

MEDIDAS DE COEFICIENTE PIROELÉTRICO E TRANSIÇÕES DE FASE EM  
 $\text{LiKSO}_4$

TESE DE MESTRADO

por

Regina Célia de Sousa

Orientador - Dr. Josué Mendes Filho

AGOSTO - 1991

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S698m Sousa, Regina Célia de.

Medidas de coeficiente piroelétrico e transições de fase em LiKSO<sub>4</sub> / Regina Célia de  
Sousa. – 1991.

79 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa  
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1991.

Orientação: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

1. Medidas elétricas. 2. Cristais. I. Título.

CDD 530

---

MEDIDAS DE COEFICIENTE PIROELÉTRICO E TRANSIÇÕES DE FASE EM  
 $\text{LiKS}\text{O}_4$

Regina Célia de Sousa

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos  
para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora

Josué Mendes Filho (UFC)

Marcos Assunção Pimenta (UFMG)

Antônio Sérgio Bezerra Sombra (UFC)

Aprovada em 26 de agosto de 1991.

## SUMARIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO I - Introdução .....	01
CAPÍTULO II - O Material Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (LKS) .....	05
CAPÍTULO III - Descrição Experimental .....	17
III.1 - Medidas de Constante Dielétrica ...	17
III.2 - Medidas de Coeficiente Piroelétrico	18
III.3 - Obtenção e Preparação das Amostras.	19
III.4 - Procedimento .....	20
CAPÍTULO IV - Considerações Teóricas .....	22
IV.1 - Dielétricos .....	22
IV.2 - Piroelétricos .....	25
CAPÍTULO V - Resultados Experimentais e Discussão .....	33
V.1 - Medidas de Constante Dielétrica .....	33
V.2 - Medidas de Coeficiente Piroelétrico ...	34
V.3 - Discussão .....	36
V.3.1 - Fase I .....	37
V.3.2 - Fase II .....	37
V.3.3 - Fase III .....	42
V.3.4 - Fase IV .....	51
CAPÍTULO VI - Conclusões .....	55
FIGURAS .....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

## DEDICATORIA

**Aos meus pais**

**Raimundo Nonato de Sousa**

**e**

**. Antônia Marques de Sousa**

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Josué Mendes Filho, pela dedicação, incentivo e eficiente orientação neste trabalho.

Aos professores e amigos da Universidade Federal do Maranhão pela confiança e estímulo durante todo o curso, em especial aos professores José Raimundo Rodrigues Siqueira e Antônio José Silva Oliveira.

Ao professor Francisco Erivan de Abreu Melo, pelas sugestões e discussões durante todo o decorrer deste trabalho.

Ao professor José Evangelista de Carvalho Moreira, pelas discussões e ajuda no laboratório.

Ao professor Antônio Sérgio Sombra pelo incentivo e atenção a mim dedicados.

Aos professores José de Arimatéia, Antônio Roberto Mendes Martins e Cleiton Freire pela amizade e convivência.

Ao professor Francisco Alcides Germano que gentilmente cedeu seu laboratório para medidas de constante dielétrica.

Aos professores do Laboratório de Fotoeletroquímica pela acessibilidade ao uso de seus equipamentos.

Aos demais professores que contribuiram para minha

formaçāo.

Aos colegas, Sancleyton, Kleber, Alfred (pela considerável ajuda em algumas montagens experimentais), Ramos( pelo incentivo constante e ajuda na formulaçāo dos programas computacionais), Jeferson, Paulo de Tarso, Marcos, Carla, Simone, Ana Emilia, Pádua, Guilherme, Regina Márcia, Jacinto, Miguel, Heraldo e demais colegas do curso de pós-graduaçāo pela troca de idéias e amizade durante o curso.

Aos senhores Sales, Antônio Barros e Ronaldo da Oficina Mecânica, Adauto, da Carpintaria, Carlos Antônio, do Laboratório de Espectroscopia Raman, Ismael e Vezamar, da criogenia, Mazinho e Louro, dos serviços gerais pela valiosa contribuiçāo dada e pelas suas amizades.

Ao Milton, Regina Fátima, Lindoura e a Creusa, pelos serviços de secretaria e amizade.

Ao corpo técnico do Laboratório de Instrumentação Eletrônica pela presteza com que sempre nos atendeu.

À Benedita pelo excelente trabalho de digitaçāo e a Dedé pelo ótimo trabalho na confecçāo das figuras.

Aos demais funcionários do Departamento de Física da UFC, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho o cristal de LiKSO<sub>4</sub> foi estudado em função da temperatura à pressão ambiente no intervalo de 15 a 300K, utilizando as técnicas de medidas de constante dielétrica e coeficiente piroelétrico. Foram observadas anomalias nas curvas de constante e perda dielétrica e coeficiente piroelétrico, caracterizando a existência de três transições de fase. A primeira transição ocorre em 250K no sentido crescente de temperatura (201K no sentido decrescente). Existe uma discordância na bibliografia em relação a estrutura do cristal para fase abaixo de 250K. Alguns autores sugerem para esta fase uma estrutura trigonal, pertencendo ao grupo espacial C<sub>3v</sub><sup>4</sup> (P31c), outros a estrutura hexagonal, pertencendo ao grupo espacial C<sub>6v</sub><sup>4</sup> (P6<sub>3</sub>mc) e outros a fase pertence a um grupo médio do tipo No presente trabalho discutiremos todos estes modelos. A segunda transição ocorre na temperatura de 190K no aquecimento (180K no resfriamento). Novamente existe uma discordância em relação a estrutura e o grupo espacial para a fase abaixo de 190K. Um diferente modelo é proposto por nós, estando mais compatível com as medidas elétricas realizadas. Para a terceira transição, que ocorre em 30K no aquecimento (20K no resfriamento), apresentamos um modelo que explica esta transição e sugerimos os possíveis grupos espaciais para a estrutura do LKS nesta nova fase.

## ABSTRACT

In this work the  $\text{LiKS}\text{O}_4$  crystal was studied at ambient pressure by means of dielectrical and pyroelectrical measurements as a function of temperature in the range from 15 to 300K. The anomalies observed in the dielectric constant and coefficient pyroelectrical curves were related to three first order phase transitions.

The first transition occurs at 250K on heating (201 on cooling). There is no concordance in the bibliography on the structure of the crystal below 250K. Some workers suggest a trigonal simmetry belonging to space group  $C_{3v}^4$  ( $P31c$ ), others propose a hexagonal structure with space group  $C_{6v}^4$  ( $P6_{3}mc$ ) while others suggest an intermediate phase group of the  $C_{6v}^4$  kind. All this models are discussed in this work.

A second transition occurs at 190K during heating (180K during cooling). Again, there is a disagreement about the structure and the spacial group for the phase below 190K. A different model that is better compatible with our electrical measurements is proposed.

For the third transition, which occurs at 30K during heating (20K during cooling), we present a model that explain this transition and the possible simmetry group for this new phase.

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

Cristais de sulfato de lítio e potássio LiKSO (LKS) – apresentam mudanças anômalas nas propriedades físicas para baixas temperaturas. Várias investigações, utilizando diferentes técnicas experimentais, têm sido feitas no sentido de esclarecer os mecanismos das transições de fase e as estruturas cristalinas do LKS para várias regiões de temperatura. BRADLEY [1] foi o primeiro a analisar a estrutura do LKS. À temperatura ambiente os cristais de LKS são hexagonais, pertencendo ao grupo espacial  $C_6^6(P6_3)$ , com duas moléculas por célula unitária, e com os tetraedros  $SO_4$  e  $LiO_4$  compartilhando o oxigénio do topo. Os esqueletos destes tetraedros englobam cavidades ocupadas por íons K. Os íons de Li e S ocupam tetraedros alternados e cada íon O, do topo, tem como vizinho um Li e um S. Esta estrutura, mostrada na fig.II.1, dá origem a propriedades polares destes cristais.

Uma análise rápida dos muitos resultados obtidos das investigações experimentais, leva a várias contradições com respeito as temperaturas de transição e as estruturas sugeridas para cada fase. As condições de crescimento dos cristais e sua história térmica, têm grande influência no comportamento das propriedades físicas deste material. Os

resultados ainda são complicados por largos efeitos de histerese e formação de paredes de domínios.

