por **A** e **B** entram condição de difração no lugar da reflexão (440) a 125K.

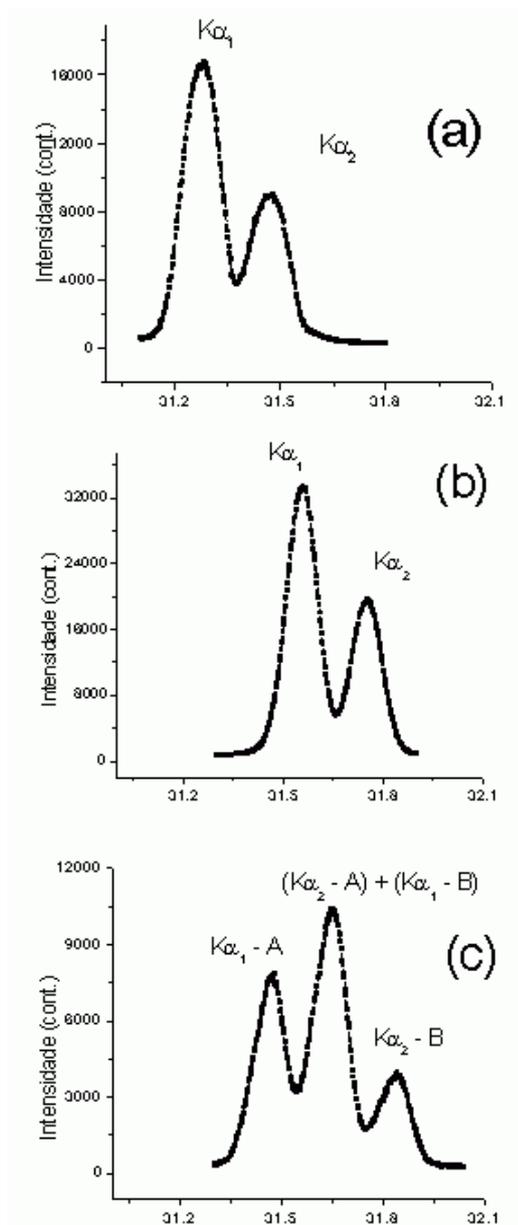


Figura 5.1. Região de varreduras $\theta:2\theta$ para o cristal de KDP. (a) Reflexão (440) com estrutura tetragonal a temperatura ambiente, fase paraelétrica. (b) Reflexão (440) com estrutura tetragonal a temperatura de 125 K, fase paraelétrica. (c) Reflexões (800) e (080) referentes aos domínios estruturais **A** e **B** respectivamente, a 119K fase ferroelétrica, estrutura ortorrômbica.

A Figura 5.1c mostra um difratograma como resultado de uma varredura $\theta:2\theta$, a temperatura de 119K, onde podemos ver três picos de difração. O primeiro pico de difração à esquerda é devido à radiação $K_{\alpha 1}$, espalhada pelos planos (800), domínio **A**. O segundo pico é formado pela superposição da radiação $K_{\alpha 2}$ espalhada pelos planos (800) do domínio **A** com a radiação $K_{\alpha 1}$ espalhada pelos planos (080) do domínio **B**. Finalmente, o terceiro pico é formado pelo espalhamento da radiação $K_{\alpha 2}$ pelos planos (080) do domínio **B**. À temperatura de 122K foi observada a transição ferroelétrica do KDP o que confirma o bom funcionamento do sistema de medida de temperatura utilizado.

Na Figura 5.2a podemos observar que a intensidade do primeiro pico do difratograma (à esquerda) relacionado ao espalhamento da radiação $K_{\alpha 1}$ pelo domínio **A** (reflexão 800) decresce fortemente, quase se extinguindo a 5kV/cm. O segundo pico, que é formado pela convolução da radiação espalhada pelos domínios **A** e **B** como discutimos anteriormente, sofre uma redução em sua intensidade referente à radiação $K_{\alpha 2}$ espalhada pelo domínio **A** (reflexão 800). Por outro lado ganha intensidade referente à contribuição de energia da radiação $K_{\alpha 1}$ espalhada pelo domínio **B** (reflexão 080), e então, no total, é bem fraca a variação de intensidade deste pico. Enquanto que o pico da direita da radiação $K_{\alpha 2}$ do domínio **B** (reflexão 080) sofre aumento na sua intensidade, mas não na mesma proporção da redução da intensidade do primeiro pico à esquerda. A Figura 5.2b também mostra um espectro de difração de raios-x em função do campo elétrico como a Figuras 5.2a, porém com a varredura $\theta:2\theta$ feita em torno dos ângulos de Bragg das reflexões (16 0 0) e (0 16 0) da estrutura ortorrômbica do KDP. Esta figura reforça o que já observamos na Figura 5.2a, com uma forte redução da intensidade do primeiro pico à esquerda. Nas Figuras 5.3a e 5.3b temos 4 curvas das intensidades integradas para cada uma das quatro reflexões (800), (080), (16 0 0) e (0 16 0) em função do campo elétrico. Estas intensidades foram obtidas através de uma decomposição espectral dos difratogramas mostrados na Figura 5.2a e 5.2b. Podemos observar que, a intensidade integrada correspondente ao domínio **A** decresce com o aumento do campo elétrico dc até 5kV/cm, enquanto que, a intensidade integrada referente ao domínio **B** aumenta, mas não na mesma proporção. Entre 0 kV/cm e 5 kV/cm, as mudanças na intensidade integrada refletem distorções na rede

crystalina induzidas pelo campo elétrico, efeito este que já era esperado uma vez que o KDP possui propriedades piezoelétricas.

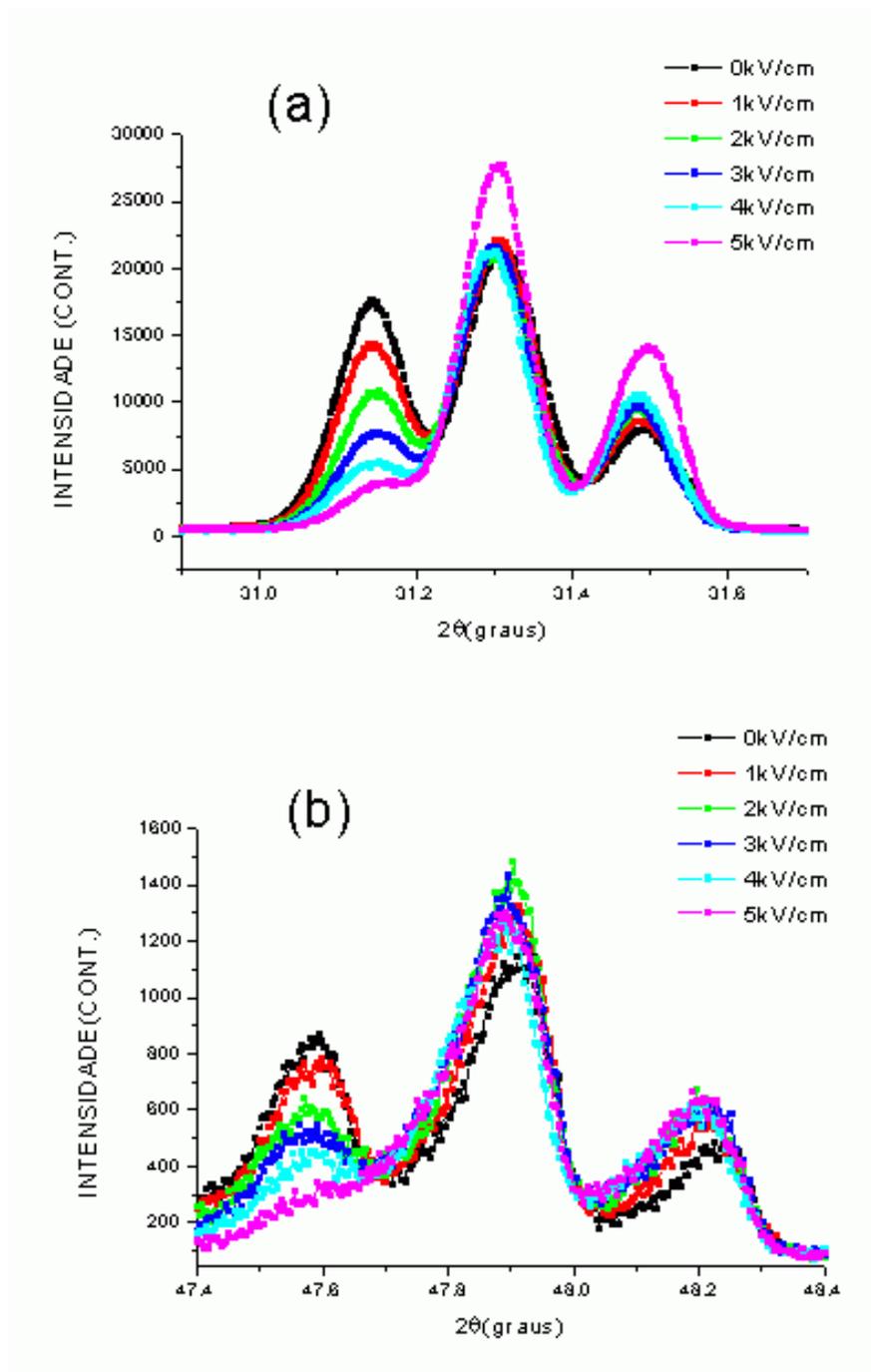


Figura 5.2 Varredura $\theta:2\theta$ (a) Reflexões (800) e (080) referentes aos domínios **A** e **B** do KDP a 119 K, (c) reflexões (1600) e (0160) referentes aos domínios **A** e **B** do KDP a 119 K.

Acima de 5 kV/cm, observando a Figura 5.3, podemos verificar uma mudança nos comportamentos das intensidades referentes aos dois domínios **A** e **B**, devido à transição de fase ferroelétrica \rightarrow metaestável. A partir de 5 kV/cm, o comportamento da intensidade referente ao domínio **A** continua linear porém com menor inclinação, quase chegando a inclinação nula. Já as intensidades referentes ao domínio **B** continuam lineares mas com inversão na inclinação que era crescente passando a ser decrescente.

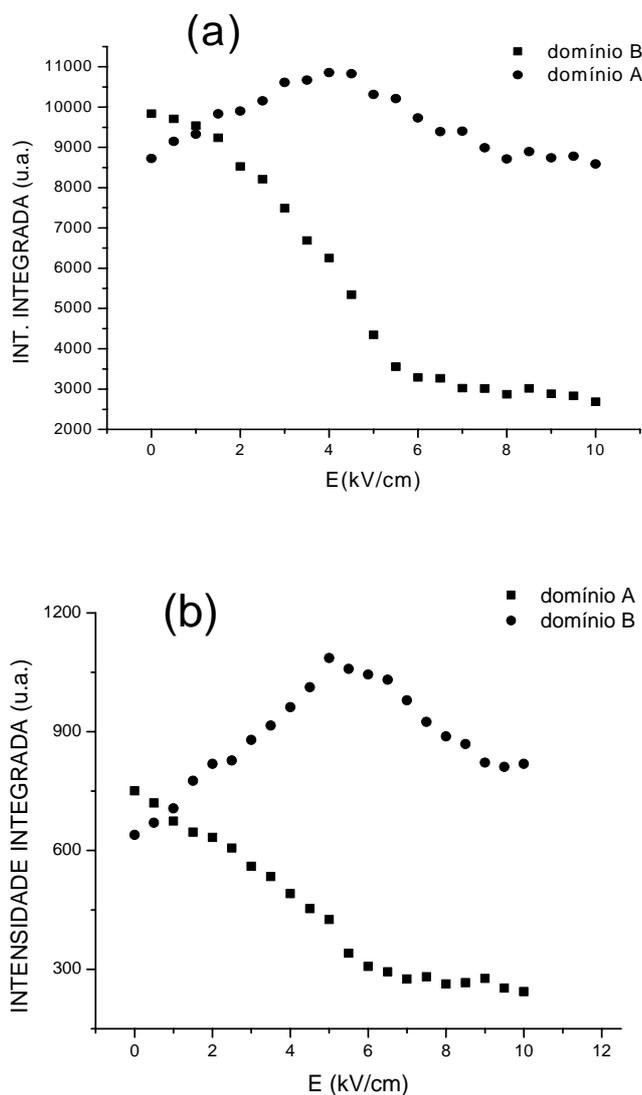


Figure 5.3 Intensidades integradas para os domínios A e B do cristal de KDP em função do campo elétrico dc. $E//[001]$ a 119K para as: (a) reflexões (080) e (800), (b) reflexões (16 0 0) e (0 16 0).

As Figuras 5.4a, 5.4b, 5.4c e 5.4d mostram as tensões sofridas pelo cristal na sua simetria ortorrômbica a 119K em função do campo elétrico. Esta tensão é definida como $\Delta d/d_0$ [9, 10, 11] onde d é a distância entre os planos atômicos. Em 5.4^a, d é a distância entre os planos (800) para o domínio **A**, em 5.4b, d é a distância entre os planos (16 0 0) para o domínio **B**. Em 5.4c, d é a distância entre os planos (800) para o domínio **B** e em 5.4d, d é a distância entre os planos (16 0 0) para o domínio **B**.

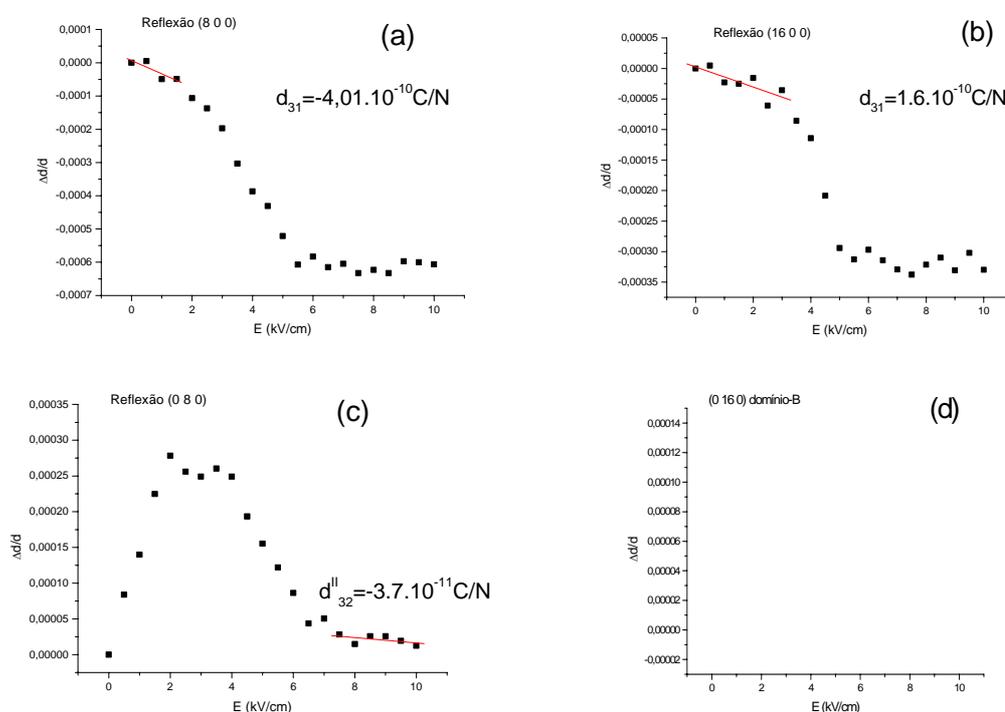


Figura 5.4. Tensões na estrutura ortorrômbica do cristal de KDP a 119K em função do campo elétrico obtidos através das reflexões: (a) 800 domínio-A, (b) 1600 domínio-A, (c) 080 domínio-B e (d) 0160 domínio-B.

De 0 kV/cm até 3 kV/cm podemos ver uma contração da célula unitária do domínio **A** em função do campo elétrico de forma linear de acordo com a equação

$$\frac{\Delta d}{d_0} = d_{jk} E_j \quad (5.1)$$

De 3 kV/cm até 5 kV/cm podemos observar que a contração da célula unitária passa a ser mais forte o que pode ser explicado pela saturação da polarização em torno de 3 kV/cm. Entre 0kV/cm e 3kV/cm, podemos observar uma expansão na célula unitária e entre 3kV/cm e 5kV/cm, podemos verificar uma contração na célula após a saturação de polarização.

Próximo a 5kV/cm podemos observar claramente uma mudança abrupta no comportamento da tensão em função do campo elétrico nas quatro figuras(5.4 a, b, c, d). A partir de 6kV/cm até 10kV/cm o comportamento das tensões referentes as quatro reflexões continuam lineares porem com inclinações diferentes das inclinações encontradas entre 0kV/cm e 5kV/cm. Isto indica, observando a equação 1, uma mudança nos valores dos coeficientes piezoelétricos d_{13} e d_{23} para campos elétricos acima de 5kV/cm ou seja a fase ferroelétrica metaestável do KDP grupo pontual C_{2v}^{19} possui valores para os coeficientes d_{13} e d_{23} diferentes dos valores para a fase ferroelétrica com o grupo pontual C_{2v}^{19} .

Na figura 5.5, as linhas tracejadas representam varreduras $\theta:2\theta$ em torno dos ângulos de Bragg associados às reflexões (800) e (080) dos domínios cristalinos **A** e **B** do cristal em 119 K, submetido a campos elétricos entre 0 kV/cm a 6 kV/cm. As linhas contínuas (vermelha) são resultados de um ajuste das curvas de difração de raios-X usando uma distribuição Gaussiana centrada no ângulo $2\theta_B$ de Bragg para cada reflexão dada por

$$I = \frac{C.lp}{\eta} \frac{F^2}{V^2} e^{-2\left(\frac{2\theta - 2\theta_B}{\eta}\right)^2}, \quad (5.2)$$

onde lp é o fator de Lorentz e polarização, F é o fator de estrutura, η é o FWHM (“Full Width at Half Maximum”), e C é o fator de escala utilizado.

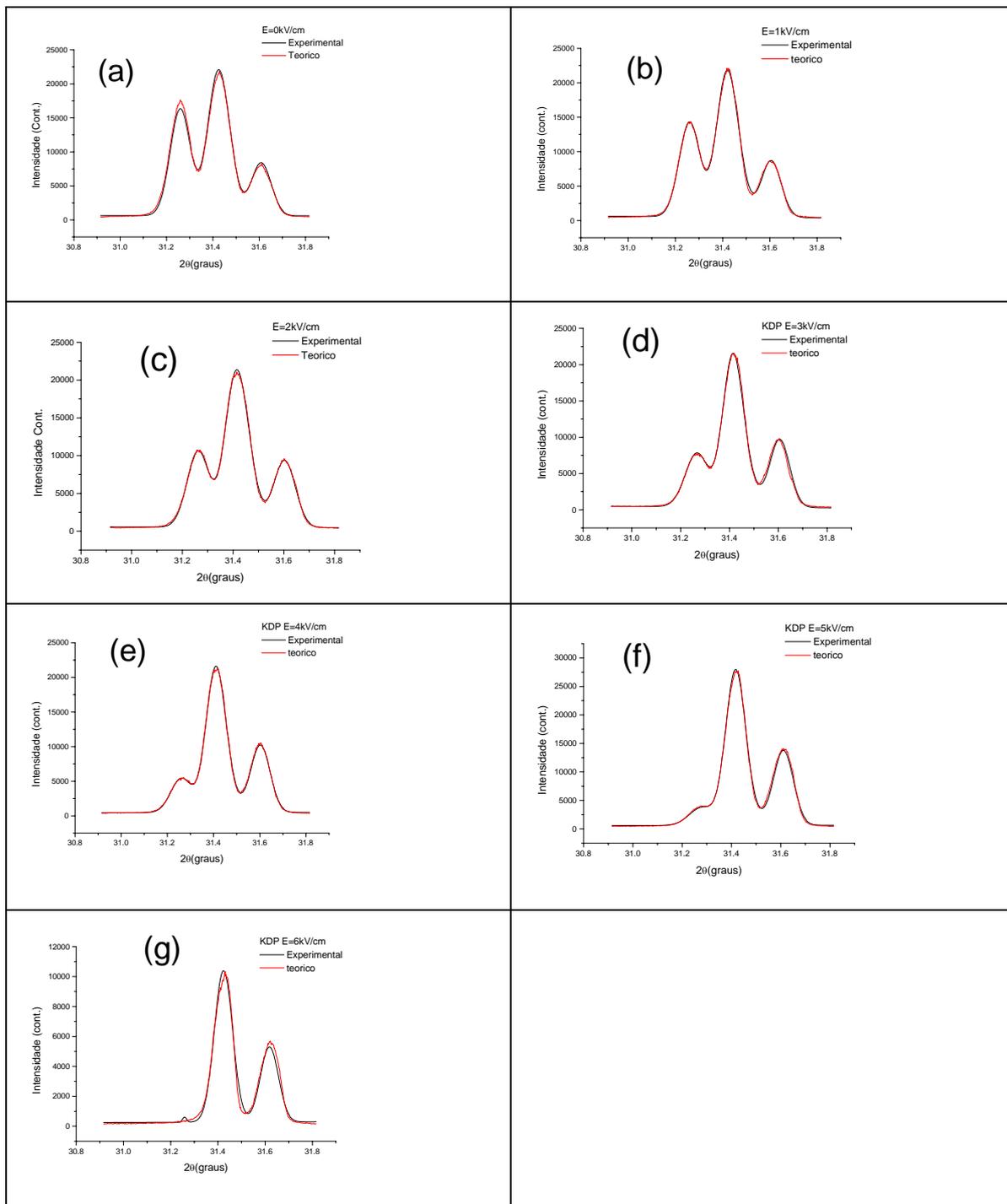


Figura 5.5. As linhas tracejadas são pontos experimentais e as linhas contínuas são resultados de um ajuste de curva para os padrões de difração (varreduras $\theta:2\theta$) para as reflexões (800) e (080), referentes a estrutura ortorrômbica do cristal de KDP a 119K. Cada figura de (a) até (g) apresenta um resultado, onde a amostra encontra-se submetida a um campo elétrico dc na direção [001], com intensidade entre 0kV/cm e 6kV/cm.