BANSAL et al [4] , utilizando espectroscopia Raman, mostraram que a reorientação de um dos sulfatos da célula unitária por  $60^\circ$  em torno de um eixo c, dá origem a uma transição de fase que ocorre a 201K, no resfriamento e a 242K no aquecimento das amostras de cristais de LKS. Com base nos espectros Raman, estes autores, mostraram que abaixo desta transição, a estrutura do cristal é trigonal, pertencendo ao grupo espacial  $C_{3v}^4$ (P31c). Já TOMASZEWSKI et al [6] utilizando difração de raio-X, sugerem que o grupo espacial desta fase é  $C_{6v}^4$ (P6<sub>3</sub>mc) de estrutura hexagonal, em vez de  $C_{3v}^4$ (P31c). Estes autores [6] observaram ainda uma outra transição de fase em T = 190K e concluiram que abaixo desta temperatura a estrutura cristalina seria possivelmente ortorrômbica, provavelmente pertencendo ao grupo espacial  $C_{2v}^{12}$ (Cmc2<sub>1</sub>).

FONSECA et al [7] propõe uma sequência de transições de fases que inclui duas fases intermediárias incomensuráveis, embora os resultados de raio-X, estudados por TOMASZEWSKI et al [6], não mostram o aparecimento de linhas satélites.

Um novo modelo foi proposto por OLIVEIRA [15], para a fase no intervalo de temperatura de 190 a 250K, no aquecimento. Este modelo está baseado em uma troca generalizada na orientação de todos os íons sulfatos da célula unitária, terminando com uma distribuição aleatória

das orientações possíveis, de forma que do ponto de vista da espectroscopia Raman, ambas as orientações correspondem separadamente, a uma simetria  $C_{3v}^4$ . Já do ponto de vista das medidas de raio-X, a estrutura final da célula seria a média destas trocas generalizadas, resultando no aparecimento de um plano de reflexão, de forma que uma simetria média  $C_{\infty v}^4$  seria observada. OLIVEIRA propôs ainda um outro modelo para a fase abaixo de 190K, sendo este compatível com as medidas de espalhamento Raman e constante dielétrica, onde a estrutura do cristal nesta fase poderia ser em média, ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial  $C_{2v}^{12}$

Através de espalhamento Raman [8] e constante dielétrica [9], foi observada uma transição de fase em 20K, no resfriamento (a 30K no aquecimento). Existe também controvérsia a respeito da estrutura cristalina do LKS nesta fase.

Nos próximos capítulo apresentamos um estudo do comportamento de cristais de LKS, no intervalo de temperatura de 15 a 300K. No capítulo II apresentamos um resumo da bibliografia dos trabalhos feitos em cristais  $\text{LiKS}_4$ . Uma descrição básica do equipamento experimental utilizado para a realização do presente trabalho, como também as técnicas na preparação das amostras e o procedimento utilizado nas medidas, são dados no capítulo III. Nossos resultados de medidas de constante e perda dielétrica e coeficiente piroelétrico, bem como uma discussão detalhada das nossas observações experimentais e dos modelos utilizados em sua

interpretação são apresentados no capítulo V. No capítulo seguinte (IV) fazemos uma breve exposição sobre teoria de dielétricos e piroelétricos. No capítulo VI apresentamos um resumo das conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPITULO II

### O MATERIAL $\text{LiKS}\text{O}_4$ (LKS)

A estrutura cristalina do LKS, à temperatura ambiente, foi descrita pela primeira vez por BRADLEY [1] utilizando a técnica de difração de raio-X, como um cristal pertencente ao grupo espacial hexagonal  $\text{C}_6^6(\text{P}6_3)$  com duas moléculas por célula unitária. Sua estrutura cristalina é mostrada na fig.II.1. As coordenadas atómicas dos átomos na célula unitária, obtidas por difração de neutrons, são dadas na tabela II.1 [2].

ANDO [3], usando técnicas de medidas de constante dielétrica e corrente piroelétrica, no intervalo de temperatura de 523 a 773K, observou uma anomalia a uma temperatura de aproximadamente 718K (no sentido crescente de temperatura), indicando existência de uma transição de fase ANDO [3] mostrou que o LKS é piroelétrico nesta região de temperatura e que a não inversão no sinal da corrente piroelétrica quando a direção do campo aplicado é invertida, prova que o LKS não é ferroelétrico e sim polar abaixo de 718K.

Através de medidas de espalhamento Raman dependente da temperatura, foi observado por BANSAL et al [4] a existência de uma transição de fase em  $T = 201\text{K}$  e  $T = 242\text{K}$

quando os espectros são obtidos no sentido decrescente e crescente da temperatura respectivamente. Eles concluíram que a fase hexagonal  $C_6^6(P6_3)$  da temperatura ambiente transforma-se em uma fase trigonal  $C_{3v}^4(P31c)$ . Estes autores associaram esta transição de fase a um rearranjo de átomos que consistiria simplesmente na reorientação de um dos tetraedros  $SO_4$  por  $60^\circ$  em torno do eixo c, com os outros átomos permanecendo fixos em suas posições de origem. Estas reorientações estão indicadas na fig.II.2.b.

Na fase  $C_6^6(P6_3)$ , o tetraedro está relacionado com um eixo de ordem seis (localizado em um dos cantos da célula unitária (fig.II.2.a)). A fase  $C_{3v}^4(P31c)$  está relacionada com um plano de deslizamento vertical (representado pela diagonal na fig.II.2.b). Eles [4]observaram ainda, que as duas configurações do tetraedro  $SO_4$  antes e depois da transição são energeticamente equivalentes, tanto como as interações com seus vizinhos mais próximos. Em outras palavras, somente a orientação relativa entre os dois íons  $SO_4$ , na célula unitária, difere nas duas fases.

BRECZEWSKI et al [5], estudando o comportamento do coeficiente piroelétrico ( $p_3^\sigma$ ) do LKS, observaram que o coeficiente piroelétrico muda de sinal na temperatura de 196K após passar pelo valor máximo absoluto em 193K e em torno de 250K,  $p_3^\sigma$  varia de forma não linear com a temperatura. Dos dados de estes autores calcularam a variação na polarização espontânea (fig.II.3).Estes autores interpretaram a mudança do sinal de  $p_3^\sigma$  com uma possível

transição de fase estrutural.

TOMASZEWSKI et al [6], utilizando difração de raio-X em cristais de LKS, mostraram a existência de uma fase intermediária no intervalo de temperatura de 190 a 216K, que seria provavelmente hexagonal  $C_{\text{sv}}^4$  ( $P6_3\text{mc}$ ), pois as intensidades das reflexões  $hkl$  e  $khl$  diferem claramente na temperatura ambiente mas são aproximadamente iguais abaixo de 216K, contrariando a hipótese de uma estrutura trigonal  $C_{\text{sv}}^4$  ( $P31c$ ), como sugerida por Bansal et al [4]. Estes autores não conseguiram medir os parâmetros de rede desta fase.

Esta nova simetria poderia ser explicada pela rotação do tetraedro  $\text{SO}_4$  em torno do eixo de ordem seis por um ângulo de  $27^\circ$ , resultando em um aumento de simetria com a criação de um plano espelho paralelo ao eixo de ordem seis, explicando assim o desaparecimento da atividade ótica na região abaixo de 216K, reportado por BANSAL et al [4]. Eles [6] sugeriram ainda uma nova transição para uma fase ortorrômbica em 190K, pertencente ao grupo espacial  $C_{2\text{v}}^{12}$  cujos parâmetros de rede são:  $a = 5.202 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.701 \text{ \AA}$  e  $c = 8.619 \text{ \AA}$ . Esta fase de baixa temperatura seria polar e ferroelástica, coexistindo com a fase hexagonal entre 164K e 190K.

Para esclarecer melhor estas estruturas cristalinas no LKS, estes autores consideram que o átomo de oxigénio, localizado no topo do tetraedro  $\text{SO}_4$  não tem uma posição fixa, mas ocupa aleatoriamente três posições em torno do eixo 3,

representado por 3 pontos nas figuras II.2a e II.2c. Quando o tetraedro  $SO_4$  realiza uma rotação, a estrutura adquire a simetria  $P6_3mc$ , com o oxigênio ainda em posições aleatórias. A fixação de um dos oxigênios em uma posição definida fora do eixo 3 resulta numa inclinação do tetraedro  $SO_4$ . Assim a rede na direção a elonga-se e diminui na direção b. Esta diminuição da simetria leva a uma estrutura ortorrômbica (fig.II.2d).