Através do processo de refinamento, as coordenadas dos átomos de oxigênio e fósforo, (grupo fosfato), foram calculadas. Estas coordenadas estão mostradas na tabela 1 em função do campo elétrico de aplicado.

Tabela 1. Refinamento de parâmetros atômicos. Variações nas posições atômicas em 10^{-3}Å ao longo do eixo a da estrutura ortorrômbica do cristal de KDP. Estas variações são induzidas por campo aplicado ao longo do eixo c da estrutura

Átomos	Campo Elétrico (kV/cm)					
	1kV/cm	2kV/cm	3kV/cm	4kV/cm	5kV/cm	6kV/cm
P 8 8a	5,2	11,8	16,4	18,9	22,0	31,8
O 16 16b	1,8	5,7	9,1	15,4	23,6	19,9
O 16 16b	4,4	9,6	12,8	18,5	22,3	35,8

O refinamento de mínimos quadrados foi feito com a minimização da seguinte função:

$$R = \frac{\sum (I_{\text{cal}} - I_{\text{exp}})^2}{\sum I_{\text{exp}}}, \quad (5.3)$$

onde I_{cal} e I_{exp} são as intensidades calculadas e experimentais respectivamente. Na tabela 1 são apresentadas as posições que foram ajustadas para os átomos de O, e P ao longo da direção [100] em função do campo elétrico aplicado. O movimento destes átomos nesta direção faz com que as famílias de planos (h00) saiam da condição de difração reduzindo drasticamente as intensidades destas reflexões.

A Figura 5.6 mostra as projeções da célula unitária de KDP abaixo do ponto de Curie, direção [100]. Esta figura mostra as projeções para esta estrutura a 119K, na fase ferroelétrica C_{2v}^{19} (amostra livre da ação de campo elétrico) e na fase ferroelétrica meta estável $C_{2v}^{\neq 19}$ com a amostra submetida a um campo elétrico dc de 6kV/cm ao longo do eixo-c da amostra. As posições atômicas para a estrutura da fase ferroelétrica sem campo elétrico aplicado foram obtidas da referência [8].

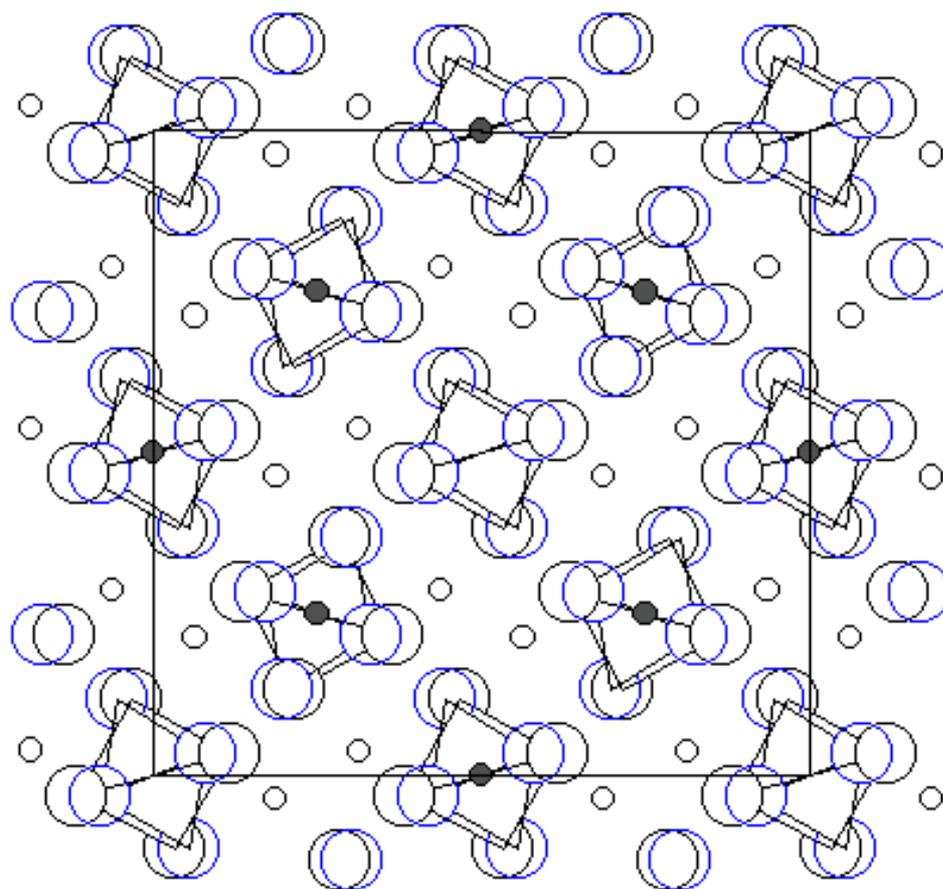


Figure 5.6. Projeções da célula unitária do KDP a 119K, para a estrutura a 0 kV/cm (linha preta) e para a estrutura deformada pelo efeito de um campo elétrico estático de 6 kV/cm (linha azul).

5.2.2 Conclusões:

Uma análise geral dos resultados apresentados nesta seção mostra que: as mudanças nos comportamentos das intensidades integradas referentes ao domínio **A**, a partir de 5kV/cm, associado com o comportamento das tensões referentes a ambos os domínios, estão de acordo com resultados anteriores obtidos através de espectroscopia Raman que indicam que a 119K e sob um campo elétrico de 5kV/cm o KDP sofre uma transição de fase ferroelétrica metaestável onde o grupo fosfato muda de sítio de simetria de C_2 para C_s modificando o grupo espacial de simetria C_{2v}^j de $j=19$ para $j\neq 19$. A quase extinção das intensidades das reflexões referentes ao domínio **A**, indica que os átomos de oxigênio e fósforo que formam o plano de espalhamento para o domínio **A** mudam de sítio de simetria, saindo então, da condição de difração. Isto pode ser explicado através da rotação do grupo fosfato em torno da direção [010] relativa à estrutura ortorrômbica do cristal de KDP. Esta rotação muda o sítio local do grupo fosfato de C_2 na fase C_{2v}^{19} para C_s na fase $C_{2v}^{\neq 19}$.

5.3- Reversibilidade da transição de fase sofrida pelo cristal de KDP sob campo elétrico de a 119K.

5.3.1 Resultados e discussões:

A figura 5.7a mostra as intensidades das reflexões 800 e 080 para os domínios **A** e **B** respectivamente em função do campo elétrico dc. Podemos observar na Figura, primeiramente, pontos que relacionam intensidades das reflexões com valores de campo elétrico de 0 a 10 kV/cm em intervalos de 500 V/cm. Em seguida podemos observar o comportamento das intensidades, quando o valor do campo elétrico é reduzido de 10 kV/cm até 0 kV/cm aumentando em seguida, com o sentido do campo invertido, até -6 kV/cm, sempre em intervalos de 500V/cm. Podemos observar o caráter irreversível da transição de fase ferroelétrica metaestável, pois ao reduzirmos a intensidade do campo elétrico podemos observar que as intensidades se mantêm com as mesmas características que apresentavam após 6 kV/cm (fase ferroelétrica metaestável $C_{2v}^{\neq 19}$) só retornando a fase ferroelétrica C_{2v}^{19} quando a amostra é submetida a campos acima de -6 kV/cm. Ou seja, a amostra é submetida a valores de campos elétricos iguais ou maiores ao valor que induziu

a fase ferroelétrica metaestável mas com o campo no sentido contrário. Na mesma figura podemos observar o comportamento das intensidades integradas para campos elétricos de -6 kV/cm até 7 kV/cm e em 6 kV/cm ocorre novamente a transição de fase $C_{2v}^{19} \rightarrow C_{2v}^{\neq 19}$. A Figura 5.7.b mostra resultados semelhantes aos da Figura 5.7a porém para as reflexões, de mais alta ordem, (1600) e (0160). As análises destas duas figuras são idênticas, o que reforça nossas conclusões a respeito desses resultados.

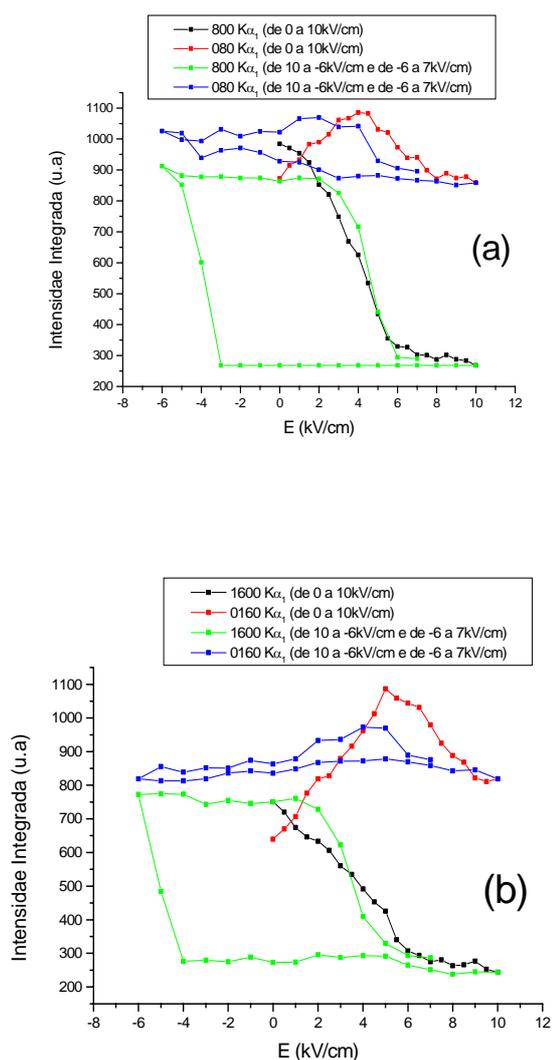


Fig. 5.7 Intensidade integrada, cristal de KDP a 119K, em função do campo elétrico $E//[001]$. (a) Reflexões (800) e (080). (b) Reflexões (16 0 0) e (0 16 0).

A Figura 5.8 mostra tensões na estrutura ortorrômbica do cristal de KDP a 119K em função do campo elétrico. As linhas vermelha e azul representam as tensões $\Delta d/d_0$ para

o domínio **A** onde d é a distância entre planos. Através da linha vermelha, podemos observar o comportamento das tensões com o campo elétrico dc, no intervalo de intensidade entre 0 kV/cm até 10 kV/cm. Enquanto isso, através da linha azul, podemos ver o comportamento da mesma tensão com o campo elétrico num intervalo de 10 kV/cm até -6 kV/cm e em seguida de -6 kV/cm até 7 kV/cm. As linhas, preta no intervalo de intensidade de 0kV/cm até 10kV/cm, e verde, no intervalo de intensidade de 10kV/cm até -6KV/cm, representam Tensões ($\Delta d/d_0$) em função do campo elétrico dc.

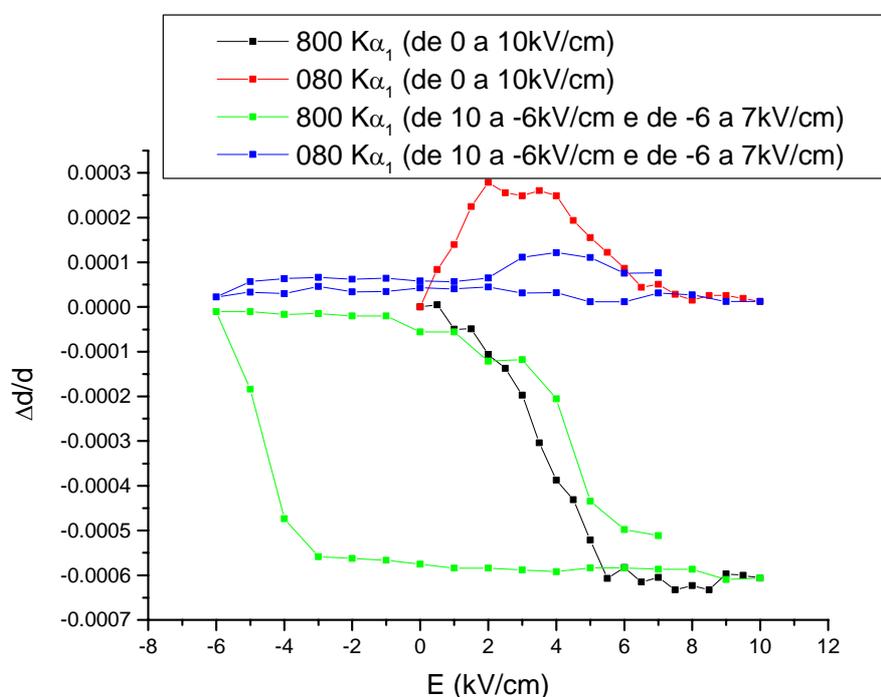


Figura 5.8 Tensões na estrutura ortorrômbica do cristal de KDP a 119K em função do campo elétrico obtidos através das reflexões (800) e (080) referentes aos domínios **A** e **B**.

A Figura 5.9 mostra padrões de difração para as reflexões (800) e (080) do KDP a 119K. Podemos ver lado a lado os padrões de difração para a amostra submetida a um campo elétrico com variações abruptas na sua intensidade de 6 kV/cm para -6 kV/cm e de -6 kV/cm para 6 kV/cm. Estes resultados mostram, que também desta forma esse cristal pode sofrer mudança entre as fases ferroelétrica metaestável e fase ferroelétrica.

Observamos ainda, que o tempo de resposta da estrutura ao campo elétrico é muito pequeno. Este resultado é muito satisfatório do ponto de vista de aplicações tecnológicas, como o discutido na seção 2.2.

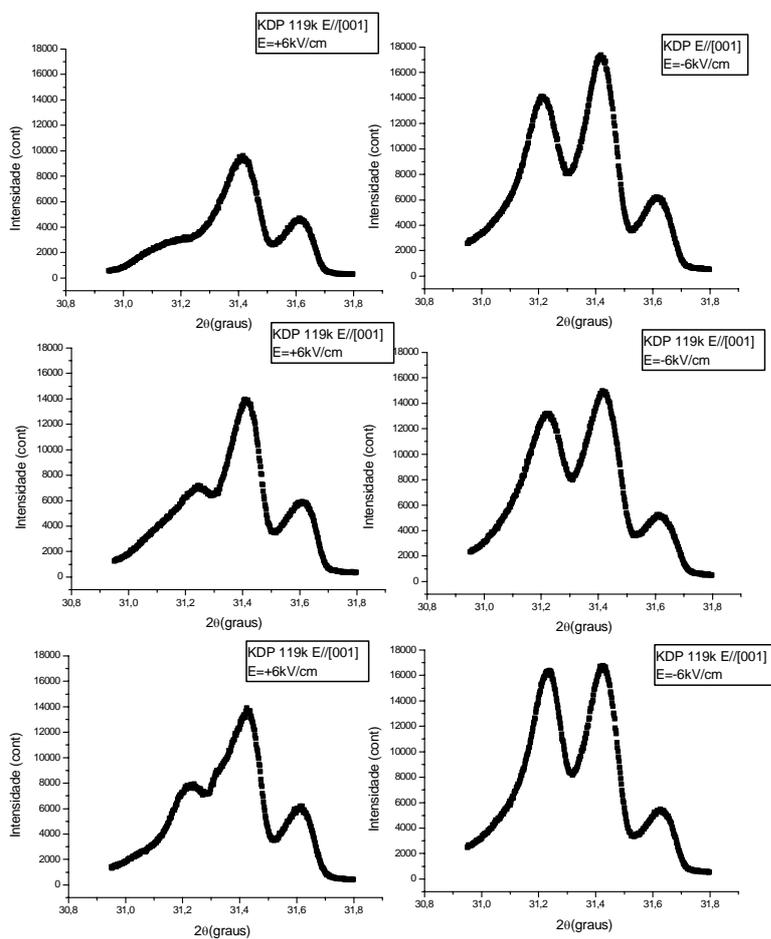


Figura 5.9 Padrões de difração para as reflexões (8 0 0) e (0 8 0) do cristal de KDP a 119K. A esquerda três padrões de difração com a amostra submetida a um campo elétrico de intensidade 6 kV/cm e a direita três padrões de difração com a amostra submetida a um campo elétrico de intensidade -6 kV/cm .

5.3.2 Conclusões:

Uma análise geral dos resultados desta seção mostram que a transição de fase metaestável-ferroelétrica só pode ser revertida com aplicação de um campo elétrico de -6kV/cm . Ou seja com um campo elétrico de mesma intensidade do que induziu a transição porém em sentido contrário. A irreversibilidade pode ser entendida como uma manifestação de forças entre os dipolos elétricos. A redução da intensidade do campo elétrico até 0kV/cm não é suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela interação dipolar. Mesmo invertendo o sentido do campo aplicado até valores próximos de 5kV/cm não acontece a reversão desta transição. Somente quando é aplicado um campo elétrico de -6kV/cm podemos observar novamente a fase ferroelétrica C_{2v} ¹⁹.

5.4- Transição de fase induzida campo elétrico estático à 119K em região limita de uma amostra de cristal de KDP

5.4.1 Resultados e discussões:

Nesta seção apresentamos resultados de um experimento de difração de raios-X em um cristal de KDP, onde a metade da amostra encontra-se submetida a campo elétrico dc, com intensidades entre $\pm 10\text{kV/cm}$, enquanto que a outra metade permanece livre do campo elétrico durante todo o experimento. Para a realização desta experiência uma amostra de KDP foi preparada de acordo como foi descrito na seção 4.3.1. Um sistema de anteparos foi desenvolvido, possibilitando que duas regiões do cristal (sem campo, que chamaremos de região B e com campo elétrico, que chamaremos de região A), fossem submetidas à ação do feixe de raios-X independentemente. Foram obtidos padrões de difração exclusivamente da região A e outros exclusivamente da região B. Para cada intensidade de campo aplicada na região A foi feita uma medida de raios-X na região A e outra na região B.

Podemos observar nas figuras 5.10a e 5.11a que o pico que apresenta maior queda na sua intensidade quando a amostra está submetida ao campo elétrico é o pico de difração próximo de $31,8^\circ$ que, como já foi anteriormente discutido, está relacionado ao espalhamento de famílias de planos atômicos pertencentes ao domínio **B**.

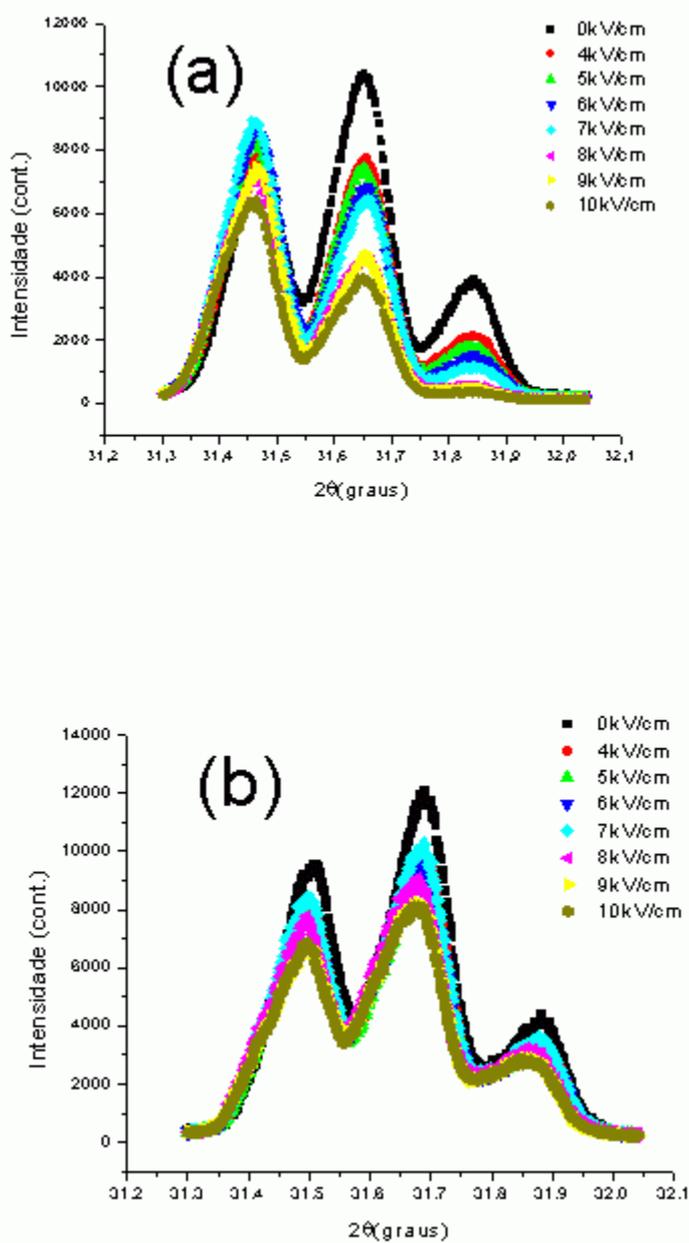


Figura 5.10 Padrões de difração de raios-X para uma amostra do cristal de KDP a 119K. Reflexões (800) e (080) (a) Região submetida a um campo elétrico dc na direção [001]. (b) Região sem campo elétrico da mesma amostra. A tabela de valores de campo é referente a região A da amostra.

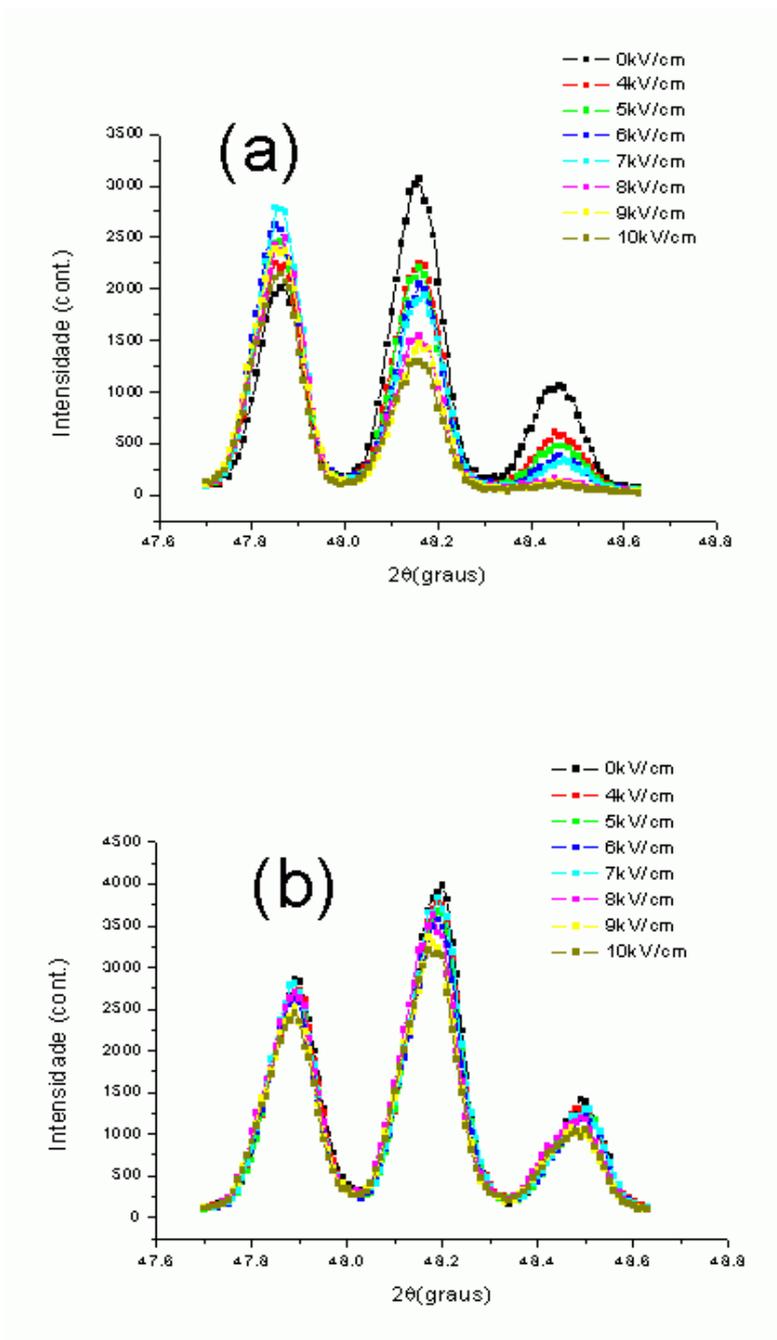


Figura 5.11 Padrões de difração de raios-X para uma amostra do cristal de KDP a 119K. Reflexões (16 0 0) e (0 8 0) (a) Região submetida a um campo elétrico dc na direção [001]. (b) Região sem campo elétrico da mesma amostra. A tabela de valores de campo é referente a região A da amostra.

Não há alterações entre os padrões de difração da Figura 5.10b nem entre os padrões de difração da Figura 5.11b. Não foram observadas mudanças qualitativas nos difratogramas referentes à região sem campo aplicado. Portanto, estes resultados mostram que é possível induzir a transição ferroelétrica metaestável em uma região de uma amostra de KDP sem que esse efeito se propague para uma região não desejada.

Nas figuras de 5.12 a 5.15 podemos verificar que o efeito do campo elétrico na estrutura ortorrômbica do KDP se reproduz na região submetida a campo elétrico da mesma forma que observamos nos resultados discutidos na seção 5.2. Enquanto isso observamos que a região da amostra que não é submetida a campo elétrico mostra-se independente da primeira, mantendo-se com seu padrão de difração estável, com alterações na sua intensidade que podem ser consideradas desprezíveis. Ou seja, podemos concluir que a região B do cristal não é afetada pelas mudanças, nem pela transição de fase induzida pelo campo elétrico na região A. Observamos nestes resultados duas regiões cristalinas em uma mesma amostra, onde podemos ver claramente que a região A apresenta padrões de difração característicos da fase metaestável a 6 kV/cm, enquanto que a região B apresenta padrões de difração característicos da fase ferroelétrica convencional independente da intensidade do campo aplicado em A. Esse estudo pode propiciar o uso da lógica do sistema binário em dispositivos NVFRAM baseado nas fases ferroelétricas estável e metaestáveis que o cristal de KDP exhibe quando submetido a variações de campo elétrico dc em $T < T_c$. Nas Figuras 5.16 e 5.17 vemos resultados de varreduras $\theta:2\theta$ na região de uma amostra do cristal de KDP (metade da amostra, como nas outras medidas desta seção), submetida a campo elétrico dc, com inversões abruptas nos valores das intensidades (entre 10kV/cm e -10kV/cm). Também vemos nas mesmas figuras resultados de varreduras $\theta:2\theta$ efetuadas nas regiões da mesma amostra livre da ação de campo elétrico, (metade restante da mesma amostra). Esses resultados mostram que o efeito do campo elétrico fica restrito a região que está submetida ao campo elétrico, mesmo quando a variação do campo elétrico é feita de maneira abrupta.

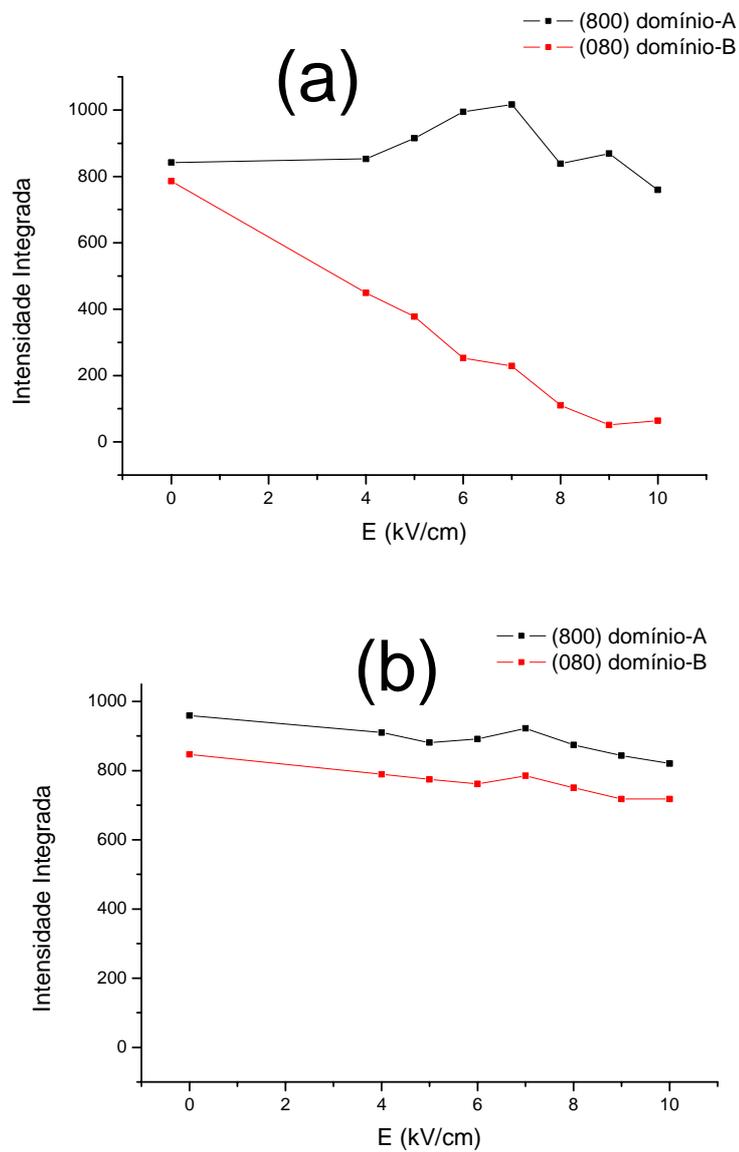


Figura. 5.12. Intensidade integrada das reflexões (800) e (080) do KDP a 119K em função do campo elétrico. (a) Região A da amostra. (b) Região B da mesma amostra.

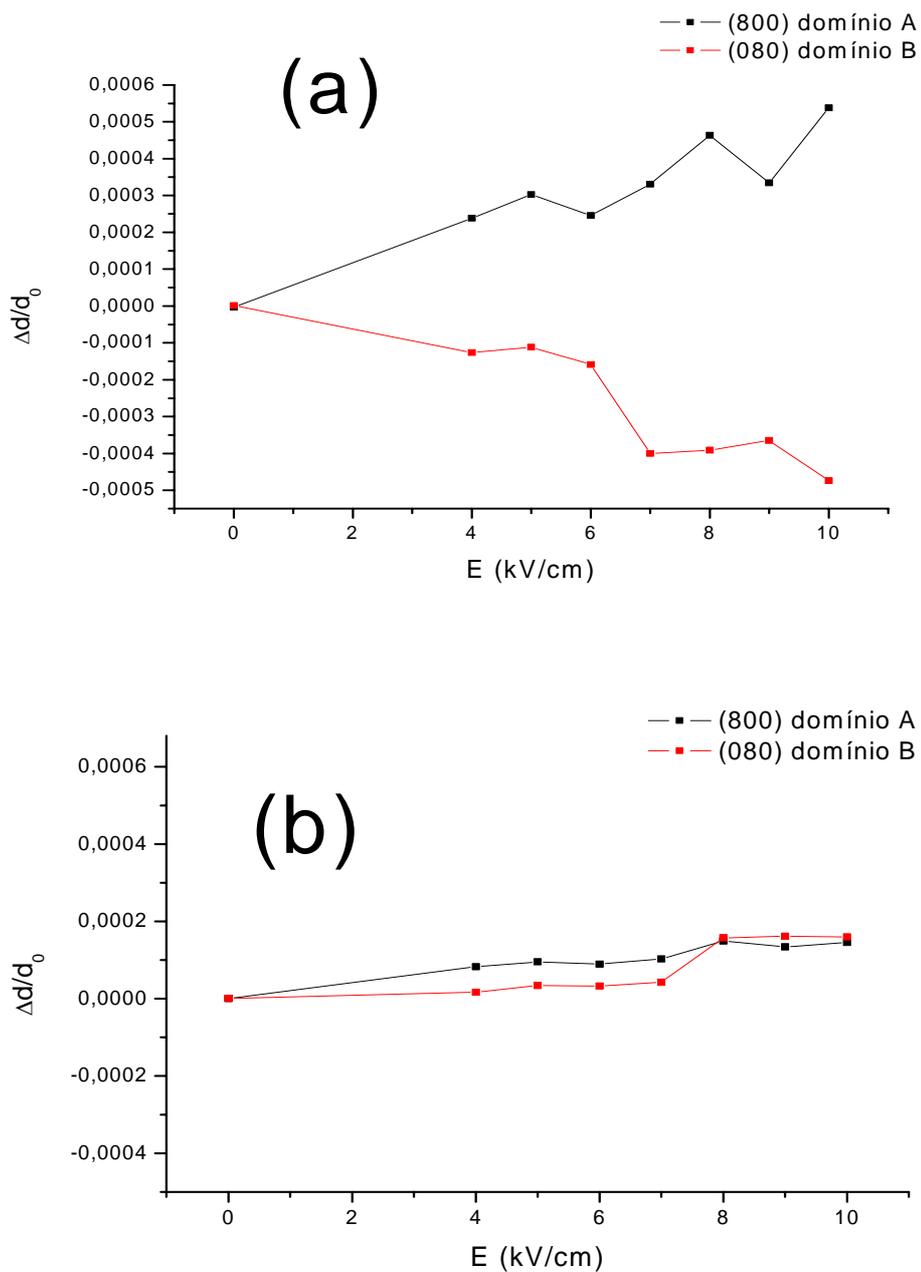


Figura. 5.13 Tensões na estrutura ortorrômbica de uma amostra do cristal de KDP a 119K em função do campo elétrico, obtidas a partir das reflexões (800) e (080). (a) região A da amostra. (b) Região B, da mesma amostra.

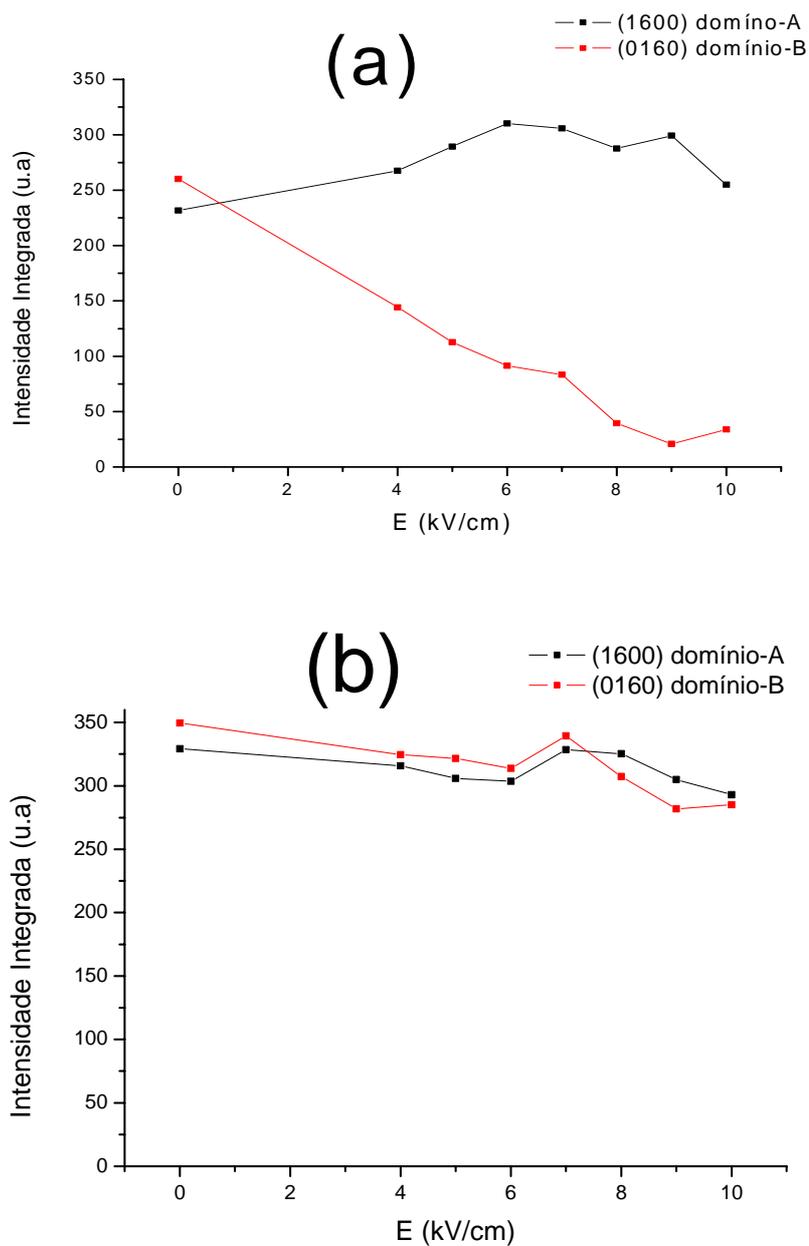


Figura. 5.14. Intensidade integrada das reflexões (16 0 0) e (0 16 0) do KDP a 119K em função do campo elétrico. (a) Região A da amostra. (b) Região B da mesma amostra.