Através da técnica de EPR, FONSECA et al [7] observaram uma sequência de transições de fase caracterizada pelo surgimento de linhas satélites no espectro de ressonância. Eles observaram que entre 226K e 181K as linhas de EPR possuem forma assimétricas típicas de fases incomensuráveis. Em 181K as características assimétricas desaparecem e cada linha separa-se em quatro linhas, significando uma estabilização do vetor de onda na rede base. A 174K as linhas voltam a apresentar novamente as formas características de um sistema incomensurável até 83K, quando o espectro volta a ser idêntico ao observado à temperatura ambiente. Estes autores propuseram então que o LSK possui cinco fases estruturais.

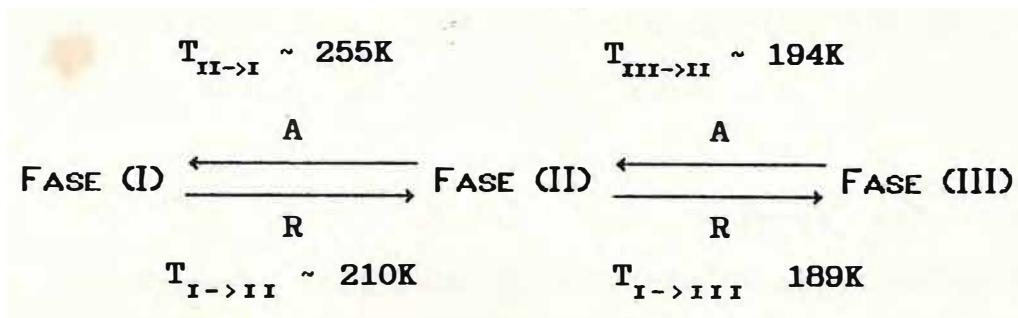
$C_s^{\sigma}$  Amb fase inc. ~~181K~~ fase com. ~~174K~~ fase inc. ~~83K~~  $C_s^{\sigma}$

MENDES FILHO et al [8] realizaram medidas de espalhamento Raman no LKS, somente no processo de aquecimento das amostras e observaram mudanças abruptas nos espectros de Raman polarizado no intervalo de 10 a 50K. Estas mudanças são

provocadas pelo aparecimento dos modos de frequências de 409  $\text{cm}^{-1}$  do tipo Li-O, 454 $\text{cm}^{-1}$  e 472 $\text{cm}^{-1}$  do tipo na representação  $E_1(\text{TO}) + E_1(\text{LO})$ , e do modo de frequência de 640 $\text{cm}^{-1}$  do tipo na representação  $A(\text{TO}) + A(\text{LO})$ . Eles atribuiram a existência de uma transição de fase, rebaixando a simetria do cristal.

MENDES FILHO et al [9] observaram através de medidas de constante dielétrica em função da temperatura, no intervalo de 5 a 300K, que as temperaturas de transição dos cristais de LKS apresentam uma forte dependência do tratamento térmico a que está sujeito. Eles observaram ainda, a existência de três transições de fases, nas seguintes temperaturas: 30K, 195K e 245K, no sentido crescente de temperatura. Nas medidas realizadas no sentido decrescente de temperatura, a transição que antes ocorria a 30K, acontece em 20K, confirmando a existência de uma transição de fase não destrutiva de primeira ordem. A transição em 195K desloca-se agora para 150K e a transição em 245K não foi observada claramente nesta experiência.

FUJIMOTO et al [10,11], fazendo medidas de constante dielétrica sob pressão hidrostática, caracterizaram duas transições de fase no LKS no intervalo de temperatura de 150 a 340K, tanto no aquecimento, como no resfriamento.



P 0 Kbar

No processo de resfriamento, a curva da contante dielétrica decresce gradualmente, apresentando uma pequena anomalia, na temperatura de  $T_{I \rightarrow III} \sim 210K$  e então decresce levemente. Para  $T_{II \rightarrow III} \sim 189K$ , ela tem um substancial aumento, em seguida ela volta a decrescer. No processo de aquecimento o comportamento é o mesmo. Eles [10,11] observaram também variações na perda dielétrica em torno desta temperatura. A medida que a pressão aumenta, a diferença entre as temperaturas  $T_{II \rightarrow I}$  e  $T_{III \rightarrow II}$  diminui, indo a zero para 4.3 Kbar, no processo de aquecimento, surgindo assim um ponto tríplice onde a fase II desaparece, resultando numa nova fase induzida por pressão. A polarização espontânea encontrada por estes autores está em acordo com o resultado de BRECZEWSKI et al [5] somente na fase III.

CHAPIOT et al [1] propuseram um modelo baseado em uma função potencial composta de interações coulombianas, interações de curto alcance e interações covalentes, para calcular a relação de dispersão de fonons no LKS, nos grupos espaciais  $C_6^6$  ( $P6_3$ ) e  $C_{3v}^4$  ( $P31c$ ). Estes autores sugeriram a possibilidade da existência de um modo "soft" incomensurável pertencente a simetria com o vetor de onda nas

proximidades de 0.4 c\*. Este modo envolveria liberações do íon sulfato sobre o eixo do plano basal.

PIMENTA et al [12], através de medidas de espalhamento Brillouin em cristais de LKS, mostraram que a dependência da temperatura de para duas ondas longitudinais acústicas propagando-se no plano basal (a primeira ao longo da direção [110] e a segunda da direção [100]), são estritamente as mesmas para ambas as fases A ( $T < 708K$ ) e C ( $T > 943K$ ) e elas correspondem a constante elástica  $C_{11}$ . Estes resultados estão em acordo com a simetria hexagonal destas fases na qual a velocidade de uma onda acústica longitudinal propagando-se no plano perpendicular ao eixo hexagonal é independente da direção do vetor de onda. Estes autores observaram que na fase intermediária ( $708K < T < 943K$ ), dois picos de Brillouin em cada caso, mas estas variações não tem o mesmo valor para as direções [110] e [100]. Eles concluíram que esta fase tem simetria mais baixa que a hexagonal e a isotropia da velocidade no plano basal é cancelado, de forma que a simetria ortorrômbica para esta fase seria a mais apropriada.

TU AN et al [13], realizando medidas de espalhamento Brillouin no intervalo de temperatura de 190 a 300K, observaram que as constantes elásticas  $C_{11}$  e  $C_{\infty}$  apresentam uma pronunciada histerese térmica. Eles concluíram que este fato está associado com o movimento de paredes de domínios ferroelásticos e que a existência de impurezas e defeitos nos cristais seguram as paredes de domínios

impedindo seus movimentos, originando a ocorrência de histerese térmica.

MELLO et al [14], através de estudo espectroscopia Raman com pressão hidrostática no LKS, discutem a evolução de uma parte do espectro ( $>600 \text{ cm}^{-1}$ ) acompanhando os modos vibracionais dos íons  $\text{SO}_4$  com acréscimo ou decréscimo da pressão e observaram a existência de três transições de fase. Uma das fases, a  $\beta$ , apresenta mudanças quantitativas no espectro Raman de forma contínua com o acréscimo da pressão, não tendo o mesmo comportamento das outras fases. Devido a estes resultados, propuseram que a fase  $\beta$ , poderia ser uma fase incomensurável.

OLIVEIRA [15] fazendo medidas de espalhamento Raman dependente da temperatura, mostrou a existências de quatro fases distintas em cristais de LKS, no intervalo de temperatura de 15 a 300K. As transições de fase ocorrem nas seguintes temperaturas: em 242K, 190K e 30K quando a amostra é aquecida, e em 201K, 180K e 20K quando a amostra é resfriada. Todas elas são de primeira ordem.

OLIVEIRA [15] concluiu que os espectros Raman das três representações  $A_1$ ,  $E_1$  e  $E_2$  à temperatura ambiente estão em boa concordância com a proposição do grupo espacial hexagonal  $C_6^6(\text{P}6_3)$  para a fase I ( $T > 201\text{K}$ ). Para a fase II ( $180\text{K} < T < 201\text{K}$ ) ele apresentou um modelo que acomoda tanto as observações de Raman [4] como as de raio-X [6]. Neste, ele admite que é mais provável que aconteça uma troca

generalizada na orientação de todos os tetraedros, terminando com uma distribuição aleatória de ambas as orientações possíveis. Como resultado, a estrutura teria uma desordem espacial com 50% dos  $\text{SO}_4$  numa orientação e os outros 50% na outra, de forma que o espectro de raio-X mostraria linhas superpostas devido aos dois tipos de orientação. Esta superposição leva a um grupo médio do tipo  $C_{\text{sv}}^4$ , com o aparecimento de um plano de reflexão. Já para a espectroscopia Raman, ambas as orientações correspondem, separadamente, a uma simetria A estrutura final das células superpostas é mostrada na fig.II.4.

Um novo modelo também foi proposto por OLIVEIRA [15] para explicar a fase III ( $20\text{K} < T < 180\text{K}$ ), pois os resultados de Raman por ele obtidos dificilmente conciliados com o grupo espacial  $C_{2v}^{12}(\text{Cmc}2_1)$  [6]. Para temperaturas acima do ponto de transição ( $T = 180\text{K}$ ) os íons sulfatos começam a librar fortemente ao redor de um eixo paralelo ao eixo  $c$ , que passa através do íon sulfato. Estas librações são ligadas a um modo pertencente a representação  $B_1$  do grupo espacial  $C_{\text{sv}}^4$ , que não é ativo nem no Raman nem no infravermelho. Esta libração poderá levar a transição em 180K a um arranjo aproximadamente como mostrado na fig.II.5. Devido as lentas modificações na estrutura da célula, começando no ponto de transição (180K) e terminando ao redor de 150K, observadas nos espectros Raman, OLIVEIRA [15] concluiu que estas modificações podem ser descritas como devidas a uma transição de ordem-desordem nesta região, indo para uma estrutura ortorrômbica (média) quando o oxigênio do

topo está se movimentando rapidamente, ou para uma estrutura monoclinica quando este congela aleatoriamente em uma das posições possíveis.

Ele [15] sugeriu ainda que a transição de fase IV ( $T = 20K$ ) é devida a um rearranjo dos íons sulfatos que afeta os modos normais de dobramento, levando novamente a um abaixamento de simetria na célula unitária.

Através de espalhamento Brillouin, no intervalo de temperatura de 140 a 300K, Mróz et al [16] encontraram todas as constantes "stiffness" elásticas, onde observaram que a constante  $C_{\infty}$  exibe uma forte histerese térmica. Estes autores apresentaram ainda um modelo teórico baseado na expansão da energia livre de Landau, envolvendo acoplamento entre dois separados parâmetros de ordem para as duas transições em  $T_4 = 254K$  e  $T_5 = 190K$  (as fases  $190 < T < 250$  e  $40 < T < 190$  têm os respectivos grupos pontuais  $6mm$  e  $mm2$ ), por um lado a polarização espontânea e por outro o strain espontâneo. Este modelo concorda com vários resultados experimentais, tal como a polarização espontânea, constantes elásticas  $C$  e outros.

CHEN et al [17], através de difração de raio-X em cristais de LKS com "twinning", observaram a não existência de diferentes orientações, quando o feixe de raio-X era incidido (na direção  $z$ ) sobre as seis diferentes partes (domínios) de um cristal de LKS. As fotografias das simetrias do padrão de difração de Laue e precessão de alto nível,

mostraram que a simetria do cristal de LKS é  $C_{6v}$  no intervalo de temperatura de 250 a 205K. Eles concluíram que as possíveis reflexões e relações de intensidade encontrada nos padrões de difração neste range de temperatura satisfaz a condição do grupo espacial  $P6_3mc$  e que a transição do grupo espacial  $P6_3$  (temperatura ambiente) para  $P6_3mc$  é atribuído ao deslocamento dos oxigénios dos tetraedros  $SO_4$ , como proposto por Tomaszewski et al, e não pelo "twinning" no cristal. Eles observaram também que o cristal retorna a fase hexagonal  $P6_3$  abaixo de 190K e que não há coexistência de fases.

NÚMERO DE ATOMOS	ATOMO	NÚMERO DE MOLECULAS	COORDENADAS FRACIONARIAS		
			U	V	W
1	Li	1	1/3	2/3	0.8147
2	Li	2	2/3	1/3	0.3147
3	K	3	0	0	0
4	K	4	0	0	0.5
5	S		1/3	2/3	0.2066
6	O(1)		1/3	2/3	0.0357
7	O(2)	5	0.3417	0.9397	0.2587
8	O(2)		0.6030	0.4020	0.2587
9	O(2)		0.5980	0.6583	0.2587
10	S		2/3	1/3	0.7066
11	O(1)		2/3	1/3	0.5357
12	O(2)	6	0.6583	0.0603	0.7587
13	O(2)		0.9397	0.5980	0.7587
14	O(2)		0.4020	0.3417	0.7587

TABELA II.1 - Coordenadas atômicas da fase  $C_6^6$  do  $\text{LiKSO}_4$  em 300K.

## CAPITULO III

### DESCRICA<sup>˜</sup>O EXPERIMENTAL

Neste capítulo faremos uma descrição do equipamento experimental utilizado nas experiências de constante dielétrica e coeficiente piroelétrico. Descrevemos também a obtenção e preparação das amostras utilizadas nos experimentos, bem como a realização das experiências com a temperatura.

#### III.1 - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA

As medidas de constante dielétrica foram realizadas utilizando um equipamento fabricado pela General Radio Co., constituído por uma ponte de capacitância, modelo 1615-A, com alcance de  $10^{-4}$  pF, um oscilador de audio do tipo 1311-A, operando na frequência de 50Hz a 10kHz, e um detetor de nulo, modelo 1232-A. Todas as medidas foram feitas no modo de três terminais, dois deles possibilitando a medida e o terceiro, proporcionando uma blindagem na capacitância a ser medida.

O equipamento utilizado na refrigeração da amostra foi um criostato "Supervaritemp" para hélio líquido, modelo 8DT, da Jnis Research Company, operando com nitrogênio líquido. A temperatura durante a medida foi mantida constante

dentro de  $\pm 0.1\text{K}$ , por meio de um controlador digital da Lake Shore Cryostronics, modelo DRC-80. O sistema foi operado na freqüência de 10kHz e com uma voltagem de 30V na saída do oscilador de audio, resultando em um campo elétrico na amostra de aproximadamente 500V/cm.

As medidas de constante dielétrica foram feitas no intervalo de temperatura de 90 a 300K, tanto no resfriamento como no aquecimento. Uma montagem deste sistema é mostrado na fig.III.1.

A taxa de temperatura utilizada nos experimentos foi de 0,1K/min.

### III.2 - MEDIDAS DE COEFICIENTE PIROELÉTRICO

As medidas de coeficiente piroelétrico foram feitas utilizando o método direto de corrente [18]. Este método é baseado na observação da variação capacitiva da amostra piroelétrica, a qual gera uma corrente piroelétrica durante a mudança contínua de temperatura. Se a constante de tempo, caracterizando a taxa de mudança de temperatura da amostra cristalina, é muito maior que a constante RC, então o coeficiente piroelétrico pode ser encontrado da expressão  $V = pAR(dT/dt)$ , onde  $V$  é a voltagem piroelétrica, em volts;  $p$  é o coeficiente piroelétrico, em  $\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A$  é a área do eletrodo, em  $\text{m}^2$ ;  $R$  é a resistência combinada da amostra e de "shunt", em  $\Omega$ ;  $(dT/dt)$  é a taxa instantânea da mudança de temperatura da amostra, em  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $C$  é a capacitância

combinada da amostra e do eletrômetro, em farads.

O equipamento utilizado tanto no processo de resfriamento como no aquecimento da amostra, foi um sistema duplex de ciclo fechado de hélio, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, tipo GGI, no intervalo de temperatura de 15 a 300K. Para medir a temperatura, foi usado um termopar de cromel-ouro 0.07 ferro, sendo a voltagem lida através de um multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 346-5A.

A corrente piroelétrica foi medida através de um eletrômetro "shunted" de alta impedância de entrada, da Keithley Instruments, modelo 610C.