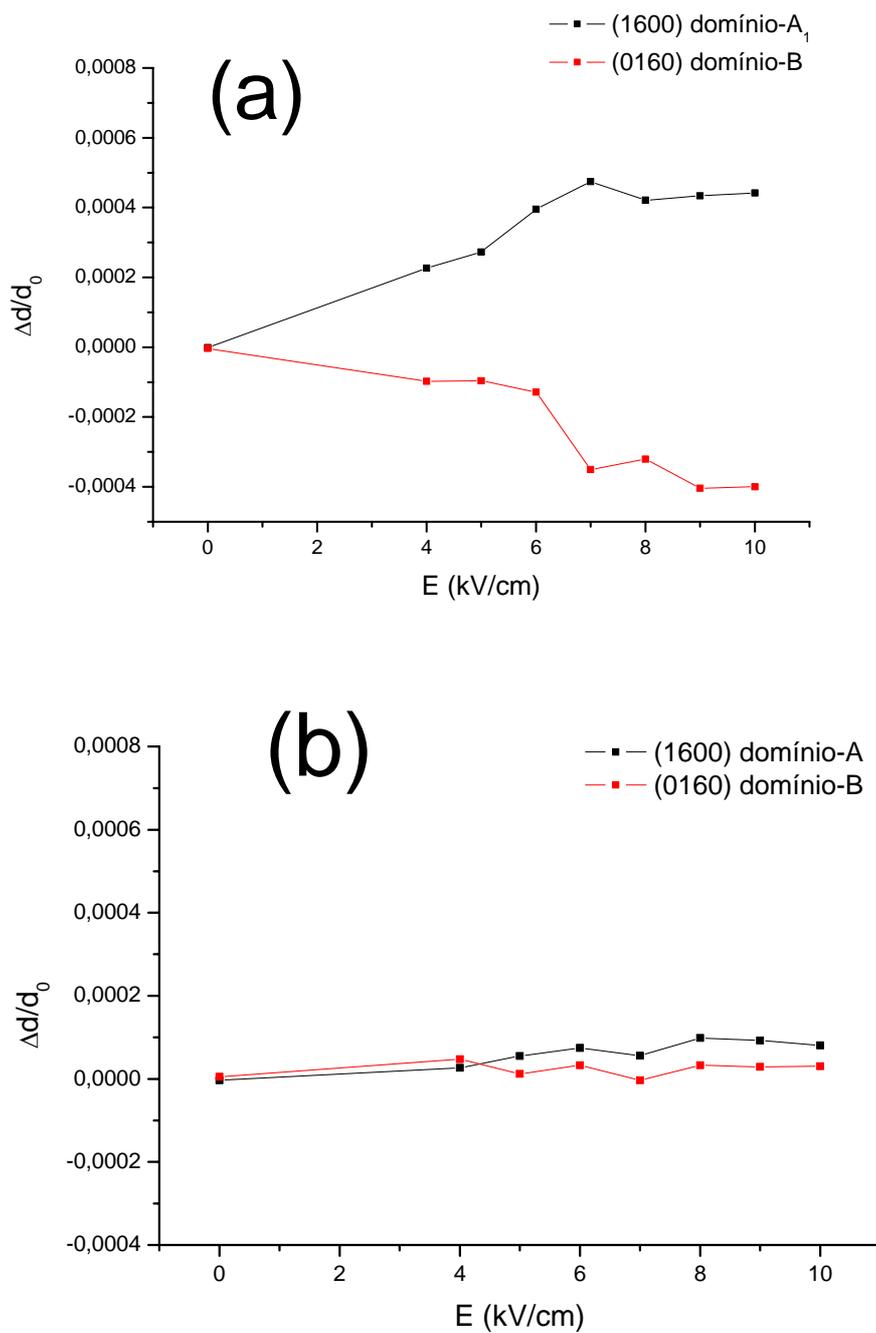


Figura 5.15. Tensões na estrutura ortorrômbica de uma amostra do cristal de KDP a 119K em função do campo elétrico, obtidas a partir das reflexões (61 0 0) e (0 16 0). (a) região A da amostra. (b) Região B, da mesma amostra.

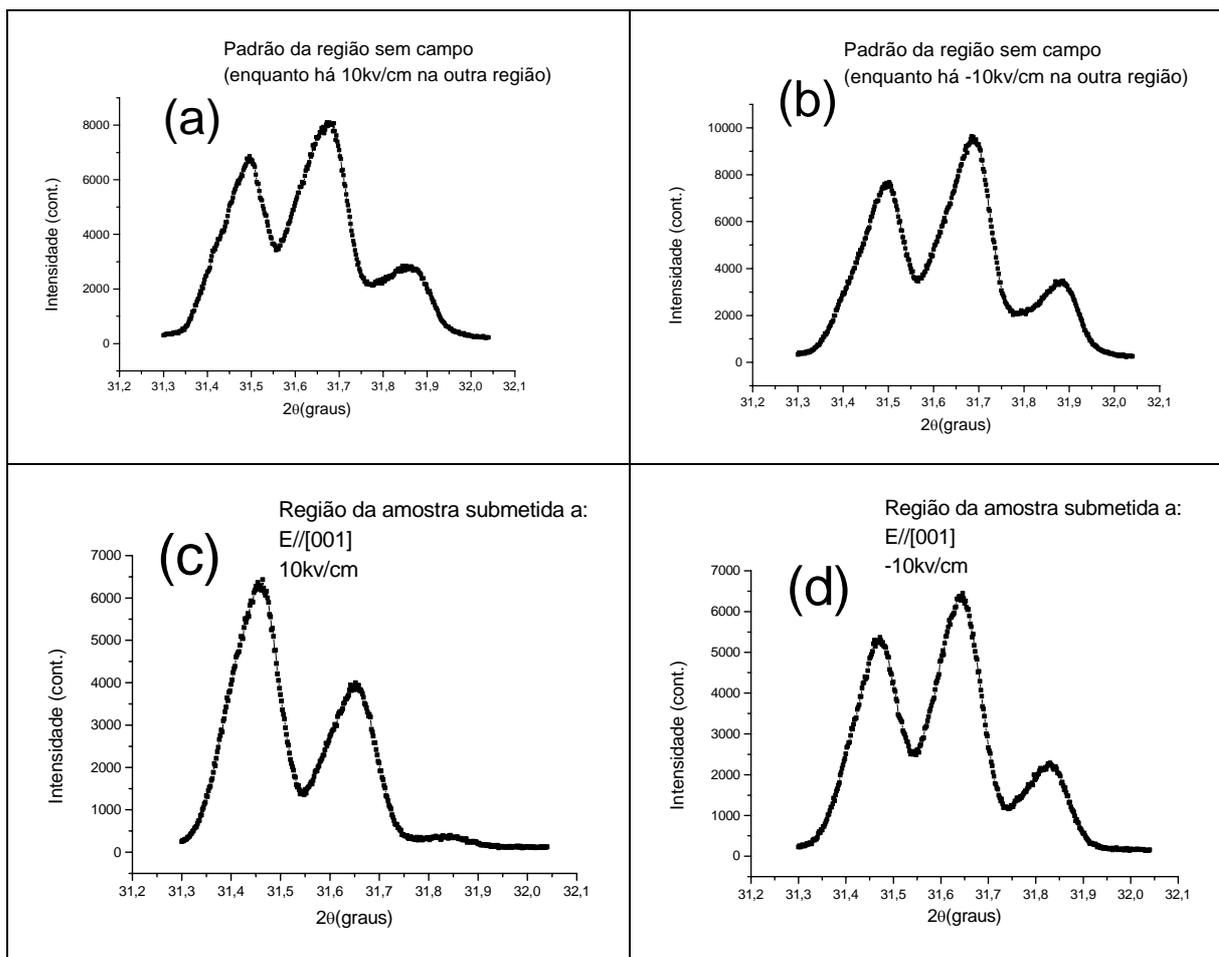


Figura 5.16 Padrões de difração para as reflexões (800) (domínio **A**) e (080) (domínio-**B**) de uma amostra de cristal de KDP a 119 K. (a) Região B da amostra, quando a região A está sob um campo de 10 kV/cm. (b) Região B da amostra quando a região A está sob um campo de -10 kV/cm. (c) Região A da amostra sob um campo de 10 kV/cm. (d) Região A da amostra sob um campo de -10kV/cm.

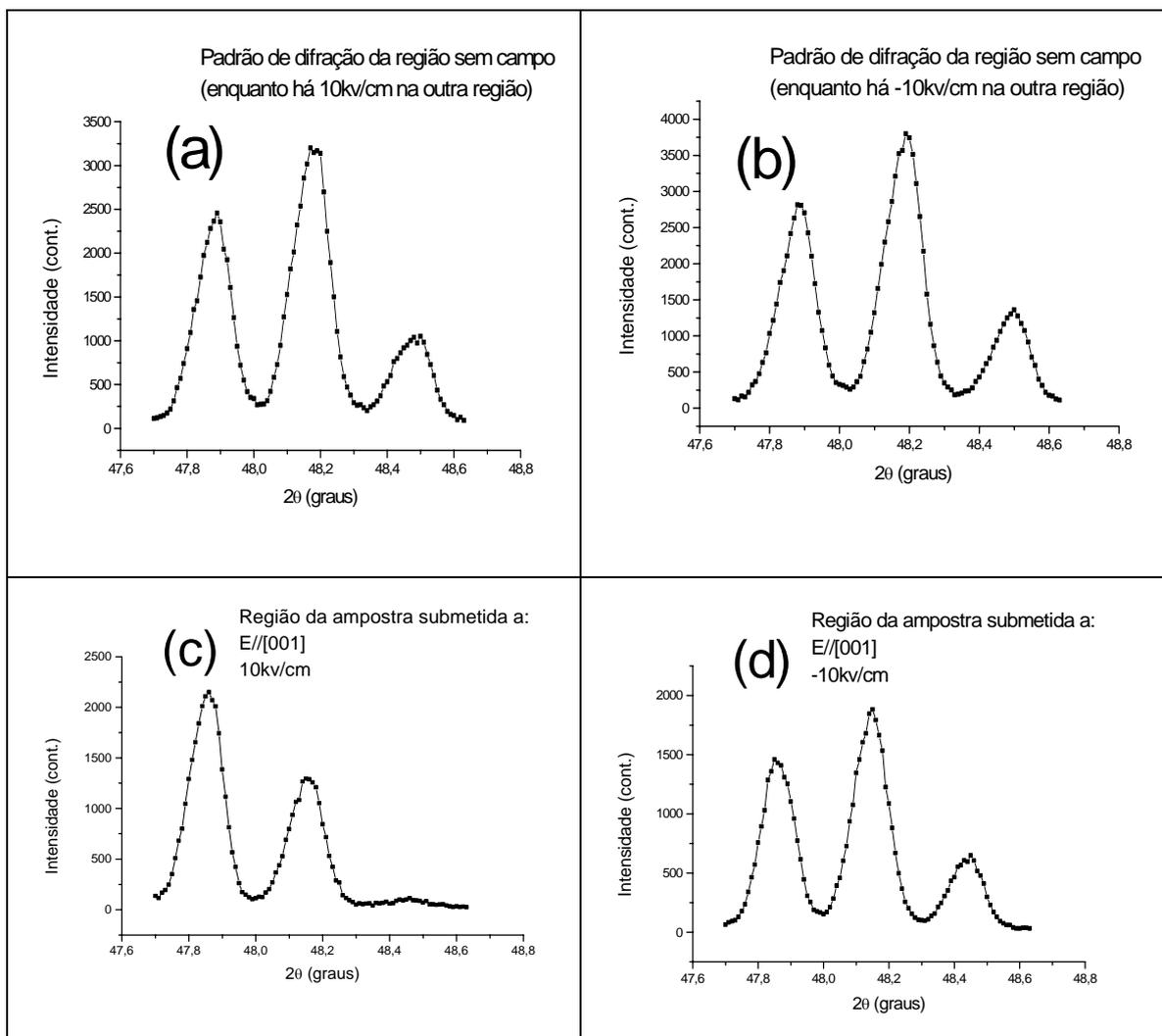


Figura 5.17 Padrões de difração para as reflexões $(16\ 0\ 0)$ (domínio A) e $(0\ 16\ 0)$ (domínio-B) de uma amostra de cristal de KDP a 119 K. (a) Região B da amostra, quando a região A está sob um campo de 10 kV/cm. (b) Região B da amostra quando a região A está sob um campo de -10 kV/cm. (c) Região A da amostra sob um campo de 10 kV/cm. (d) Região A da amostra sob um campo de -10kV/cm.

5.4.2 Conclusões:

Portanto, podemos ter um cristal apresentando fases cristalinas diferentes, fase F.E (fase ferroelétrica) C_{2v}^{19} , e F.E.M. (fase ferroelétrica metaestável) $C_{2v}^{\neq 19}$. Finalmente, podemos afirmar que todas as medidas cujos resultados são apresentados neste capítulo, mostram que há uma possibilidade real de utilização de materiais ferroelétricos em dispositivos de memória. Futuramente cristais ferroelétricos na fase F.E.M deverão ser submetidos a medidas elétricas (medidas de Polarização), com inversões sucessivas do campo elétrico (em alta frequência) por um longo tempo, podendo assim, estas medidas elétricas virem a ser um teste final para que se possa considerar resolvido o problema da fadiga que inviabiliza o uso de materiais ferroelétricos em dispositivos de memória.

REFERÊNCIAS

- [1] S. G. C. Moreira, Tese de Doutorado (Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará) Novembro de 1993.
- [2] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo, J. Mendes-Filho, *Phys. Rev. B*, 54 ,9 , 6027, (1996).
- [3] A. T. Varela, Tese de Doutorado (Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará) Dezembro de 1999.
- [4] A. T. Varela, F. E. A. Melo, N. M. Barbosa Neto, P. T. C. Freire, I. Guedes, J. M. Sasaki and J. Mendes Filho, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 915, (2000).
- [5] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, A. S. Chaves, I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, *Phys. Rev. B*, 59, 5, 3276, (1999).
- [6] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo, J. Mendes-Filho, *Ferroelectrics*, 160, 47, (1994).
- [7] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, J. Mendes-Filho, *Phys. Stat. Sol. (b)* , 180 , 371, (1993).
- [8] G. E. Bacon, R. S. Pease, *Proc. Of Roy. Soc. Ser-A*, 230, 188, (1946).
- [9] J. F Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford Science Pub., (Clarendon Press, Oxford, 1957-reimpressão de (1995).
- [10] A. S. Bhalla, D. N. Bose, E. W. White, and L. E. Cross, *Phys. Stat. Sol. (a)* 7, 335 (1971).
- [11] Gerhard R. Barsch, *Acta Cryst. A*, 32, 575, (1976).

CAPÍTULO 6

DIFRAÇÃO MÚLTIPLA DE RAIOS-X NO CRISTAL DE KDP.

6.1 Introdução

Este capítulo apresenta resultados de experimentos onde a técnica de difração múltipla de raios-X é utilizada para o estudo do cristal de KDP. Esta técnica surgiu por volta de 1920. Em 1937 Renninger [1] observou um aumento na intensidade da reflexão (222) de um cristal de diamante para vários casos de difração múltipla. Após algumas décadas onde sua eficiência e versatilidade foram postas a prova através de inúmeros trabalhos experimentais, podemos dizer que nos dias de hoje a técnica de difração múltipla de raios-X está bem consolidada. Este capítulo mostra resultados de experimentos onde alguns recursos dessa técnica foram empregados no estudo do cristal de KDP: determinação de coeficientes piezoelétricos de cristais [2,3,4,5] estudo de perfeição cristalina de superfícies [6,7,8,9] e determinação precisa de parâmetros de rede de monocristais [10,11]. No capítulo 2, a seção 2.4 apresenta um resumo da teoria de difração múltipla, fundamental para a compreensão das análises dos resultados que são apresentados neste capítulo.

Na seção 6.2 é apresentada a determinação de parâmetros de rede do KDP com precisão bem maior que a encontrada na literatura. A seção 6.3 mostra o estudo de imperfeições na superfície de um cristal de KDP provocados pelo corte feito no processo de preparação das amostras. A seção 6.4 mostra resultados através dos quais foi obtido o coeficiente piezoelétrico d_{36} do cristal de KDP a temperatura ambiente. Os resultados mostrados neste capítulo representam contribuições, tanto para a teoria de difração múltipla como para o conhecimento a respeito do cristal de KDP.

6.2 - Determinação dos parâmetros de rede do cristal de KDP por Difração Múltipla

Nesta seção são mostrados resultados de medidas de difração múltipla de raios-X através dos quais foram obtidos os parâmetros de rede do KDP monocristalino com maior

precisão que os resultados encontrados na literatura. A tabela 6.I apresenta valores dos parâmetros de rede do cristal de KDP na temperatura ambiente, obtidos por três autores através de três técnicas diferentes. Os autores e suas respectivas técnicas usadas para obter os valores estão listados nessa tabela:

- i) West, 1930, através da técnica de difração de raios-X (método de difração de pó), determinou pela primeira vez as dimensões da célula unitária do cristal de KDP com precisão de 10^{-1}Å .
- ii) Ubbelohde e Woodward, 1945, determinou as dimensões da célula unitária do KDP, por difração de Raios-X, usando o método de Laue, com precisão de 10^{-2}Å .
- iii) Nelmes, 1988 determinou as dimensões da célula unitária do cristal de KDP com precisão de 10^{-3}Å através da técnica de difração de neutrons.

Tabela 6.1 Valores obtidos para os parâmetros de rede do cristal de KDP na temperatura ambiente e suas referencias

Reference	a(Å)	c(Å)
West 1930 [12]	7,43	6,97
Ubbelohde & Woodward [13]	7,434	6,945
Nelmes 1988 [14]	7,452	6,974

O grande interesse em estudar este material é devido às suas propriedades físicas que oferecem muitas aplicações tecnológicas. A determinação dos parâmetros de rede do cristal de KDP com precisão de 10^{-5} possibilita, por exemplo, a utilização deste material como amostra padrão, por ser estável a temperatura ambiente. Outra aplicação favorecida com a determinação dos parâmetros de rede do KDP com alta precisão é a utilização do mesmo como monocromador. Atualmente se encontra em estudos, no LNLS (Campinas-SP), o uso deste material como monocromador onde suas propriedades piezoelétricas podem ser usadas para ajustar com boa precisão a energia do feixe monocromatizado. Isso

evitaria o processo de movimentação mecânica do monocromador. Os resultados desta seção servem também para confirmar a alta eficiência do uso do método de XRMD, na determinação de parâmetros de rede de cristais.

De acordo com a seção 2.4, que mostra um resumo da teoria de difração múltipla. A equação que relaciona a posição angular de um pico de difração múltipla com as reflexões secundárias e primárias é definida por:

$$\cos\beta = \frac{1}{2} \frac{H^2 - \vec{H}_s \cdot \vec{H}_p}{\sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{H_p^2}{4}} \sqrt{H^2 - H_{s//}^2}}, \quad (6.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e os vetores \vec{H}_p e \vec{H}_s são os vetores da rede recíproca para as reflexões primária e secundária, respectivamente. O vetor $\vec{H}_{s//}$ é a componente do vetor \vec{H}_s na direção do vetor \vec{H}_p . O cosseno do ângulo β na equação (6.1) tem dependência do comprimento de onda, das constantes da rede e dos índices de Miller das reflexões primária e secundária. Para uma radiação com comprimento de onda bem determinado, as constantes da rede podem ser determinadas pelas posições dos picos para um caso específico de n-feixes. Para o cristal de KDP, nós necessitamos adaptar o procedimento usado na referencia [10], para a simetria tetragonal. É necessário primeiramente encontrar uma relação matemática entre as constantes de rede b e c em função do ângulo β para um caso específico de n-feixes, na equação (6.1). Neste caso, na simetria tetragonal, os vetores primário e secundário podem ser escritos em função dos eixos recíprocos a^* , b^* e c^* da seguinte forma:

$$\vec{H}_p = \frac{h_0 bc}{V} \vec{a}^* + \frac{k_0 ac}{V} \vec{b}^* + \frac{l_0 ab}{V} \vec{c}^* \quad \text{e}$$

$$\vec{H}_s = \frac{hbc}{V} \vec{a}^* + \frac{kac}{V} \vec{b}^* + \frac{lab}{V} \vec{c}^*,$$

onde V é o volume da célula unitária. Assim, a equação (6.1) pode ser reescrita como:

(6.2)

$$\cos\beta = \frac{\{c^2[h^2 - hh_0 + k(k - k_0)] + a^2l(1 - l_0)\}\lambda \sec\theta}{4a^2c^2 \sqrt{\frac{c^2(h_0k - hk_0) + a^2[(h_0^2 + k_0^2)]^2 - 2(hh_0 + kk_0)ll_0 + (h^2 + k^2)l_0^2}{a^2c^2(h_0^2 + k_0^2) + a^2l_0^2}}}. \quad (6.2)$$

Diferenciando a equação (6.2) com relação a a, c e β encontramos a seguinte equação:

$$\Delta\beta \cdot \tan\beta = \frac{\frac{\partial(\cos\beta)}{\partial a} \Delta a}{\cos\beta} + \frac{\frac{\partial(\cos\beta)}{\partial c} \Delta c}{\cos\beta} + \frac{\frac{\partial(\cos\beta)}{\partial \theta} \Delta \theta}{\cos\beta}, \quad (6.3)$$

onde θ é considerado o mesmo para todos os picos de difração múltipla de uma reflexão primária dada. As relações $\Delta c/c$ e $\Delta a/a$ são afetadas pela presença da reflexão secundária através do ângulo β . Como nós podemos ver na equação 6.3, picos de difração múltipla que têm os ângulos β pequenos são conseqüentemente mais apropriados para a medida precisa de constantes da rede de cristais com simetria tetragonal.

As Figuras 6.1(a) e (b) mostram as curvas de rocking para as reflexões (260) e (080), tendo 33,6" e 5,7" de FWHM (largura meia altura do pico) respectivamente. Estes valores mostram que o cristal utilizado tem uma ótima qualidade cristalina.

Uma medida de varredura Renninger com a reflexão primária 260 foi obtida e dentro desse intervalo angular em ϕ foram escolhidas reflexões que satisfazem condições exigidas para obtenção das dimensões da célula do KDP (ângulo β pequeno e intensidade razoavelmente forte). Uma região desta varredura Renninger em torno do espelho de simetria em $\phi = 90^\circ$, com um intervalo de 100° é mostrado na Figura 6.2.