O esquema experimental é mostrado na fig.III.2.

### III.3 - OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais foram crescidos no laboratório especializado em crescimento de cristais da UFC, a partir de uma solução aquosa com igual concentração estequiométrica de  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . A solução foi preparada da forma mais pura possível e colocada em cubas especiais de evaporação lenta, com a temperatura controlada em 318K. Após um mês retiravam-se os cristais da solução, os quais eram selecionados através de um microscópio com luz polarizada, onde não foi observado o aparecimento de domínios alternados "twinning" ao longo do eixo c à temperatura ambiente. Sua forma cristalina se constitui de placas hexagonais, como

mostrado na fig.III.3.

Os cortes nos cristais para a preparação das amostras foram feitas por uma máquina a disco de diamante, fabricada pela South Bay Technology, Inc., modelo 650.

As amostras de LKS foram cortadas em placas com superfície perpendicular ao eixo cristalográfico c, para as medidas de constante dielétrica e coeficiente piroelétrico ( $p_3^{\sigma}$ ) e paralela ao eixo c somente para medidas de  $p_{10uz}^{\sigma}$ . As amostras continham área superficial da ordem de 10 a 13mm<sup>2</sup> e espessura de 0,5mm.

Como a capacidade é proporcional a constante dielétrica e o coeficiente piroelétrico à corrente piroelétrica, para uma determinada temperatura, foi então medido no laboratório a capacidade e a corrente piroelétrica do LKS. Para se realizar estas medidas, as superfícies das placas cristalinas foram pintadas com uma emulsão de níquel pulverizado dissolvido em acetato de n-butila e secadas utilizando jatos de ar quente de um secador manual, obtendo um capacitor de placas paralelas. Em seguida fios flexíveis de cobre foram utilizados para contato.

#### III.4 - PROCEDIMENTO

Para as medidas de constante dielétrica, os fios de contato de cobre do capacitor eram soldados aos fios já fixos

na vareta do criostato e então introduzido neste. O sistema era fechado e resfriado. Ao chegar na temperatura a desejada, mantinha-se a temperatura fixa por aproximadamente uma hora, garantido assim uma total acomodação das propriedades termodinâmicas na amostra, no instante da medida. Este procedimento foi realizado tanto no processo de resfriamento como de aquecimento.

Para medir o coeficiente piroelétrico, os fios de contato de cobre do capacitor eram soldados ao cabo blindado que sai do "dedo frio" para o eletrômetro.

A taxa de temperatura nos processos de resfriamento e de aquecimento foram respectivamente 6K/min e 2.5K/min. Como as amostras tinham uma espessura de apenas 0.5mm, o gradiente de temperatura era muito pequeno durante a medida. O capacitor era mantido em contato com o cabeçote de cobre (dentro do "dedo frio") por meio de uma pasta de contato térmico.

## CAPITULO IV

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo faremos uma introdução à teoria fundamental para a compreensão dos resultados experimentais obtidos, que são objetos de estudo desta dissertação.

Inicialmente expomos um resumo das propriedades dielétricas e em seguida apresentamos uma descrição geral da piroelectricidade em cristais.

#### IV.1 - DIELÉTRICOS

Quando um campo elétrico é aplicado em um meio dielétrico constituídos de átomos ou moléculas, as cargas associadas às moléculas responderão ao campo aplicado executando um movimento perturbado. A densidade de carga será diferente daquela que se tem na ausência do campo.

Em geral substâncias simples tem momentos de multipolo zero na ausência de campo aplicado, pelo menos quando é feita uma média sobre muitas moléculas. Desta forma, o multipolo molecular dominante com o campo aplicado é o dipolo. Isto leva a criação de uma polarização elétrica  $\vec{P}$  (momento de dipolo por unidade de volume) no meio, expresso

por:

$$\vec{P}(x) = \sum_n N_n \langle \vec{P}_n \rangle, \quad (1)$$

onde  $\vec{P}_n$  é o momento de dipolo do  $n$ -ésimo tipo de molécula no meio e  $N_n$  é o número médio por unidade de volume do  $n$ -ésimo tipo de molécula no ponto  $x$ . O resultado desta polarização equivale a uma densidade volumétrica de carga  $[-\operatorname{div}(\vec{P})]$  mais uma densidade superficial de carga no dielétrico igual a  $\hat{n} \cdot \vec{P}$ . Da lei de Gauss na forma diferencial. sabemos que para um dielétrico sem excesso de carga,

$$\varepsilon_0 \operatorname{div}(\vec{E}) = \operatorname{div}(\vec{P}), \text{ (sistema M.K.S.)} \quad (2)$$

ou

$$\operatorname{div}(\vec{D}) = 0, \quad (3)$$

onde

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4)$$

é o vetor deslocamento elétrico e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

A polarização de um cristal produzida por um campo elétrico é um exemplo de uma propriedade geralmente anisotrópica. Na aproximação linear a polarização e o campo elétrico estão relacionados por um tensor polar de segunda ordem, pois ambos são vetores polares. Adotando a notação tensorial para os índices e utilizando a notação de soma de Einstein,  $\vec{P}$  pode ser expresso da seguinte forma

$$P = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j, \quad (5)$$

onde  $\chi_{ij}$  é o tensor susceptibilidade dielétrica.

Substituindo a eq(5) na eq(4), obtemos

$$D = \varepsilon_0 E_i + \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j - \varepsilon_{ij} E_j \quad (6)$$

onde

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) \quad (7)$$

é o tensor de permissividade elétrica e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, definido como zero se  $i \neq j$  e um se  $i = j$ ,  $K_{ij} = \varepsilon_{ij}/\varepsilon_0$  é a constante dielétrica.

O campo macroscópico dentro do dielétrico ( $\vec{E}$ ) e o campo aplicado ( $\vec{E}_a$ ) estão relacionados por

$$\vec{E} = \vec{E}_a + \vec{E}_c, \quad (8)$$

onde o campo de despolarização  $\vec{E}_c$  para um dielétrico com a forma de uma placa fina é

$$(9)$$

Este campo é produzido pela densidade de carga induzida na superfície do dielétrico, comentado anteriormente. Desta forma o campo elétrico  $\vec{E}_a$  entre as placas do capacitor e o dielétrico é igual ao vetor deslocamento dividido por  $\varepsilon_0$ , isto é,

$$\frac{\vec{E}_a}{\epsilon_0} = (1 + \chi) \frac{\vec{E}}{\epsilon_0} + \frac{\vec{D}}{\epsilon_0} \quad (10)$$

Se o intervalo entre as placas for pequeno, então

$$|\vec{E}| \approx V/d, \quad (11)$$

onde  $V$  é a voltagem aplicada e  $d$  a espessura do dielétrico.

As eqs (1) e (7) permitem interpretar a constante dielétrica como uma medida do efeito coletivo das polarizações.

#### IV.2 - PIROELÉTRICOS

Alguns cristais tem a propriedade de desenvolver uma polarização quando sua temperatura é variada. Da mesma forma, se a polarização já está presente, a variação na temperatura também a altera. A este fenômeno é dado o nome de piroeletricidade. A expressão que descreve o efeito piroelétrico é:

$$dP_i = p_i dT \quad (12)$$

onde  $P_i$  é a polarização espontânea e  $p_i$  o coeficiente piroelétrico.

Se o cristal é agora mantido sob campo elétrico constante, com a temperatura variando, diferenciando a eq.(4) obtemos que:

$$dD_i = p_i dT \quad (\vec{E} \text{ constante}) \quad (13)$$

O efeito piroelétrico (com  $\mathbf{\hat{E}}$  constante) pode assim ser interpretado como uma polarização ou como um deslocamento elétrico causado pela variação na temperatura [19]. Na prática o momento elétrico assim desenvolvido não persiste, pois imperfeições no cristal permitem a migração de cargas para a superfície. Para se observar a piroeletricidade, deve-se aquecer ou resfriar uniformemente o cristal e observar a mudança na polarização espontânea.

Considerando  $\mathbf{\hat{E}}$  constante, o deslocamento elétrico como uma função do tensor de deformação (strain) e da temperatura,  $D_i = f_i(\eta_{lm}, T)$ , e o "strain" como uma função do tensor de tensão mecânica (stress mecânico) e da temperatura,  $\eta_{lm} = f_2(\sigma_{jk}, T)$ , a diferenciação de  $D$  e  $\eta$  em termos de suas variáveis independentes é dado por:

$$dD_i = \left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\eta} dT + \left[ \frac{\partial D_i}{\partial \eta_{lm}} \right]_T d\eta_{lm} \quad (14)$$

e

$$d\eta_{lm} = \left[ \frac{\partial \eta_{lm}}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T d\sigma_{jk} + \left[ \frac{\partial \eta_{lm}}{\partial T} \right]_{\sigma} dT \quad (15)$$

Substituindo  $d\eta_{lm}$  da equação (15) com  $d\sigma_{kl}$  na equação (14) e dividindo por  $dT$ , obtemos:

$$\left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\sigma} = \left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\eta} + \left[ \frac{\partial D_i}{\partial \eta_{lm}} \right]_T \left( \frac{\partial \eta_{lm}}{\partial T} \right)_{\sigma} \quad (\mathbf{\hat{E}} \text{ constante}); \quad (16)$$

O termo  $\left( \frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma}$  representa o efeito piroelétrico

sob tensão constante. Este é o efeito que poderá ser medido se o cristal for livre para mudar sua forma.

A eq.(16) mostra claramente que o efeito medido é dividido em duas partes. O primeiro, o efeito piroelétrico primário, mede a polarização (deslocamento) que deverá ser produzido pela variação na temperatura, se a forma e volume do cristal forem mantidos constantes. O segundo termo, mede o coeficiente piroelétrico secundário, que é a piroelectricidade produzida devido o cristal ser livre para deformar. Assim quando o cristal é livre para deformar, a expansão térmica produz uma deformação e esta um deslocamento.

A eq.(16) pode ainda ser expressa da seguinte forma

$$\left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\sigma} = \left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\eta} + \left[ \frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T \left[ \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial \eta_{lm}} \right]_T \left[ \frac{\partial \eta_{lm}}{\partial T} \right]_{\sigma} \quad (\text{é constante}) \quad (17)$$

O coeficiente piroelétrico secundário é agora descrito em termos dos coeficientes piezoelétricos, constantes de rigidez elásticas e dos coeficientes de expansão térmica, isto é:

$$p_{sec} = \left[ \frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right]_T \left[ \frac{\partial \sigma_{jk}}{\partial \eta_{lm}} \right]_T \left[ \frac{\partial \eta_{lm}}{\partial T} \right]_{\sigma} = d_{ijk}^T C_{jklm}^T \alpha_{lm}^{\sigma} = d_{i\mu}^T C_{j\lambda}^T \alpha_{\lambda}^{\sigma} \quad (18)$$

Geralmente, o que acontece na prática é que o efeito secundário é numericamente tão grande quanto o primário e em algumas ocasiões o coeficiente primário pode ser muito pequeno para ser observado. O que se mede

normalmente é  $\left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\sigma}$ , e para deduzir  $\left[ \frac{\partial D_i}{\partial T} \right]_{\eta}$  deste, é necessário o conhecimento dos  $d_{i\mu}$ ,  $C_{\mu\lambda}$  e  $\alpha_{\lambda}$  como função da temperatura e frequência.

Nas considerações admitidas até este ponto, assumimos que o estado do cristal é o mesmo em todos os pontos. Caso a variação da temperatura do cristal não seja uniforme para garantir esta homogenização de estados, ocorre o aparecimento do coeficiente piroelétrico terciário. Isto é, a não uniformidade destes estados causa um gradiente de temperatura, que por expansão térmica causa tensão e deformação não uniformes, produzindo uma polarização por efeitos piezoelétricos.

O coeficiente piroelétrico total de um cristal pode ainda ser expresso da seguinte forma:

$$p_i^{\sigma} = p_i^{\eta} + d_{i\mu}^T C_{\mu\lambda}^T \alpha_{\lambda}^{\sigma} \quad (19)$$

• Pelo princípio de Neumann  $p_i^{\sigma}$  deve ser compatível com a simetria do grupo pontual do cristal. Uma consequência imediata é que a piroeletricidade não existe em cristais que possuem centro de simetria.

Uma rápida análise mostra que o momento piroelétrico pode somente estar ao longo de uma direção do cristal que é única, no sentido que ela não é repetida por qualquer elemento de simetria (por exemplo um eixo de simetria). Mas a presença de um eixo de simetria único não é essencial para a existência do efeito piroelétrico. Todas as

direções únicas são polares. No caso do LKS, a direção do vetor piroelétrico  $\vec{P}$  e a forma de suas componentes nas quatro classes não centro simétricos, onde cada classe pertence a uma das quatro fases do LKS, são mostrados abaixo: Hexagonal, trigonal. z paralelo a c.

Classe 6,3 :  $\vec{P}$  paralelo ao eixo 6,3 : (0,0,p)

Ortorrombico. x, y, z paralelo aos eixos cristalográficos a, b, c respectivamente.

Classe mm2 :  $\vec{P}$  paralelo ao eixo diad : (0,0,p)

Monoclínico. y paralelo ao eixo diad, rotação ou inverso, (b).

Classe m :  $\vec{P}$  tem qualquer direção no plano de simetria:

( $p_1, 0, p_3$ ).

Baseados no que foi dito acima, vamos agora obter a expressão para o coeficiente piroelétrico em cada fase do LKS.

### a) Fase Hexagonal

$$p_3^{\sigma} = p_3^{\eta} + d_{3j}^T C_{jl}^T \alpha_l^{\sigma} = p_3^{\eta} + 2d_{31}(C_{11} + C_{12})\alpha_1 + 2d_{31}C_{19}\alpha_3 + + 2d_{39}C_{19}\alpha_1 + d_{39}C_{39}\alpha_3$$

### b) Fase Trigonal

$$p_3^{\sigma} = p_3^{\eta} + 2d_{31}(C_{11} + C_{12})\alpha_1 + 2d_{31}C_{19}\alpha_3 + 2d_{39}C_{19}\alpha_1 + + d_{39}C_{39}\alpha_3$$

## c) Fase Ortorrombica

$$P_3^{\sigma} = P_3^{\eta} + (d_{31}C_{11} + d_{32}C_{12} + d_{33}C_{13})\alpha_1 + (d_{31}C_{12} + d_{32}C_{22} + d_{33}C_{23})\alpha_2 + (d_{31}C_{13} + d_{32}C_{23} + d_{33}C_{33})\alpha_3$$

## d) Fase Monoclínica

$$P_3^{\eta} = (d_{311}C_{1111} + d_{322}C_{1122} + d_{333}C_{1133} + d_{313}C_{1113})\alpha_{11} + (d_{311}C_{2211} + d_{322}C_{2222} + d_{333}C_{2233} + d_{313}C_{2213})\alpha_{22} + (d_{311}C_{1133} + d_{322}C_{2233} + d_{333}C_{3333} + d_{313}C_{3313})\alpha_{33} + (d_{311}C_{1113} + d_{322}C_{2213} + d_{333}C_{3313} + d_{313}C_{3313})\alpha_{13}$$

## e

$$P_1^{\eta} = (d_{111}C_{1111} + d_{122}C_{1122} + d_{133}C_{1133})\alpha_{11} + (d_{111}C_{1122} + d_{122}C_{2222} + d_{133}C_{2233} + d_{113}C_{2213})\alpha_{22} + (d_{111}C_{1133} + d_{122}C_{2233} + d_{133}C_{3333})\alpha_{33} + (d_{111}C_{1113} + d_{122}C_{2213} + d_{133}C_{3313})\alpha_{13}$$

Infelizmente os dados necessários para a obtenção dos  $P_{sec}$  são insuficientes em todas as fases. No capítulo V são mostrados alguns resultados das medidas de coeficiente piroelétrico, onde se pode ver que os resultados estão de acordo com a teoria.

Alguns cristais piezoelétricos não apresentam piroelectricidade. Isto se deve ao fato de que os coeficientes piezoelétricos que entram no cálculo da piroelectricidade ou

são de sinais contrários ou iguais a zero.

A variação de  $p_i^o$  permite a avaliação de mudanças na polarização espontânea  $\Delta P_s$  (4,20,21,22), desde que a condição inicial possa ser determinada. A condição inicial necessária é que  $P_s(T_o) = \text{constante}$ . Para cristais ferroelétricos  $T_o$   $T_c$  (temperatura de Curie) e a constante é igual a zero.