Após a indexação desta varredura Renninger, foram selecionadas algumas reflexões secundárias cujos ângulos ϕ foram determinados por ajustes com funções gaussianas nos picos de entrada e saída na esfera de Ewald referentes a cada reflexão. Através dos índices de Miller destas reflexões, das posições angulares das mesmas e da equação (6.3) obtivemos os parâmetros de rede b e c para o KDP.

A tabela 6.II mostra quatro casos de n-feixes de raios-X. Na primeira linha temos o valor do parâmetro de rede b obtido através das reflexões (840), (800), (220), (620), (660), (040) que é um caso de oito-feixes. O ângulo β para essas reflexões tem valor 5.124075° que pode ser considerado um ângulo bem pequeno. Este caso de oito-feixes tem todas as

suas reflexões do tipo (hk0) conseqüentemente, a expressão 6.2 para este caso não tem a dependência do parâmetro c.

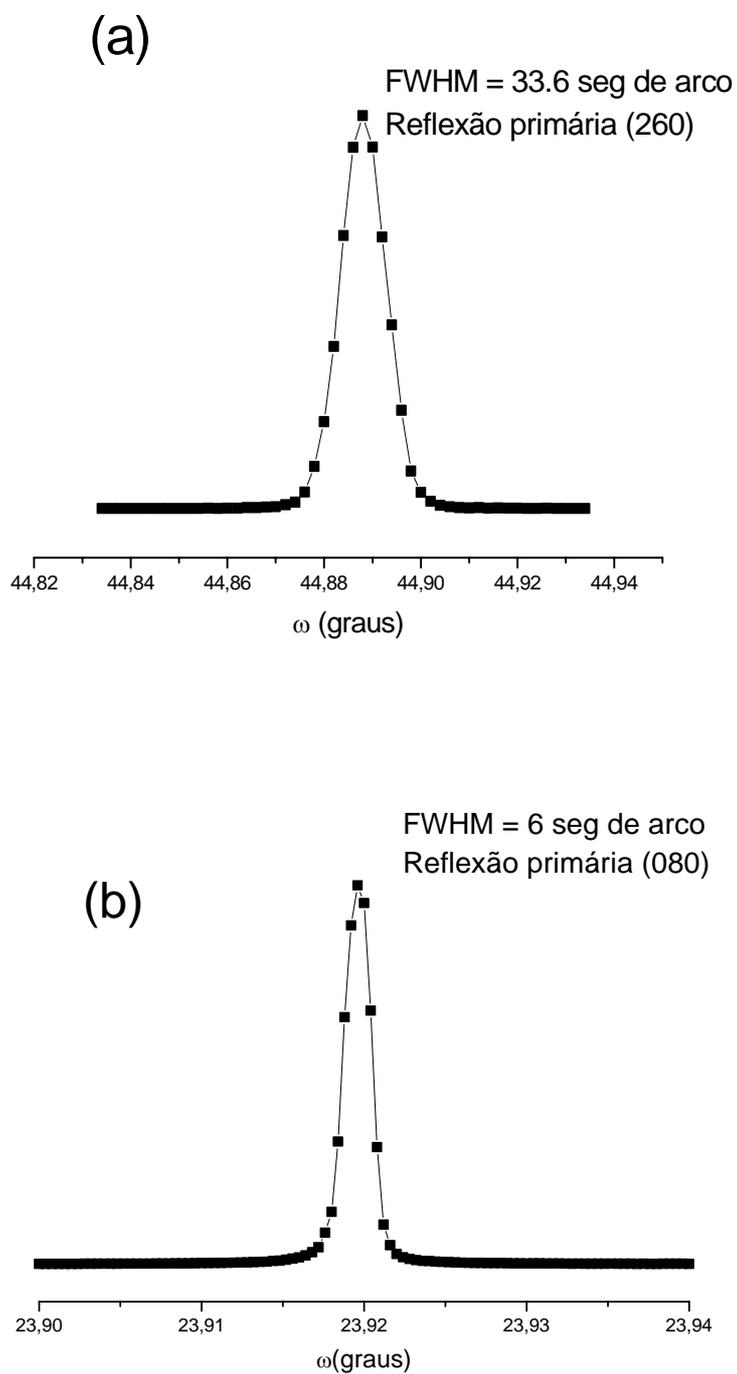


Figura 6.1. Medidas de curvas de Roking realizadas na estação de trabalho XRD1 do LNLS, Campinas-SP .
(a) Reflexão primária (260) (b) Reflexão primária (080)

Substituindo os índices de Miller (260) (reflexão primária) e (040) (secundária) na expressão 6.2, obtivemos:

$$\cos\beta = \frac{\sqrt{10}\sqrt{\frac{1}{b^2}}}{\sqrt{-\frac{10}{b^2} + \frac{1}{\lambda^2}}} \quad (6.4)$$

Com o valor do ângulo β sendo substituído em 6.4, obtivemos o valor do parâmetro b .

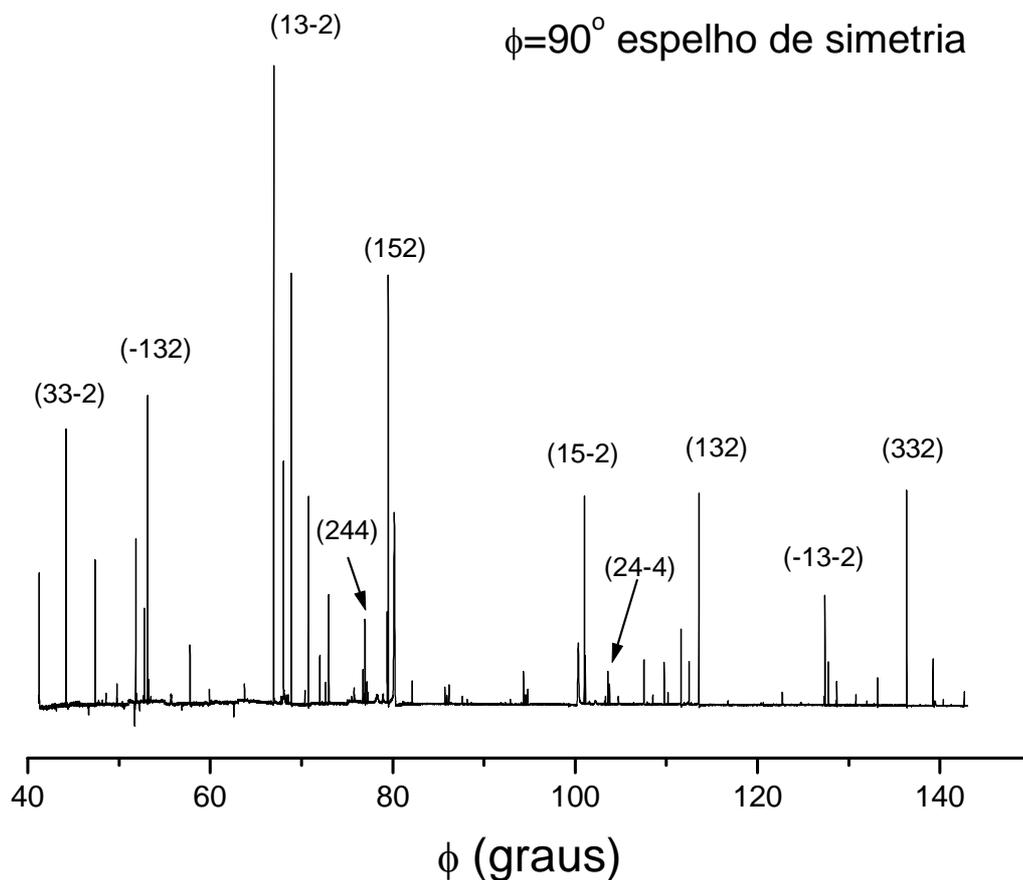


Figura 6.2. Varredura Renninger em torno do espelho de simetria de 90° , referente a reflexão primária (260) da estrutura tetragonal do cristal de KDP a temperatura ambiente.

Em seguida este resultado, para o parâmetro a , foi levado à equação (6.2) juntamente aos índices de Miller associados ao caso de três-feixes (000), (260), (536), resultando na seguinte equação:

$$\cos\beta = \frac{6\left(\frac{1}{a^2} + \frac{6}{c^2}\right)}{\sqrt{\frac{72}{5a^2} + \frac{36}{c^2}} \sqrt{-\frac{40}{a^2} + \frac{4}{\lambda^2}}} \quad (6.5)$$

Substituindo o valor do ângulo β , na equação 6.4, obtivemos o resultado para o parâmetro c que está mostrado na segunda linha de resultados da tabela 6.II. Os valores $\Delta a/a$ e $\Delta c/c$ são respectivamente 1.10^{-6} e 9.10^{-7} . O terceiro caso selecionado para nossos cálculos foi um caso de três feixes (000) (260) (460). Substituindo estes índices (das reflexões primária e secundária) na equação 6.2, obtivemos a equação

$$\cos\beta = \frac{4\sqrt{\frac{1}{a^2}}}{3\sqrt{0,146246 - \frac{4}{a^2}}} \quad (6.6)$$

Com o valor do ângulo $\beta = 48,39398^{\circ}$ substituído na equação (6.6) encontramos o resultado apresentado na terceira linha tabela 6.II. Estes resultados podem ser comparados para mostrar a importância do ângulo β ser pequeno para se obter com precisão os parâmetros de rede. Neste caso foi obtido apenas o parâmetro a , novamente por se tratar de um caso onde todas as reflexões, primária e secundária são do tipo (hk0). Neste ultimo caso, $\Delta a/a$ foi obtido, com erro na quinta casa decimal. Isto confirma, conseqüentemente, a dependência de $\Delta a/a$ com β , predita na referência [10], na equação 6.3 considerando que $\Delta\theta=0$:

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan\beta\Delta\beta, \quad (6.7)$$

Finalmente, a última linha da tabela 6.II, mostra os valores dos parâmetros de rede a e c calculados através de um sistema de equações lineares (6.8) e (6.9). compostas pela equação (6.2), tendo a e c como incógnitas.

$$\cos\beta = \frac{-\left(-\frac{6}{a^2} + \frac{4}{c^2}\right)^2}{\left(\frac{18}{5a^2} + \frac{4}{c^2}\right)\left(-\frac{40}{a^2} + \frac{4}{\lambda^2}\right)} \quad (6.8)$$

$$\cos\beta = \frac{\left(-\frac{8}{a^2} + \frac{16}{c^2}\right)^2}{\left(\frac{2}{5a^2} + \frac{16}{c^2}\right)\left(-\frac{40}{a^2} + \frac{4}{\lambda^2}\right)} \quad (6.9)$$

Para esse sistema, foi necessário a utilização de dois casos de n -feixes com seus respectivos ângulos β . Os casos que utilizamos nesse sistema foram ambos de três feixes: (000), (260), (332) e (000), (260), (244). Verificamos que os erros de a e c estão na quinta casa decimal justificado pelos valores altos de β para as medidas de ambos os parâmetros de rede a e c .

Uma análise geral dos resultados listados na tabela 6.II, mostra que os ângulos β com valores pequenos são os melhores para serem utilizados para calcular os parâmetros de rede de um cristal num experimento de Difração Múltipla. A sensibilidade na determinação do parâmetro de rede de um cristal para diferentes reflexões secundárias de uma varredura Renninger pode ser explicada pelo fato de que os nós da rede recíproca cruzam de formas diferentes a esfera de Ewald.

Para o cálculo dos parâmetros $\Delta c/c$ e $\Delta a/a$ foi considerado $\phi=0,0008^0$ como mínimo passo usado na determinação do ângulo ϕ . Para resolver a equação 6.2 em cada caso cujos resultados estão mostrados na tabela 6.II, foi usado o programa matemática. Em alguns casos foi necessária a solução de um sistema de equações que foi resolvido utilizando o mesmo programa.

Tabela 6.2 Valores para os parâmetros de rede do cristal de KDP a temperatura ambiente. Resultados deste trabalho obtidos através da técnica de difração múltipla de raios-X para a reflexão primária (260).

Reflexões Secundárias	$\beta(\text{graus})\pm 0.0008$	a (Å) ($\Delta a/a$)	c (Å) ($\Delta c/c$)
040, 840, 800, $2\bar{2}0$, $6\bar{2}0$, 660,	5,1240	$7,410955 \pm (1 \times 10^{-6})$	----
536	5,2182	$7,410955 \pm (1 \times 10^{-6})$	$6,93449 \pm (9 \times 10^{-7})$
460, 600	48,3939	$7,41095 \pm (5 \times 10^{-6})$	---
$33\bar{2}/244$	94,51384 / 68,027425	$7,41547 \pm (1 \times 10^{-5})$	$6,93731 \pm (1 \times 10^{-5})$

6.3 Utilização de BSD (“Bragg Surface Diffraction”) para o estudo de superfícies de Monocristais de KDP.

“Bragg Surface Diffraction” (BSD) são casos de extrema assimetria na difração múltipla, sendo de grande interesse, por apresentarem feixes secundários difratados paralelos aos planos primários. Estes feixes são chamados de feixes de superfícies porque carregam informações sobre o estado de defeitos na superfície da amostra [8] (veja seção 2.4 para maiores detalhes).

A Figura 6.3 mostra diversos picos secundários da (varreduras Renninger) para o caso de três feixes (000) (260) (33-2) em função da polarização do feixe primário. Para apolarização do feixe relacionada ao ângulo $\chi=0^\circ$, a reflexão primária não espalha radiação e podemos ver um pico de difração formado pela energia espalhada apenas pela reflexão secundária. Por outro lado, quando temos o ângulo $\chi=32^\circ$, podemos ver claramente a interação entre as reflexões primária e secundária nesta figura. Podemos observar que a interação entre os dois feixes causa uma assimetria no pico de difração múltipla.

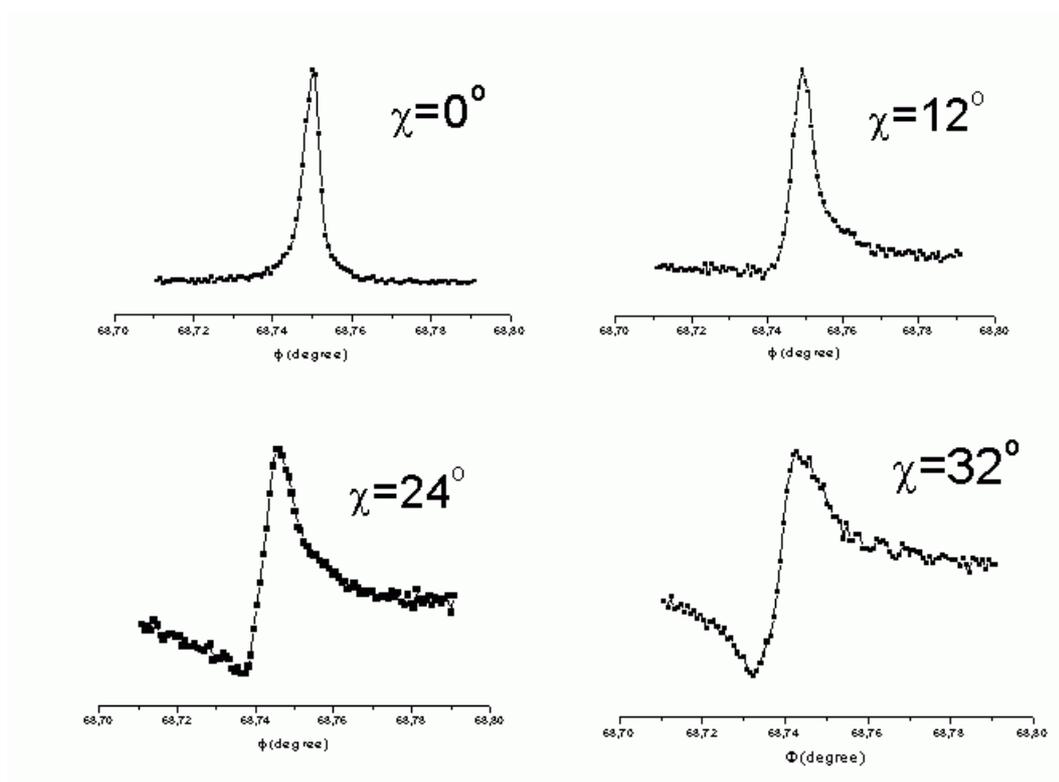


Figura 6.3. Pico de difração múltipla (000) (260) (33-2) (caso de três feixes) para diferentes polarizações (ângulo χ)

Apresentaremos agora resultados de um experimento de n-feixes, onde a superfície do cristal de KDP é analisada através de reflexões do tipo BSD. Serão analisados os defeitos que podem surgir nas superfícies de cristais, quando os mesmos são cortados no processo de preparação das amostras. Um tratamento alternativo (que podemos chamar de um ataque químico) utilizando água para remover os defeitos gerados na superfície é

analisado. O tratamento de superfícies de cristais através de ataque químico é uma técnica muito conhecida.

Na Figura 6.4(a) temos uma varredura Renninger em torno da reflexão (000) (260) (11-2) para uma amostra de KDP que havia sido cortada e não polida (sem tratamento químico). Podemos observar um aumento muito forte da largura do pico secundário, levando quase a perda total da assimetria do pico de difração múltipla. Através de uma varredura do tipo curva de Rocking, não seria possível observar os efeitos causados pelos defeitos existentes na superfície uma vez que o alargamento no pico é proveniente do feixe secundário e não do primário. Através do resultado mostrado na Figura 6.4(b) podemos observar que o tratamento da superfície do cristal de KDP com água funciona muito bem uma vez que a assimetria do pico foi totalmente recuperada, mostrando que os defeitos existentes anteriormente a essa medida foram retirados totalmente.

As Figuras 6.5 (a) e (b) mostram mapeamentos do pico de difração múltipla (000) (260) (11-2) através de varreduras $\omega:\phi$, antes e após o tratamento da superfície respectivamente. Podemos ver, claramente, a redução da largura meia altura da reflexão secundária após o tratamento, no entanto a primária não sofreu alteração significativa.

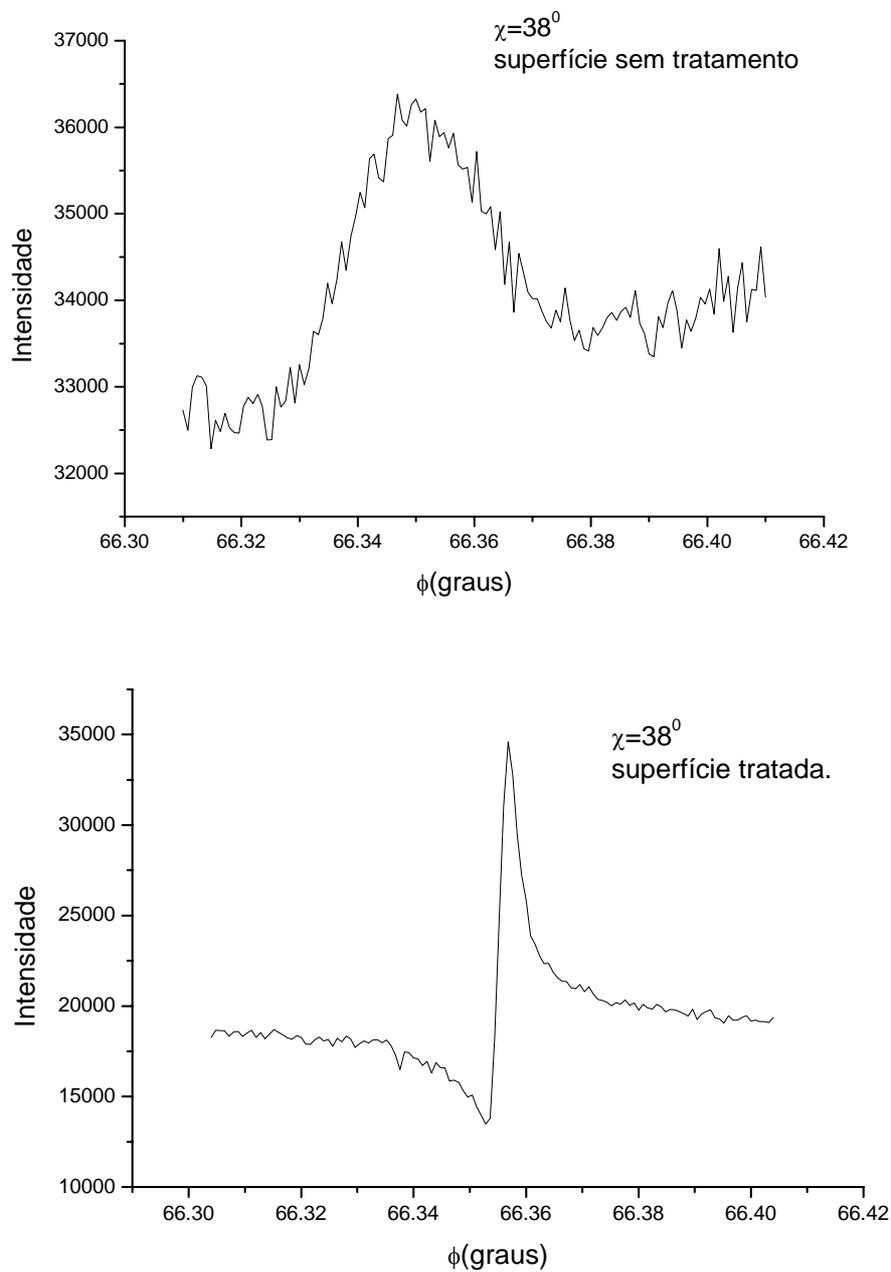


Figura 6.4. Pico de difração múltipla do tipo BSD, caso de três feixes, (000) (260) (11-2) no cristal de KDP a temperatura ambiente (a) antes da superfície ser tratada. (b) após o tratamento da superfície.

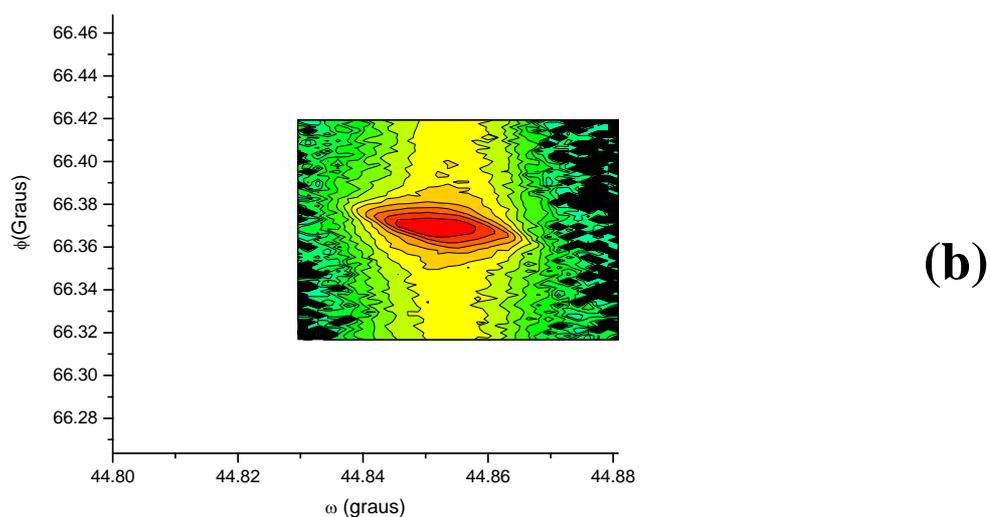
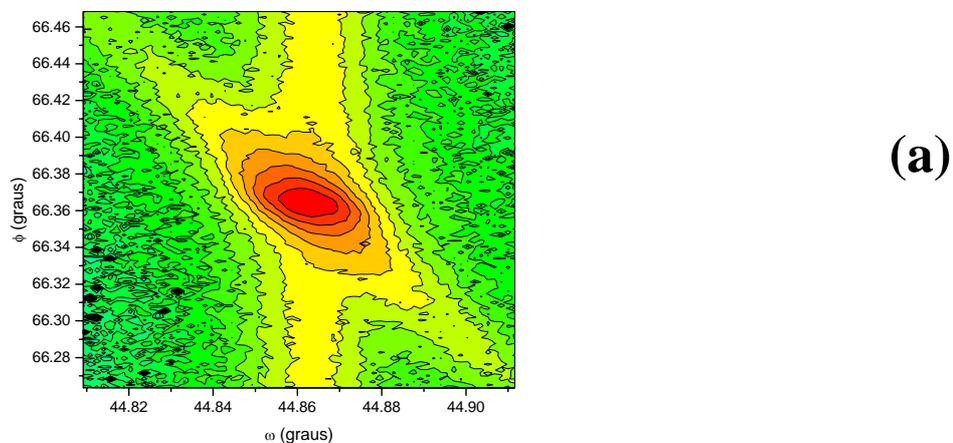


Figura 6.5. Varredura $\omega:\phi$ para um caso de um pico de difração BSD de três feixes (000) (260) (11-2) no cristal de KDP a temperatura ambiente (a) antes da superfície ser tratada, (b) após o tratamento da superfície.

6.4 Determinação de Coeficientes Piezelétricos de Cristais de KDP.

Piezeletricidade é um fenômeno há muito observado em cristais, cujas propriedades são descritas pelo tensor piezelétrico. Obter os valores de cada elemento desse tensor é de extrema importância para as inúmeras aplicações tecnológicas. Em difração de raios-X,

medidas dos deslocamentos angulares de várias reflexões em função de um campo elétrico aplicado fornecem valores experimentais para os elementos do tensor piezelétrico. Existe uma grande dificuldade prática neste tipo de experimento. Para medir a deformação de um dado plano e determinar o coeficiente piezoelétrico nessa direção é necessário que cortemos diversos cristais em diferentes direções. Uma solução pode ser utilizar a difração múltipla, onde as direções dos feixes incidente e difratado são mantidas fixas durante o experimento, enquanto que a rotação azimutal excita as outras reflexões do cristal a serem medidas em função do campo [3]

Nesta seção será mostrado o resultado obtido para o coeficiente d_{36} do cristal de KDP a temperatura ambiente. O campo elétrico foi aplicado na direção [001] do cristal de KDP na fase paraelétrica, (simetria tetragonal). O campo elétrico aplicado nesta direção provoca distorções nas reflexões secundárias (hh0) (veja seção 2.5). A partir dessas distorções e da equação

$$\frac{\Delta\gamma}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \Big|_{hkl} \right) = \tan\beta \cdot \Delta\beta = -d_{36} E_z, \quad (6.10)$$

podemos obter o coeficiente d_{36} .

A Figura 6.6 mostra uma varredura Renninger próxima ao espelho de 90° para a reflexão primária (080). Na Figura 6.7 podemos observar o resultado através do qual obtivemos o coeficiente piezelétrico d_{36} do cristal de KDP a temperatura ambiente. Neste resultado a reflexão (080) foi utilizada como primária e a reflexão $(\bar{5}47)$ como secundária. O valor obtido para este coeficiente concorda com os valores obtidos por outros autores a temperatura ambiente também[25, 26].

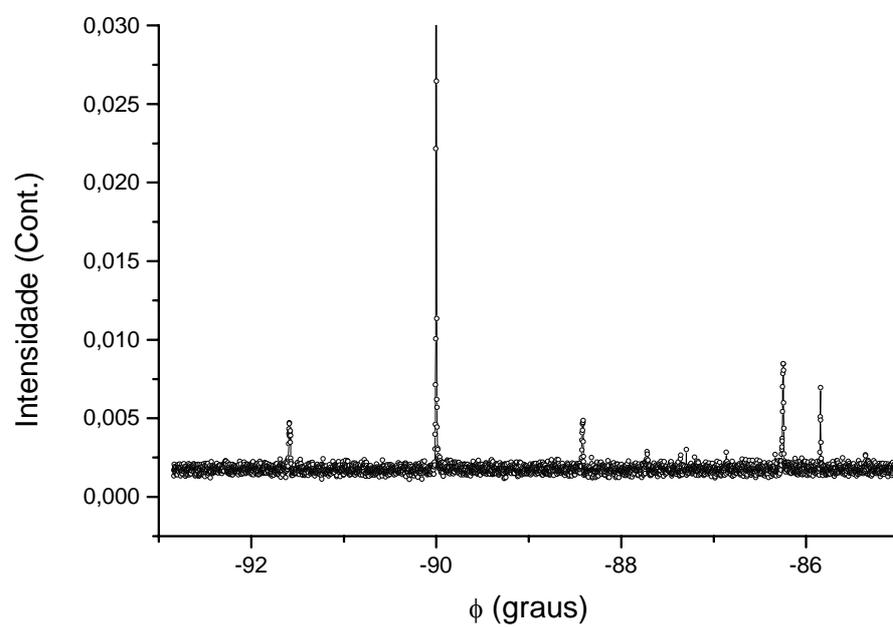


Figura 6.6. Varredura Renninger em torno do espelho de simetria em $\phi=90^\circ$, para o cristal de KDP a 300 K. Reflexão primária (080).

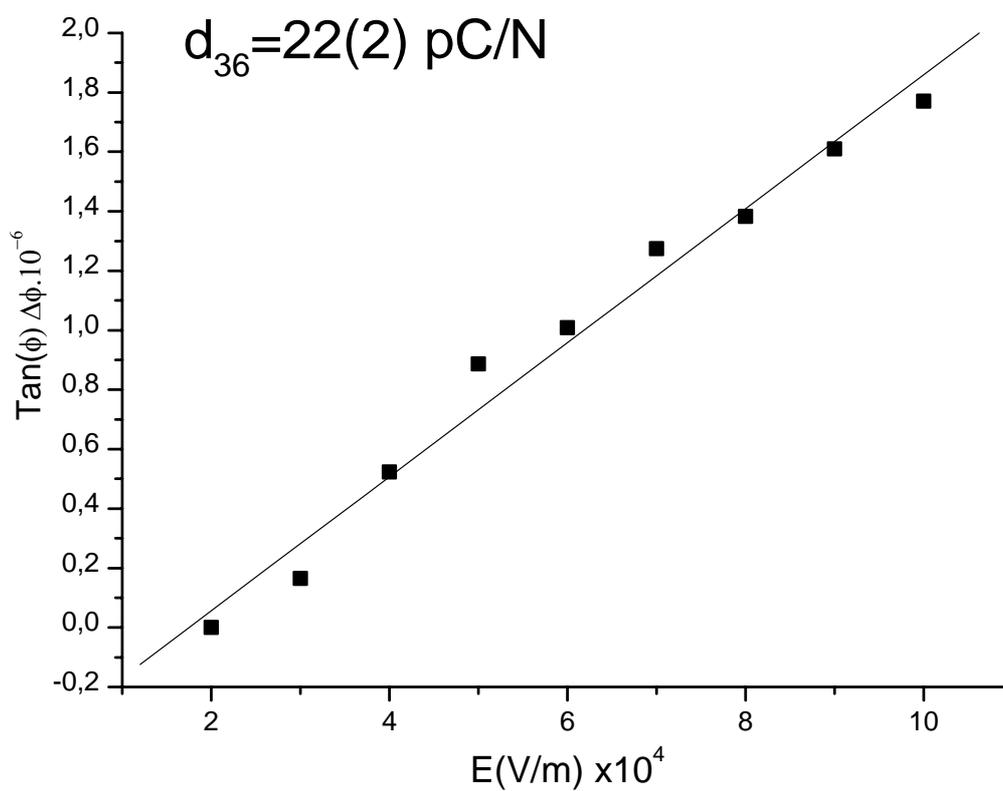


Figura 6.7. Coeficiente piezolétrico d_{36} obtido da deformação no parâmetro γ , usando a reflexão primária (080) e a secundária (-5 4 7) na varredura Renninger do KDP.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Renninger, *Z. Krystallogr*, 106,141 (1937).
- [2] J. M. A Almeida, M. A. R. Miranda, C. M. R. Remédios, F E A Melo, P T C Freire, J M. Sasaki, L. P. Cardoso, A. O. Santos, S. Kycia, *J. Appl. Cryst.* 36, 1348 (2003).
- [3] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, D. Pugh, J. N. Sherwood, K. J. Roberts, *Phys. Rev. Lett.* 81, 5426 (1998).
- [4] L. H. Avanci, L. P. Cardoso, S. E. Girdwood, J. M. Sasaki, K. J. Roberts, D. Pugh, J. N. Sherwood, *Phys. Rev. B*, 61, 6507 (2000).
- [5] A. O. Santos, W. H. Yaegashi., R. Marcon, B. B. Li., R.V. Gelamo, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki., M. A. R Miranda, F. E. A. Melo., *J. Phys: Condens. Matter* 13, 10497, (2001).
- [6] S. L. Morelhão, E. Abramof, *J. Appl. Cryst.* 32, 871 (1999).
- [7] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso, *J. Appl. Cryst.* 29, 446 (1996).
- [8] S. L. Morelhão, L. P. Cardoso., *J. Appl. Phys.* 73, 4218 (1993).
- [9] M. A Hayashi, S. L. Morelhão, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, L. C. Kretly , S. L. Chang. *Appl. Phys. Lett.* 71, 18, (1997).
- [10] B. Post, *J. Appl. Cryst.* 8, 452 (1975).
- [12] J. West, *Z. Krystallogr.* 74, 306 (1930).
- [13] A. R. Ubbelohde, I. Woodward, *Proc. of Royal Society A*, 188, 358 (1947).

- [14] Z. Tun, R. J. Nelmes, W. F. Kuhs, R. F. D. Stansfield, *J. Phys. C* 21, 245 (1988).
- [15] G. Busch, *Helv. Phys. Acta* 11, 269 (1938).
- [16] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* 9, 6 (1941).
- [17] W. P. Mason, *Phys. Rev.* 69, 173 (1946).
- [18] Y. J. Takagi, *Phys. Soc. Jpn.* 3, 271 (1948).
- [19] F. J. Shirane, *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press: Oxford, (1962).
- [20] G. E. Bacon, R. S. Pearse, *Proc. of Royal Society Ser-A* 230: 359 (1182).
- [21] F. E. A Melo, S. G. C. Moreira, J. Mendes-Filho, J. E. Moreira, *Phys. Status Solidi B*; 180 (1993).
- [22] S. G. C. Moreira, F. E. A Melo, J. Mendes-Filho, J. E. Moreira, *Ferroelectrics* 160, 47 (1994).
- [23] F. E. A Melo, S. G. C. Moreira, A. S. Chaves, I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, *Phys. Rev. B*, 59, 3276. (1999).
- [24] A. T. Varela, F. E. A Melo, N. M. Barbosa Neto, I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes-Filho, J. M. Sasaki, *Journal Raman Spec.* 31, 915 (2000).
- [25] S. J. Van Rewuwijk, A. Puig-Molin, H. Graafsma, *Phys. B* 62, 10, 6192 (2002).
- [26] A. O. Santos, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’ da Universidade Estadual de Campinas, fevereiro de (2002).

CAPÍTULO 7

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E ESPALHAMENTO RAMAN EM CRISTAIS DE KDP: MN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

7.1 Introdução

Cristais ferroelétricos dopados têm sido muito estudados nas últimas décadas. A busca de novos comportamentos de alguma de suas propriedades físicas favorecendo aplicações tecnológicas em novos dispositivos é uma das principais motivações para pesquisas feitas nessa linha. Neste capítulo são apresentados resultados de estudos feitos no cristal de KDP (KH_2PO_4) dopado com Permanganato de Potássio (KMnO_4). Na seção 7.2, são apresentados resultados de medidas de difração de raios-X em amostras policristalinas de KDP dopado com íons Mn^{2+} (KDP: Mn), em função da concentração de dopantes na temperatura ambiente. Os resultados destas medidas foram analisados através de refinamento pelo método de Ritveld. A seção 7.3 apresenta resultados de difração múltipla de raios-x em monocristais de KDP: Mn. Nesta sessão é feita uma discussão em torno dos efeitos da incorporação de íons pela estrutura desse cristal. A reflexão escolhida como primária foi a (040). Varreduras Renninger com alta resolução foram obtidas nas instalações da estação XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS-Campinas-SP). O comprimento de onda selecionado para essa série de medidas foi $\lambda = 1.4984\text{\AA}$. A qualidade do bloco monocristalino de KDP: Mn é verificada pelos resultados dessas medidas. Além disso, algumas informações sobre a incorporação dos íons Mn^{2+} pela matriz do KDP podem ser alcançadas dos resultados das medidas de difração múltipla. A seção 7.4 mostra espectros Raman polarizados do KDP e do KDP: Mn obtidos no intervalo de temperaturas de 10 a 295K. Várias características no espectro Raman do cristal de KDP: Mn são analisadas e comparadas com medidas realizadas em cristais de KDP puros [1]. Assim, podemos discutir a influência da impureza trivalente no cristal de KDP. As transições de fase ferroelétricas dos cristais de KDP e KDP: Mn são analisadas. Os espectros Raman destes cristais são analisados e comparados em diversas temperaturas. As mudanças no campo cristalino local, induzidas por deformações na rede cristalina

produzidas pelo dopante Mn podem explicar razoavelmente as diferenças encontradas, tanto na difração de raios-x como nos espectros Raman.

7.2 Difração de raios-x a Temperatura ambiente nos cristais de KDP e KDP: Mn.

As caracterizações do KDP e KDP: Mn foram feitas através da técnica de difração de raios-x e os resultados analisados por refinamento de Rietveld com o modelo de estrutura da fase tetragonal do KDP. A Figura 7.1 mostra padrões de difração de raios-x de policristais para o KDP puro e dopado com 0.4% e 1.0% de Mn^{+2} . Podemos observar que não há formação de novas fases para os cristais dopados. O cristal de KDP: Mn possui a mesma estrutura cristalina do KDP puro.

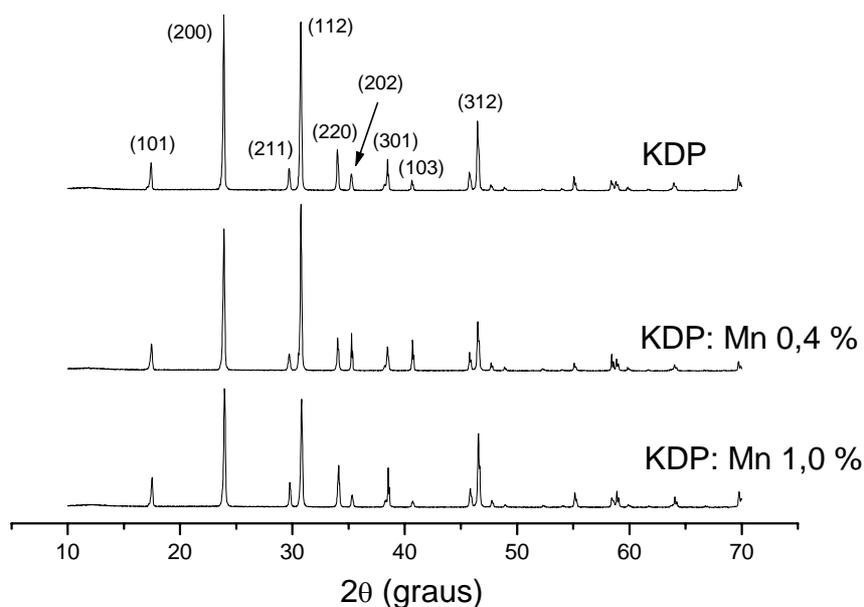


Figura 7.1. Padrões de difração de raios-x para os cristais de KDP e KDP: Mn.

A Figura 7.2 mostra duas regiões dos padrões de difração do KDP e KDP: Mn em torno das reflexões (101), (211) e (112). Podemos observar um deslocamento dos picos de

difração para direita, ou seja há um deslocamento na posição dos picos para ângulos maiores com o aumento da concentração de Mn^{+2} . Isso indica a ocorrência de uma contração na célula unitária de acordo com a relação de Bragg.