Assim:

$$\Delta P_{si}(T) = \int_{T_o}^T p_i^o(T') dT' \quad (20)$$

Vários trabalhos (23,24,25) tem sido feitos na tentativa de explicar a dependência do coeficiente piroelétrico com a temperatura, para temperaturas muito baixas. Eles estão baseados na semelhança que a forma de curva de  $p_i^o$  de alguns cristais tem com a do calor específico.

A inversão no sinal do coeficiente piroelétrico é um fenômeno que já foi observado em vários materiais (4,20,26). LANG [26] considerou três possíveis explicações para a inversão de sinal.

#### (a) Transição de fase meta-estável

O sinal reverso atribuído a transição de fase meta-estável foi observado quando a temperatura do 5-Clorosalicilideneanilino foi variada rapidamente.

(b) Transição de fase

A polarização espontânea de um piroelétrico pode crescer ou decrescer abruptamente sobre um pequeno intervalo de temperatura se o material submete-se a uma transição de fase para este ponto, como observado para a transição romboedral-ortorrômbica da cerâmica de titanato de bário.

(c) Cancelamento dos coeficientes piroelétrico primário e secundário

Esta interpretação é baseada no fato de que a medida do coeficiente piroelétrico (para  $\sigma$  constante) é a soma do coeficiente para deformação constante ( $p_i^\eta$ ) mais o coeficiente devido ao efeito piezoelettrico como consequência da deformação térmica ( $p_{sec}$ ). Se em uma particular temperatura os dois termos do lado direito da eq.(19) tornam-se iguais, mas com sinais opostos, o coeficiente piroelétrico para "stress" constante ( $p_i^\sigma$ ) torna-se zero. Este fenômeno foi observado no sulfato de lítio monohidratado na uma temperatura de 110K.

A inversão no sinal do coeficiente piroelétrico, é um fenômeno que acontece várias vezes no LKS, como veremos no cap. VI. Felizmente as transições de fase do LKS são bem conhecidas, de forma que podemos afirmar que a inversão do sinal de  $p^\sigma$  nas temperaturas de 193K e 39K é devida as transições de fase.

## CAPITULO V

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Primeiramente neste capítulo faremos uma descrição básica dos resultados experimentais obtidos nas experiências de medidas de constante dielétrica e de coeficiente piroelétrico em cristais de LKS, em seguida discutiremos os mesmos.

#### V.1 - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA

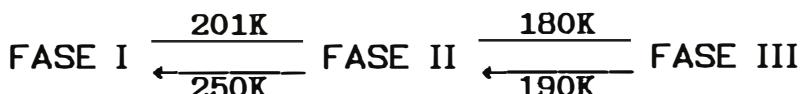
As medidas de constante e perda dielétrica ao longo do eixo z foram feitas tanto no resfriamento quanto no aquecimento das amostras de LKS, no intervalo de temperatura de 80 a 300K. Os resultados estão mostrados nas figuras V.1 e V.2.

No processo de resfriamento, observamos um progressivo decréscimo da constante dielétrica até aproximadamente 200K ocorrendo em seguida um pequeno crescimento, voltando depois a decrescer. Na temperatura de 180K, a constante dielétrica sofre uma mudança abrupta, atingindo o valor máximo de 11, voltando em seguida a decrescer até 150K, a partir desta temperatura o seu valor permanece aproximadamente constante.

No processo de aquecimento, a constante dielétrica apresenta um comportamento inverso aquele relatado acima, mudando apenas as temperaturas em que ocorrem as anomalias.

A perda dielétrica apresenta, tanto no resfriamento quanto no aquecimento das amostras, anomalias nas temperaturas descritas acima.

Estas anomalias nas curvas da constante e perda dielétrica confirmam a existência de duas transições\* de fase neste intervalo de temperatura. Observamos também que estas transições são acompanhadas por fortes histereses térmica. Podemos resumir os resultados obtidos dos experimentos de constante e perda dielétrica em função da temperatura como descritos a seguir.



Estes resultados sugerem que no LKS ocorrem duas transições de fase no intervalo de 80 a 300K, sendo o deslocamento da temperatura de transição devido à histerese térmica de 49K e 10K.

## V.2 - MEDIDAS DE COEFICIENTE PIROELÉTRICO

As medidas do coeficiente piroelétrico no LKS foram realizadas ao longo do eixo z e ao longo do plano xy no

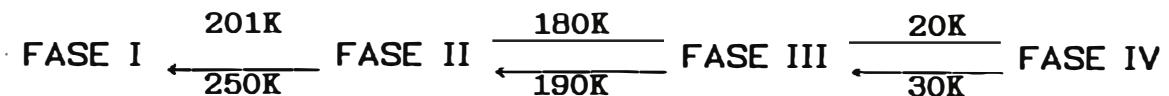
O valor absoluto das temperaturas de transição pode apresentar um erro de até  $\pm 3K$ .

intervalo de temperatura de 15 a 300K, tanto no resfriamento como no aquecimento. Os resultados destas medidas são mostrados nas figuras V.3 e V.4.

No resfriamento da amostra o coeficiente piroelétrico ( $p_3^\sigma$ ) tem sinal positivo à temperatura ambiente. Em 201K ele apresenta uma pequena anomalia e em 180K ocorre uma inversão de sinal passando pelo valor máximo absoluto em 181K. Em 42K o coeficiente piroelétrico agora negativo muda novamente de sinal, atingindo um valor máximo de  $137(\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K})$  para uma temperatura igual a 20K, decrescendo em seguida até próximo de zero.

No processo de aquecimento estas anomalias ocorrem sempre para temperaturas acima das observadas no resfriamento, confirmando a existência de histerese térmica observadas nas medidas de constante dielétrica. O coeficiente piroelétrico medido ao longo do plano xy permanece constante e igual a zero no intervalo de 300 a 80K, mostrando-se em perfeito acordo com a previsão da teoria apresentada no capítulo IV. Abaixo de 80K o coeficiente piroelétrico é negativo, sendo 90% menor que o valor  $p_{10uz}^\sigma$  em 20K. Na temperatura igual a 32K (no processo de resfriamento) seu valor atinge novamente o zero crescendo a seguir até o valor máximo de  $6(\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K})$  em  $T = 20\text{K}$ .

Destes resultados, concluimos que no intervalo de 15 a 300K, o LKS apresenta três transições de fase, mostradas no esquema abaixo:



Dos valores dos coeficientes piroelétricos ( $p_s^\sigma$  e  $p_{10u2}^\sigma$ ) calculamos a variação da polarização espontânea para o LKS, no intervalo de 15 a 300K, tanto no aquecimento ( $T_o = 190K$ ) como no resfriamento ( $T_o = 180K$ ). Os resultados destes cálculos são mostrados nas figs. V.5 e V.6.

Os nossos resultados de  $p_s^\sigma$  e  $\Delta p_{ss}$  no intervalo de 100 a 300K estão em boa concordância com os resultados obtidos por BRECZEWSKI et al [5].

Na realidade, o coeficiente piroelétrico no processo de resfriamento tem o sinal contrário daqueles das figs. V.1 e V.2, isto se deve ao fato que neste processo  $T$  é negativa. Assim os valores de  $p_s^\sigma$  e  $p_{10u2}^\sigma$  no resfriamento foram multiplicados pelo sinal de menos.

### V.3 - DISCUSSÃO

Observamos nas seções anteriores que o LKS apresenta três transições de fase no intervalo de 15 a 300K. As transições de fase em 250K, 190K e 30K quando no aquecimento das amostras e 201K, 180K e 20K respectivamente, quando no resfriamento, de primeira ordem.

Para facilitar a análise dos resultados, discutiremos cada fase separadamente. Utilizamos os

resultados de espalhamento Raman obtidos no laboratório do Departamento de Física da UFC, em anos recentes, para complementar nossa discussão. As temperaturas das transições de fase, que iremos relatar nesta seção, serão aquelas encontradas no resfriamento e nos limitamos apenas a comentar suas histereses.