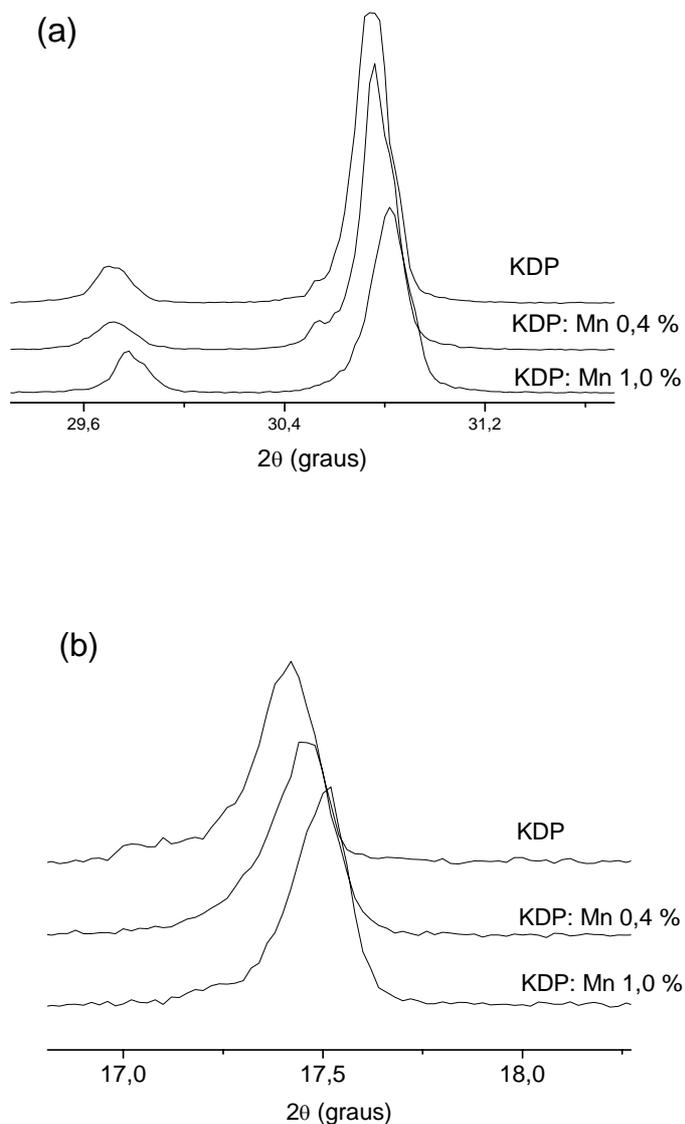


Figura 7.2. Duas regiões dos padrões de difração de raios-x para os cristais de KDP e KDP: Mn. (a) Em torno das reflexões (211) e (112). (b) Em torno da reflexão (101).

A Figura 7.3 mostra resultados do refinamento Rietveld do padrão de difração do cristal de KDP dopado com 1% de Mn^{+2} . Os pontos pretos representam o padrão de

difração para o cristal de KDP dopado com Mn^{+2} . No refinamento foi utilizado o programa DBWS-9411 [2]. Os valores finais dos fatores R foram $R_p = 15,22\%$, $R_{wp} = 13,87\%$, $R_{exp} = 4,88\%$. Ambos os cristais KDP e KDP:Mn a temperatura ambiente apresentam estrutura tetragonal do grupo espacial D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$) com quatro moléculas na célula unitária. As variações dos parâmetros de rede do cristal de KDP: Mn com relação aos parâmetros do cristal de KDP encontradas no processo de refinamento foram $\Delta a = -0,26\%$ e $\Delta c = -1,1\%$. Foi observado que para KDP: Mn há uma contração não isotrópica da célula unitária ao longo das direções [001] e [100], sendo a contração mais forte na direção [001]. Esta contração pode ser originada pela substituição de íons Mn^{+2} em lugar de íons K^{+1} com formação de vacâncias devido à diferença nas valências dos íons envolvidos na substituição.

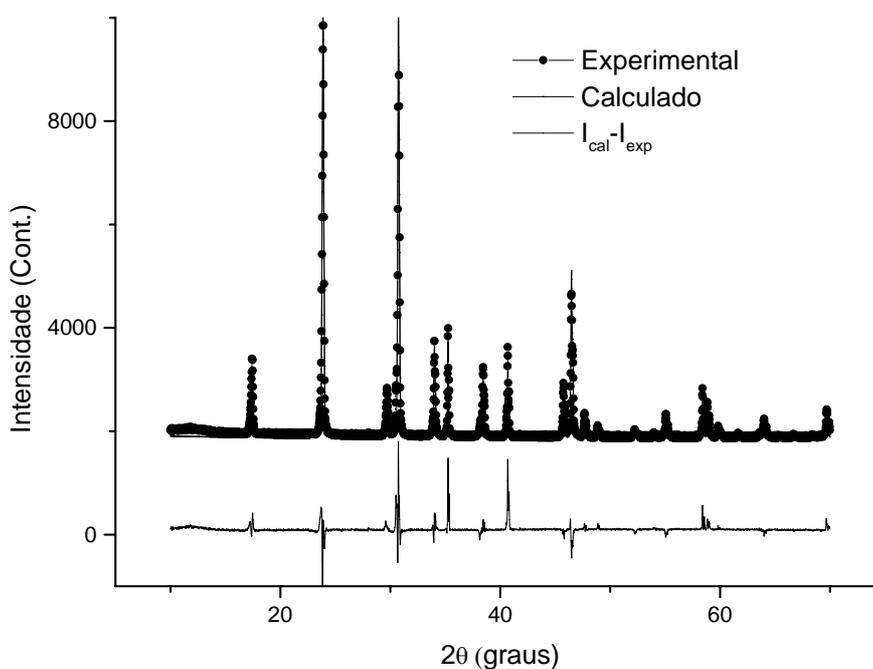


Figura 7.3. Resultados do refinamento pelo método de Rietveld do padrão de difração de raios-x do cristal de KDP dopado com 1% de Mn^{+2} .

7.3 – Estudo do cristal de KDP: Mn por Difração Múltipla.

Após a caracterização dos cristais através de difração de pó, foi realizado um estudo em monocristais de KDP: Mn através de difração múltipla. De acordo com trabalhos anteriores, a incorporação de íons pela estrutura do cristal de KDP e seus isomorfos (ex: ADP) depende de fatores como a concentração e o pH das soluções utilizadas no crescimento do cristal [3]. Dessa forma, o material pode incorporar íons de manganês com valências de valores diferentes dependendo de fatores bem sensíveis durante o crescimento. Lai et al. em um trabalho recente [4] mostra um estudo de difração múltipla de raios-x onde íons Mn^{3+} , são incorporados de forma intersticial pelos cristais de KDP com mudanças no hábito de crescimento. Diferente do material que estudamos nesse capítulo que não apresenta mudança de hábito com relação ao KDP puro. O resultado Lai et al. mostra evidências da incorporação intersticial devido ao surgimento de picos diferentes do diagrama Renninger do cristal dopado, picos que não aparecem no diagrama do cristal puro, além da perda da assimetria de alguns picos de difração múltipla. No entanto, não foram observados picos extras no diagrama Renninger e nem a perda de assimetria do pico de difração múltipla para o nosso cristal dopado. Isto indica que em nosso caso, onde os aditivos na estrutura do KDP são os íons Mn^{2+} (sem mudança de hábito de crescimento) e não Mn^{3+} (com mudança de hábito de crescimento) como na referência [4], a incorporação ocorre de forma substitucional. Ou seja, o material que trabalhamos foi dopado de maneira diferente do que foi utilizado nas medidas apresentadas na referência [4]. Possivelmente os íons de manganês estão entrando na estrutura do KDP nos sítios dos íons de potássio. A Figura 7.4 mostra varreduras Renninger onde podemos ver que a interação entre os feixes primário e secundário não foi alterada pela incorporação das impurezas. Podemos ver claramente que os dois picos de difração múltipla permanecem com uma forte assimetria como os

de um cristal com alta perfeição cristalina. Isso indica que o material estudado foi dopado de forma substitucional.

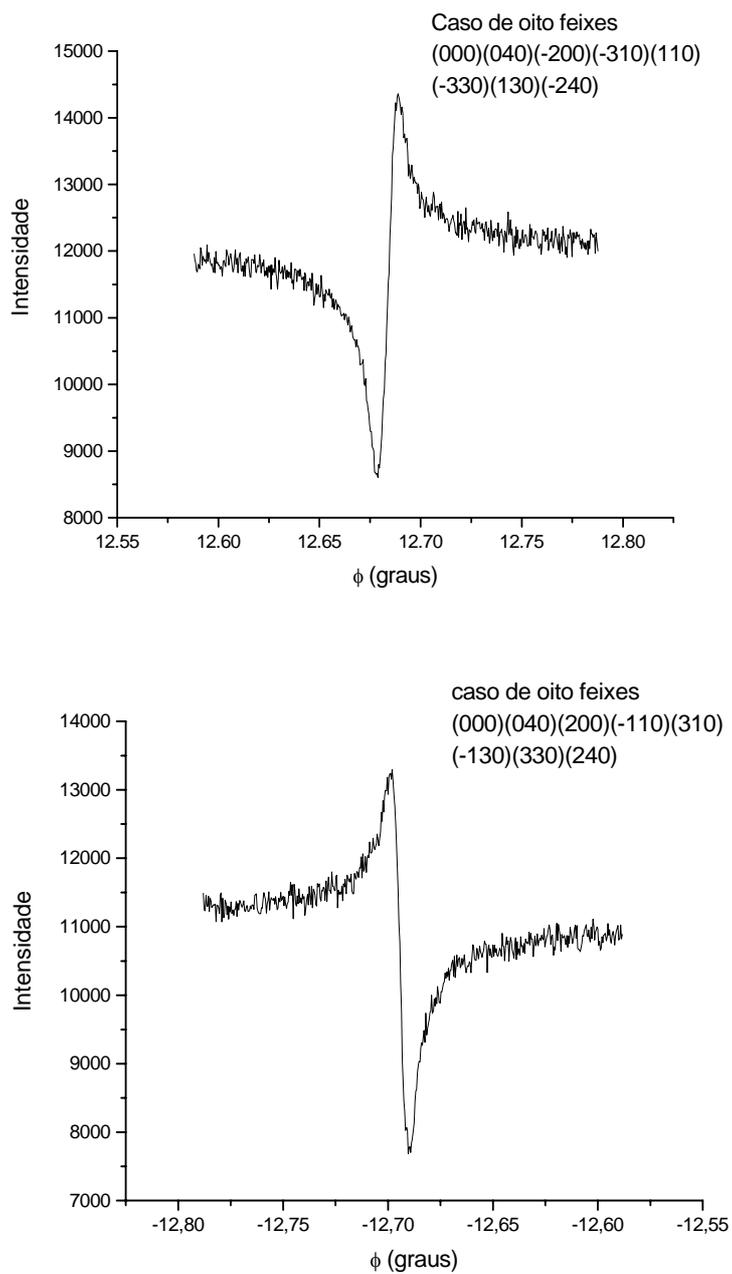


Figura 7.4. Dois picos de difração múltipla (casos de oito-feixes) com a reflexão primária (040) para o KDP:Mn a temperatura ambiente.

7.4 – Espalhamento Raman em função da temperatura.

Todas as medidas de espectroscopia Raman apresentadas nessa sessão foram feitas com amostras de KDP puro e de KDP dopado com 1% Mn^{+2} , que chamaremos de KDP:Mn. A Figuras 7.5 mostra os espectros Raman do KDP e KDP:Mn para as geometrias de espalhamento $Y(\text{XX})\bar{Y}$, $Y(\text{ZX})\bar{Y}$ e $Y(\text{ZZ})\bar{Y}$ na temperatura ambiente. Os espectros que podem ser vistos nessas figuras para o KDP puro são espectros Raman típicos de duas regiões: (i) região dos modos internos ($\nu > 800 \text{ cm}^{-1}$); “stretching” do íon PO_4^{3-} , “stretching” OH e vibrações O-H-O; (ii) região dos modos externos ($\nu < 600 \text{ cm}^{-1}$); com modos do tipo “librations” e “bending” dos íons fosfatos assim como translações de todos íons.

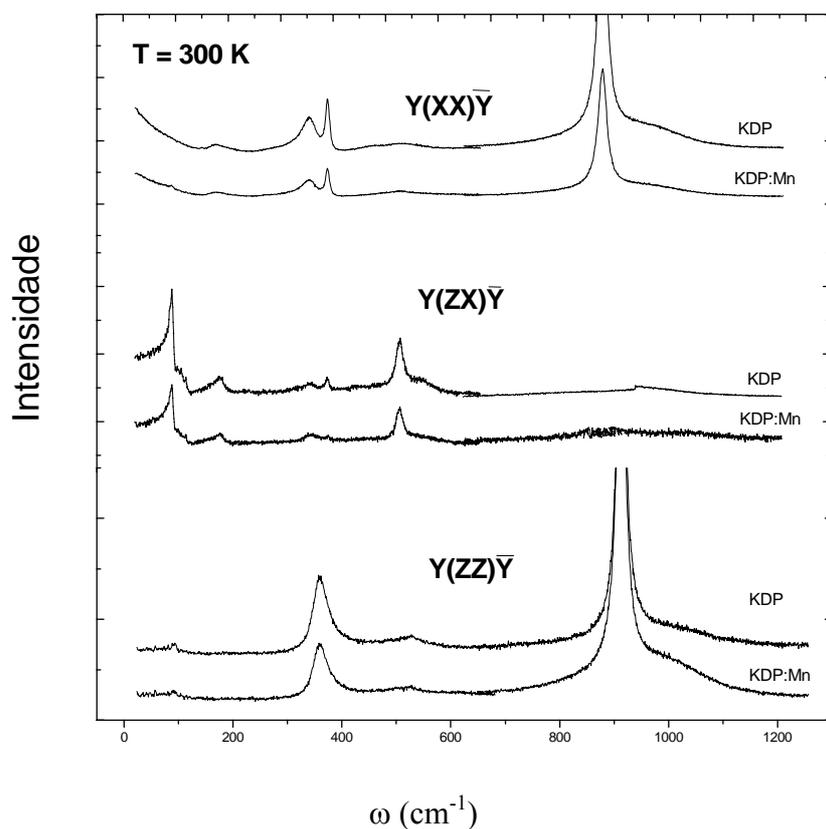


Figura 7.5. Espectros Raman do KDP e KDP: Mn a 300 K para três geometrias de espalhamento.

Na fase tetragonal do KDP, seus espectros correspondem às representações irreduzíveis A_1 , B_2 , e E do grupo fator D_{2d} . Esses resultados de espectroscopia Raman

estão em ótimo acordo com os resultados publicados na literatura [5]. Os espectros obtidos para o cristal de KDP: Mn na temperatura ambiente têm as mesmas características dos espectros Raman do cristal de KDP na fase paraelétrica. Isto mostra que ambos cristais (KDP e KDP: Mn) têm a mesma estrutura na temperatura ambiente.

Os espectros Raman para ambos cristais para temperaturas abaixo de 120 K são característicos da fase do cristal de KDP com estrutura ortorrômbica na qual ele possui propriedades ferroelétricas. Nesta fase, o cristal de KDP tem os íons K^+ e PO_4^{3-} ocupando sítios locais de simetria $C_2(Z)$ e os íons H^+ em sítios locais de simetria C_1 . A distribuição de modos normais de vibração para ambos cristais abaixo de 120 K está de pleno acordo com a distribuição dos modos normais de vibração entre as representações irreduzíveis do grupo fator C_{2v} (veja sessão 2.7). A figura 7.6 mostra espectros Raman em cristais de KDP e KDP: Mn, para região de valores mais baixos de comprimento de onda ($\nu < 600\text{cm}^{-1}$), em várias temperaturas, próximas de 122 K, para a geometria de espalhamento $Y(XZ)\bar{Y}$.

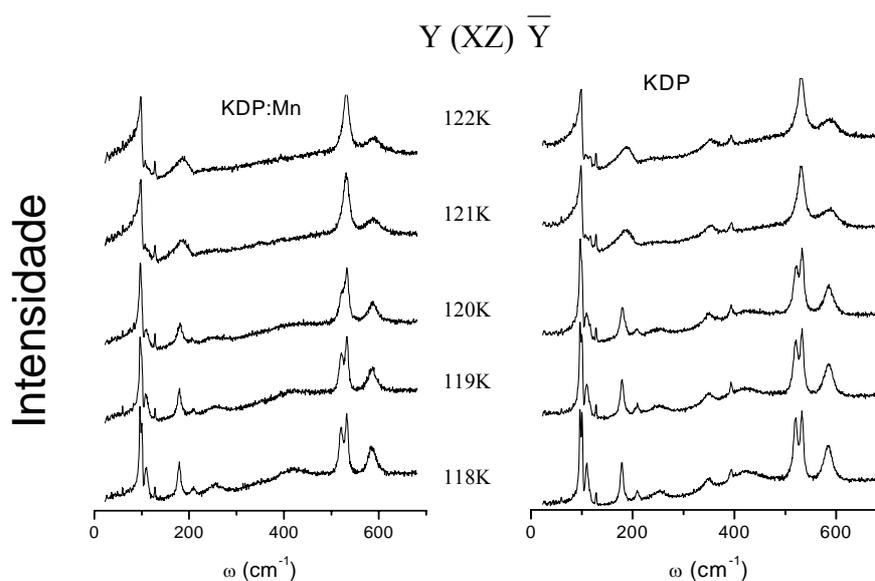


Figura 7.6. Regiões de baixa frequência dos espectros Raman dos cristais de KDP e KDP: Mn para várias temperaturas em torno de 122 K, para a geometria de espalhamento $Y(XZ)\bar{Y}$.

Nesta Figura podemos observar a transição de fase paraelétrica \rightarrow ferroelétrica para ambos cristais. Podemos observar também que não há mudança significativa no valor da

temperatura de Curie do cristal de KDP: Mn com relação a temperatura de Curie do cristal de KDP puro. Isto está em bom acordo com o que foi observado por Butkiewicz *et al.* [6] em medidas de constante dielétrica.

A Figura 7.8 mostra espectros Raman, na temperatura de 10 K, para os cristais de KDP e KDP: Mn para as geometrias de espalhamento $Y(XX)\bar{Y}-A_1$, $Y(ZX)\bar{Y}-B_1$ e $Y(ZZ)\bar{Y}-A_1$ do grupo fator C_{2v} . Nesta temperatura, podemos observar que existem diferenças qualitativas entre os espectros Raman dos cristais de KDP puro e dopado. Estas diferenças são notadas principalmente na representação $B_1(ZX)$. O número de modos internos encontrados para os íons PO_4^{3-} nos espectros do cristal de KDP, indicam que estes íons não ocupam, a essa temperatura, sítios com simetria local $C_2(Z)$. Uma análise desta distribuição de modos por teoria de grupo mostrou que o PO_4^{3-} está em um sítio com simetria local C_1 , para temperaturas abaixo de 60 K. Melo *et al.* [1] mostraram que o KDP apresenta uma nova transição de fase onde os íons de PO_4^{3-} mudam de sítios locais de simetria $C_2(Z)$ na estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} para sítios locais de simetria C_1 numa estrutura monoclinica com grupo fator C_s . Estes resultados são apoiados por medidas de piroeletricidades [1]. As vibrações internas dos íons PO_4^{3-} são distribuídas entre as representações irredutíveis do grupo fator C_s como $\Gamma_{vib.}(PO_4^{3-}) = 9(A' + A'')$. O mesmo não acontece para o cristal de KDP: Mn que mantém sua distribuição de modos inalterados entre 90K e 10K com os íons PO_4^{3-} ocupando sítios com simetria local $C_2(Z)$. Os espectros Raman dos KDP e KDP: Mn, respectivamente, apresentam diferenças bem nítidas a temperatura de 10 K. Uma análise detalhada do espectro Raman do KDP para várias temperaturas sob condições de diferentes valores de pressão uniaxial pode ser encontrada nas referências [5-11].

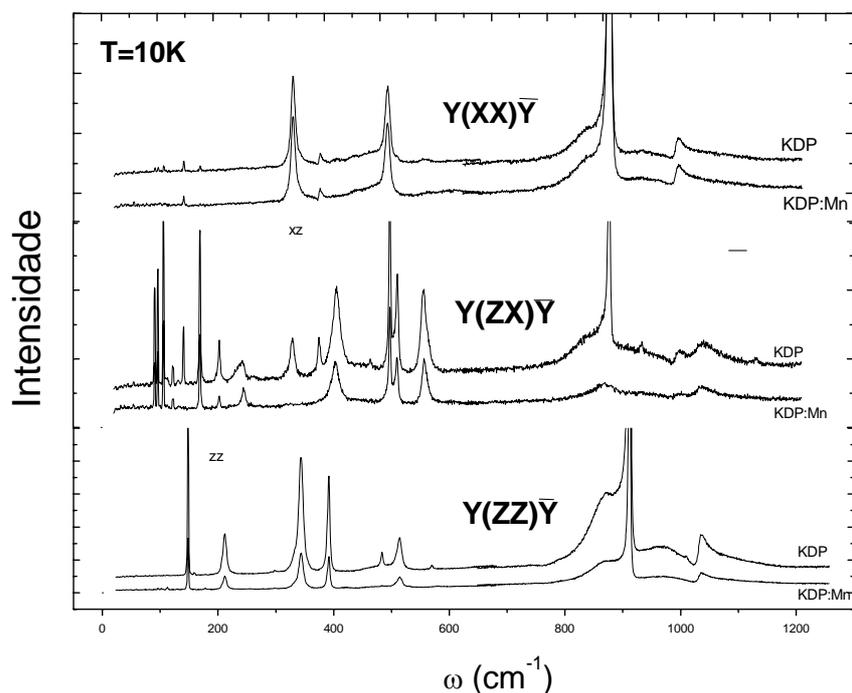


Figura 7.8. Espectros Raman do KDP e KDP: Mn a 10 K para três geometrias de espalhamento.

A Figura 7.9 apresenta um estudo detalhado sobre o modo da rede com frequência 150cm^{-1} , onde esta banda Raman é mostrada para os dois cristais, em um intervalo de temperatura de 10 a 100K. Podemos observar que a intensidade desta banda diminui para o cristal de KDP com o aumento da temperatura desaparecendo próximo a 100 K. Enquanto que para o KDP:Mn esta banda não é observada por todo esse intervalo de temperatura. O mesmo ocorre com algumas bandas de vibrações internas dos íons fosfatos. As Tabelas 7.I, 7.II e 7.III mostram a evolução das frequências dos modos Raman em função da temperatura para os cristais de KDP puros e dopados. Podemos observar claramente que existe uma nítida diferença entre os modos Raman dos cristais com o desaparecimento de alguns modos relativos às representações irreduzíveis do KDP puro com o aumento da temperatura. Os resultados das medidas de espectroscopia Raman polarizados mostrados neste capítulo indicam que o cristal de KDP: Mn não exibe a transição de fase ortorrômbica \rightarrow monoclinica apresentada pelo cristal de KDP puro para temperaturas abaixo de 60 K. Entre as temperaturas de 300 K e 100 K não verificamos diferenças

qualitativas entre os espectros Raman dos cristais de KDP puro e dopado, mostrando que os sistemas possuem as mesmas estruturas cristalinas. A inibição da transição de fase a baixa temperatura no material dopado pode ser explicada pela entrada de íons Mn^{2+} de forma substitucional, ocupando sítios referentes aos íons K^{1+} no cristal puro [12]. Essa dopagem aumenta a interação entre os íons na rede cristalina do KDP não possibilitando as rotações dos íons fosfatos que passavam de simetria local $C_2(Z)$ para C_1 no cristal de KDP puro para temperaturas abaixo de 60 K.

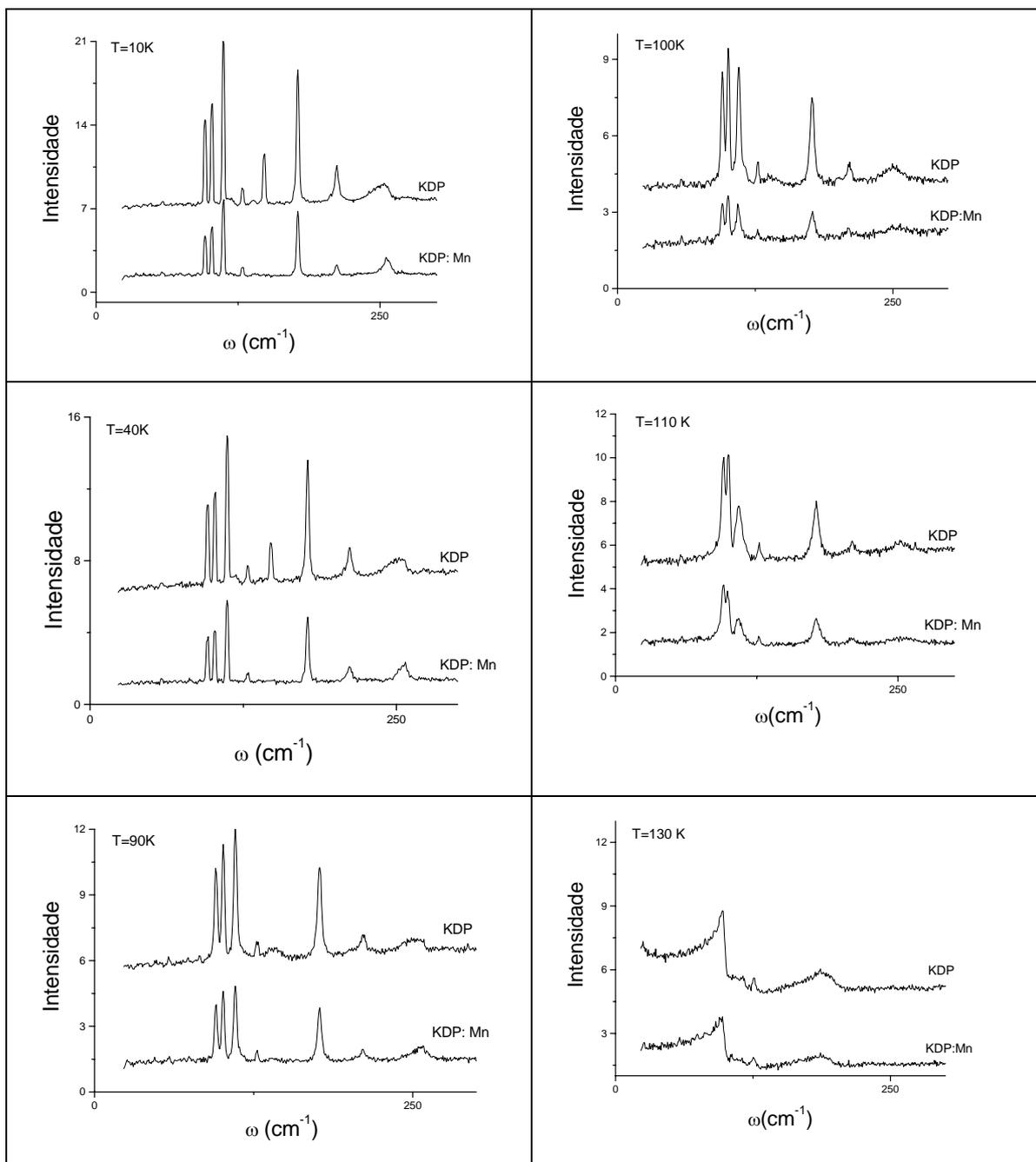


Figura 7.9. Espectro Raman na geometria de espalhamento Y(Z X)Y para os cristais de KDP e KDP:Mn em uma região de baixa frequência para temperaturas dentro do intervalo de 10K a 130K.

Tabela 7.1. Frequências observadas (cm^{-1}) para o KDP para várias temperaturas dentro de intervalo de 10K a 295K., para as geometrias de espalhamento $Y(Z X+Y)Y T<122K$ ou $Y(ZX)Y T>122K$

Y(Z X+Y)Y T<122K ou Y(ZX)Y T>122K														
modo	T=10K		T=40K		T=90K		T=100K		T=110K		T=130K		T=295K	
	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn
W 1	96	96	96	96	95	95	95	95	96	96	95	95	93	93
W 2	102	102	102	102	102	102	101	101	101	101	-	-	-	-
W 3	112	112	112	112	112	112	111	111	110	110	-	-	-	-
W 4	128	128	128	129	127	127	127	127	127	127	-	-	-	-
W 5	148	-	147	-	141	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W 6	177	177	177	177	177	177	177	177	178	178	186	186	186	183
W 7	212	212	212	212	211	211	210	209	210	209	-	-	-	-
W 8	253	256	253	256	251	256	251	253	253	252	-	-	-	-
W 9	341	-	341	-	343	343	343	347	344	347	350	354	354	358
W 10	393	-	393	-	393	393	396	-	393	393	392	392	389	390
W 11	422	418	422	418	422	415	421	417	425	420	-	-	-	-
W 12	521	521	521	521	518	518	518	518	418	518	529	532	525	529
W13	532	532	532	532	531	534	532	536	532	532	-	-	570	-
W 14	579	579	579	579	581	581	581	585	585	585	585	585	-	-
W 15	912	904	912	912	912	912	913	913	917	913	913	913	913	917
W 16	971	-	971	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W 17	1040	1036	1040	1040	1038	1040	1037	-	-	-	-	-	-	-
W 18	1080	1078	1080	1080	1080	1076	1080	-	1084	1081	-	-	-	-
W 19	1175	-	1175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 7.2. Frequências observadas (cm^{-1}) para o KDP para várias temperaturas dentro do intervalo de 10K a 295K., para a geometria de espalhamento $Y(Z, Z)Y$

Y(ZZ)Y														
modo	T=10K		T=40K		T=90K		T=100K		T=110K		T=130		T=295K	
	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn
W 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93	-	92	92
W 2	343	343	344	343	346	351	346	345	342	347	353	355	360	361
W 3	397	397	392	392	393	392	392	392	397	397	-	-	-	-
W 4	515	513	515	511	513	513	512	513	517	517	523	523	527	526
W 5	870	870	864	864	582	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W 6	912	912	911	911	913	913	913	913	913	913	914	914	913	913
W 7	1037	1037	1035	1035	1037	1037	1041	1046	1037	1040	1041	1041	1011	1011

Tabela 7.3. Frequências observadas (cm^{-1}) para o KDP para varias temperaturas dentro de intervalo de 10K a 295K., para as geometrias de espalhamento $Y(X+Y X+Y)Y T>122K$ ou $Y(XX)Y$ para $T<1222K$.

Y(X+Y X+Y)Y T>122K Ou Y(XX)Y para T<1222K														
modo	T=10K		T=40K		T=90K		T=100K		T=110K		T=130		T=295K	
	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn	KDP	KDP:Mn
W 1	147	149	144	148	141	141	138	134	134	-	-	-	-	-
W 2	210	210	211	211	207	204	205	206	200	189	184	184	173	173
W 3	343	343	343	347	343	343	342	344	347	347	341	341	351	350
W 4	392	392	392	393	392	392	390	392	396	392	397	397	390	386
W 5	483	-	487	-	483	-	486	-	487	-	-	-	476	-
W 6	511	515	515	515	515	515	517	512	515	522	515	515	539	523
W 7	872	875	872	872	875	875	875	875	-	-	-	-	-	-
W 8	910	910	910	910	910	910	910	910	917	917	920	920	911	911
W 9	869	869	966	969	970	970	970	970	970	-	-	-	1013	1013
W 10	1035	1035	1035	1035	1039	1039	1038	1038	1043	-	-	-	-	-

7.5 Conclusão

Assim, através de refinamento pelo método de Rietveld, foi verificado que cristais de KDP:Mn sofrem contrações na célula unitária, mas se mantêm na mesma estrutura tetragonal de cristais de KDP puros. Os resultados de difração múltipla também indicam contrações na célula unitária e que a incorporação dos íons Mn^{2+} pela estrutura do KDP é do tipo substitucional. A difração múltipla indica que os monocristais usados em nossas experiências possuíam alta qualidade e perfeição cristalina. Os resultados de espectroscopia Raman polarizado do cristal de KDP puro indicam que ocorre uma transição de fase a temperaturas próximas de 60 K, como observado anteriormente por Melo *et al.* [1]. Após esta transição de fase os íons PO_4 ocupam sítios com simetrias C_1 . Não há dobramento de célula unitária durante o processo de mudança da estrutura ortorrômbica com grupo espacial C_{2v}^{19} para uma estrutura monoclínica com grupo espacial C_s^i , onde $i = 1,2,3$ ou 4 . Isto é necessário, de acordo com o que observamos nos espectros de Raman polarizado, para a acomodação dos íons fosfato PO_4 nos sítios de simetria local C_1 .

Na temperatura ambiente, o espectro Raman referente ao KDP:Mn permanece inalterado com relação ao espectro Raman referente ao KDP puro. Isto indica que não há mudança de sítio de simetria nem substituição do íon PO_4 , uma vez que todos os modos associados a esse grupo de átomos permanecem inalterados. Em baixa temperatura os espectros Raman indicam que o KDP:Mn também exibe a conhecida transição de fase ferroelétrica apresentada pelo cristal de KDP, porém com um pequeno deslocamento no ponto de Curie para baixa temperatura. Abaixo de 60 K observamos uma forte diferença

entre os espectros dos cristais de KDP e KDP:Mn. De acordo com os espectros observados, o cristal de KDP: Mn não apresenta a transição de fase mostrada pelo cristal de KDP, onde o íon PO_4 muda de sítio de simetria de $C_2(z)$ para C_s . Ou seja, a presença de impurezas do tipo Mn^{2+} na estrutura do cristal de KDP inibe a transição de fase que o mesmo experimenta à temperatura de 60K.

Assim, de uma análise geral sobre nossos resultados de espectroscopia Raman polarizado e de difração de raios-x incluindo a difração múltipla, podemos propor uma explicação plausível para a inibição da transição ortorrômbica \rightarrow monoclínica que o KDP puro apresenta em baixa temperatura: a substituição de íons K^{+1} por íons Mn^{+2} aumenta a interação entre os íons na rede cristalina resultando na impossibilidade de rotação dos íons fosfatos. Assim, pela substituição de íons Mn^{2+} em lugar de íons K^{1+} , com formação de vacâncias, podemos explicar a contração sofrida pela rede do cristal de KDP observada pelas medidas de varreduras $\theta:2\theta$ com difração de raios-x uma vez que a interação entre íons Mn e PO_4 é diferente da interação entre íons PO_4 e K e isso faz com que a rede se contraia no processo de incorporação das impurezas do tipo Mn na estrutura do cristal de KDP, mantendo a mesma estrutura tetragonal a temperatura ambiente.

Os resultados apresentados neste capítulo indicam que a incorporação dos íons Mn^{2+} na rede do KDP causa uma contração semelhante à contração causada por pressão uniaxial ou por campo elétrico dc. Isto está em bom acordo com resultados de constante dielétrica, encontrados na literatura, (veja a seção 3.4) onde a presença de íons Mn^{2+} na estrutura do cristal de KDP causa efeitos semelhantes à presença de campo elétrico dc ou pressão uniaxial.

REFERÊNCIAS

- [1] F.E.A. Melo, K. C. Serra, K. C. Souza, S.G.C. Moreira, J. Mendes Filho and J. E. Moreira. Brazilian Journal of Physics, 22, 2, 95 (1992).
- [2] R. A. J. YOUNG. J. APPL. CRYSTALL., 28, 366 (1995).
- [3] B. Zi Zic, R. J. Davey, S. Zegarac, T. Pastor, R Ristic M. M. Napijalo, Journal of Crystal Growth. 49, 675 (1980).
- [4] X. Lai, K. J. Roberts, L. H. Avanci, L. P. Cardoso, J. M. Sasaki, J. Appl. Cryst., 36, 1230 (2003).
- [5] Y. Tominaga, M. Tokunaga, and I. Tantsuzaki, Solid State Comun., 4, 979 (1985).
- [6] J. Butkiewicz, B. Hilczer, V. A. Yurin and G. F. Dobrzanskii, Bulletin de L' Academie Polonaise des Sciences-Vol. XXII, 11 (1974).
- [7] Moreira, S. G. C.; Melo, F. E. A.; Mendes Filho, J. Phys. Rev.B, 54 , 9 , 6027 (1996).
- [8] A. T. Varela, F. E. A. Melo, N. M. Barbosa Neto, P. T. C. Freire, I. Guedes, J. M. Sasaki and J. Mendes Filho, Journal of Raman Spectroscopy, 31. 915 (2000).
- [9] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, A. S. Chaves, I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho. Phys. Rev.B, 59, 5, 3276 (1999).
- [10] S. G. C. Moreira, F. E. A. Melo, J. Mmendes Filho. Ferroelectrics, 47, 47, (1994).
- [11] F. E. A. Melo, S. G. C. Moreira, J. Mendes Filho. Physica Status Solid (b), 180, 371 (1993).

- [12] T. A. Eremina, V. A. Kuznetsov, T. M. Okhrimenko, and N. G. Furmanova, *Crystallography Reports*, 41, 4, 717 (1996).

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos estudos no cristal de Potássio Dihidrogênio Fosfato (KDP). Inicialmente apresentamos uma breve discussão dos principais trabalhos realizados no KDP. Nos capítulos 2, 3 e 4 apresentamos teorias envolvidas em nossos trabalhos, algumas propriedades físicas do material que utilizamos e os procedimentos experimentais de nosso trabalho respectivamente. No capítulo 5 apresentamos e discutimos os resultados experimentais de difração de raios-x em função do campo elétrico dc na fase ferroelétrica do cristal de KDP. Este capítulo apresenta resultados que atingiram o objetivo inicial de estudar o mecanismo da transição de fase ferroelétrica metaestável induzida por campo elétrico dc no KDP. De acordo com o observado, este mecanismo consiste na mudança de sítio dos íons fosfato PO_4 através de um giro em torno da direção [010]. Esta mudança conformacional na estrutura do KDP provavelmente ocorre como um ajuste da estrutura deste material para atingir valores de polarização compatíveis ao campo elétrico cuja amostra está submetida. Os resultados deste capítulo mostram também que mantendo a temperatura constante em 119 K, o cristal de KDP permanece na fase metaestável ferroelétrica mesmo com a retirada do campo elétrico dc. Observamos também, que mantendo a temperatura constante em 119 K, o cristal de KDP se mantém na fase ferroelétrica metaestável com a inversão do campo elétrico dc até valores próximos de 5 kV/cm. Na seção 5.4 ficou mostrada a possibilidade de atingir a fase ferroelétrica metaestável em regiões localizadas de uma amostra de KDP sem atingir regiões não desejadas.

No capítulo 6 apresentamos as médias de difração múltipla de raios-x no KDP. Estes experimentos tiveram seus objetivos alcançados: conhecer melhor algumas propriedades físicas do cristal de KDP e caracterizá-lo através de uma técnica com maior sensibilidade que as empregadas anteriormente (os parâmetros de rede deste cristal foram obtidos com precisão de 10^{-6}Å , bem maior que os resultados anteriores que tinham como maior precisão 10^{-3}Å) além de dar uma contribuição para o desenvolvimento e aprimoramento da técnica de difração raios-x de n-feixes. Entre os resultados deste

capítulo foi mostrado também, através da análise de mapeamento $\omega:\phi$, que o corte da amostra pode danificar a superfície da mesma. Um tratamento alternativo usando água para promover um ataque químico na superfície do KDP se mostrou muito eficiente na remoção de imperfeições superficiais da amostra. O coeficiente piezoelétrico d_{36} do KDP foi determinado e comparado com resultados anteriores, mostrando assim, a eficiência da técnica de difração múltipla de raios-x no estudo de propriedades piezoelétricas de cristais. Estes resultados favorecem, entre outras, a aplicação do cristal de KDP como monocromador de feixes de raios-x.

No capítulo 7 apresentamos e discutimos os resultados referentes aos estudos da influência da incorporação de impurezas no crescimento do cristal de KDP. Três técnicas foram empregadas nesses estudos: difração de raios-x de amostras policristalinas, difração múltipla de raios-x e espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman foi usada para estudar os espectros vibracionais de cristais de KDP puros e dopados em função da temperatura entre 10 K a 300 K. A principal conclusão a respeito das medidas dessas medidas revela-se no processo de incorporação de íons Mn no material estudado, com o elemento dopante entrando na rede cristalina do KDP por substituição aos íons K. Dados Raman revelam que a substituição do K por Mn inibiu a transição de fase de baixa temperatura, onde o cristal de KDP puro passa da estrutura ortorrômbica para uma estrutura monoclínica.

Em trabalhos futuros deverão ser feitos testes com o cristal de KDP na fase ferroelétrica metaestável no sentido de verificar se nessa fase ocorre também o processo de fadiga da polarização como na fase ferroelétrica. Outro trabalho importante a ser feito seria uma determinação de estrutura na fase ferroelétrica metaestável para esclarecer completamente o novo grupo de simetria nesta fase.

No caso da difração múltipla, contribuições ainda podem ser dadas e as chances de surgirem novas aplicações ou de aperfeiçoamento das suas aplicações são grandes. Os estudos apresentados no capítulo 6 podem ter seqüência principalmente no estudo da fase ferroelétrica metaestável por difração múltipla assim como no estudo das suas propriedades piezoelétricas a baixa temperatura. Também, o estudo de cristais de KDP dopados com íons de metais de transição em função da temperatura, observado suas transições de fase e suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. Finalmente uma análise

comparativa entre cristais de KDP puros e cristais de KDP dopados com íons de metais de transição.