#### V.3.1 - FASE I

Esta fase do LKS foi exaustivamente estudada por técnicas de difração de raio-X [1,27] e difração de neutrons [28,29], além de várias outras técnicas, e todos estes autores reportam esta fase como hexagonal pertencente ao grupo espacial  $C_6^6(P3_1)$ , com duas moléculas por célula unitária, e todos os íons ocupam sítios de simetria  $C_3$ , com parâmetros de rede  $a = b = 5.140\text{\AA}$ ,  $c = 8.617\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ .

Nossos resultados de constante dielétrica e coeficiente piroelétrico, nesta fase estão em excelente acordo com aqueles já encontrados na literatura [5,9,10,11]. Acreditamos ser a fase da temperatura ambiente, hexagonal e pertencente ao grupo espacial  $C_6^6$ .

#### V.3.2 - FASE II

Nossos dados de medidas elétricas não deixam dúvidas que o LKS experimenta uma transição de fase em  $T = 201\text{K}$ , com histerese térmica de  $49\text{K}$ . O coeficiente

piroelétrico medido ao longo do plano xy, apresenta um valor constante igual a zero, mostrando que a polarização espontânea permanece com o mesmo valor constante da fase I.

Os espectros Raman [15] revelam dois fatos marcantes nesta transição. O primeiro é o surgimento repentino do modo de frequência de  $1200\text{cm}^{-1}$  pertencente a representação  $E_1(\text{LO})$  do grupo  $C_6$  na fase hexagonal, na representação descrita pela geometria  $x(zx)y$  na fase seguinte. O outro fato marcante é que a representação A(TO) não sofre alteração nesta transição e seus espectros se mantêm constantes no intervalo de temperatura entre 300K e 190K tanto no aquecimento quanto no resfriamento das amostras.

Este mesmo comportamento é exibido pelo  $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$  (LAS) e pelo  $\text{LiCsSO}_4$  (LCS) em suas transições com a temperatura. No  $\beta$ -LAS esta transição acontece na temperatura de 284K, sem histerese térmica, levando a estrutura ortorrômbica  $C_{2v}$ , à temperatura ambiente, para a estrutura monoclinica  $C_{2h}^5$ , reportada por MARTINS et al [30] e por KRUGLIK [31]. Segundo KRUGLIK et al [31], de seus estudos de difração de raio-X, a transição experimentada pelo  $\beta$ -LAS é provocada por uma rotação dos íons de  $\text{SO}_4$  em torno do eixo z. MARTINS et al [30] mostraram que esta transição não afeta a representação irredutível A(TO) do grupo  $C_{2v}$  com geometria  $x(zz)y$ , porém afetam as geometrias  $y(zx)z$  e  $z(yz)x$  correspondendo respectivamente às representações irredutíveis  $B_1(\text{TO})$  e  $B_2(\text{TO})$  do grupo fator  $C_{2v}$ .

No LCS, a transição acontece a 202K sem histerese térmica, levando a estrutura ortorrômbica  $D_{2h}^{16}$ , à temperatura ambiente, para uma estrutura monoclinica  $C_{2h}^5$ . KRUGLIK et al [31], através de medidas de difração de raio-X, mostraram que esta transição é provocada pela rotação dos tetraedros de  $SO_4$  em torno do eixo z. PEREIRA [32], através de espalhamento Raman, mostrou que esta transição não afeta os modos da representação irreduzível  $A_g$  de geometria  $y(zz)z$  do grupo fator  $D_{2h}$ . Ele também mostrou que as representações irreduzíveis  $A_g$  e  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$  do grupo fator  $D_{2h}$  com geometria de espalhamento descritos por  $z(xx)y$ ,  $z(yx)y$ ,  $z(xz)y$  e  $z(yz)y$  respectivamente, eram afetadas durante a transição.

Conforme BANSAL et al [4], o rearranjo dos átomos associados com esta transição de fase, consistiria simplesmente na reorientação de um dos tetraedros  $SO_4$  por  $60^\circ$  em torno do eixo c com os outros átomos permanecendo fixos em suas posições originais. Este argumento se baseia no fato de haver um modo ( $\approx 45\text{ cm}^{-1}$ ) de grande largura ( $\approx 40\text{cm}^{-1}$ ) que sofre uma grande mudança na transição. OLIVEIRA [15] observou a transformação do modo  $43\text{cm}^{-1}$  em dois outros com frequência de  $61\text{cm}^{-1}$  e  $135\text{cm}^{-1}$  da representação  $E_1(\text{TO}) + E_1(\text{LO})$ .

Resultados de raio-X de TOMASZEWSKI et al [6], entretanto, indicam o surgimento de um plano de espelho sem o desaparecimento do eixo hexagonal. Com base nestes resultados, estes autores concluíram que esta fase pertencia ao grupo espacial  $C_{6v}^4(P6_3mc)$ . TOMASZEWSKI et al [6] não

conseguiram medir os parâmetros de rede nesta fase. Estes autores concluíram que esta transição era provocada por uma rotação de cerca de  $27^\circ$  em torno do eixo c dos tetraedros

Devido a existência de contradição nas interpretações dos resultados de espalhamento Raman e de raio-X, OLIVEIRA [15] apresentou um modelo que pode acomodar tanto as observações de Raman como as de raio-X.

Se apenas um dos tetraedros  $\text{SO}_4$  gira, segundo BANSAL et al [4], a fig.II.2.c mostra que o grupo espacial é  $C_{3v}^4$ . OLIVEIRA [15] achou mais provável que haja uma troca generalizada na orientação de todos os tetraedros, terminando com uma distribuição aleatória de ambas as orientações possíveis. Desta forma, no final, a estrutura teria uma desordem espacial com 50% dos  $\text{SO}_4$  numa orientação e os outros 50% na outra. A estrutura final das células superpostas seria então mostrada na fig.II.4.

Em consequência desta orientação média, o espectro de raio-X mostraria linhas superpostas devido aos dois tipos de orientação, já que a probabilidade de cada uma delas é a mesma. Esta superposição leva a um grupo médio do tipo  $C_{\infty v}^4$ , com o aparecimento de um plano de reflexão.

Do ponto de vista da espectroscopia Raman, ambas as orientações correspondem, separadamente, a uma simetria. Este modelo concorda então com os resultados de BANSAL et al

[4] e a explicação para a total similaridade nos espectros das geometrias  $x(zx)y$  e  $x(yx)y$  da representação  $E$ , do grupo pontual  $C_{3v}$ , formada agora pela soma das representações  $E_1$  e  $E_2$  dos grupos  $C_6$  correspondendo as geometrias  $x(zx)y$  e  $x(yx)y$  respectivamente, na região dos estiramentos, como mostram as figs. V.7 e V.8.

Resultados de espalhamento Raman [15] mostram que os espectros não "sofrem" modificações na representação irreduzível  $A(T0)$ , da geometria  $y(zz)x$ , nesta transição. Isto mostra que todas as mudanças ocorrem somente no plano basal  $xy$ .

A desordem espacial proposta por OLIVEIRA [15], pode ser justificada pelas observações de EPR de FONSECA et al [7]. Os espectros de EPR em  $T=226K$  mostram 12 linhas que são provenientes do desdobramento de cada uma das 3 linhas vistas nos espectros à temperatura ambiente, sendo que cada uma delas deu origem a 4 novas linhas. Isto pode ser entendido se houver um pequeno deslocamento angular relativo das bases do tetraedro, gerando desta forma 12 orientações magneticamente distintas dos íons  $SO_4^{2-}$ .

FONSECA et al [7] estimaram este pequeno deslocamento como sendo mais ou menos 6 graus. Tal deslocamento destrói a possibilidade de um plano de reflexão paralelo ao eixo  $c$ , o que levaria esta fase a uma estrutura ortorrômbica.

Uma fase incomensurável, no intervalo de temperatura de 226 a 186K, foi proposta por FONSECA et al [7]. Medida de constante dielétrica, coeficiente piroelétrico e Raman não são suficientes para descartar tal possibilidade. Entretanto, não há evidências de linhas satélites nos experimentos difração de neutrons e de raio-X.

Os resultados de constante dielétrica e coeficiente piroelétrico mostram que a transição em 201K apresenta larga histerese. Abaixo do ponto de transição a constante dielétrica mostra uma forte dependência com a temperatura, isto é visto claramente na fig.V.1 . Esta dependência com a temperatura está relacionada com a desordem espacial proposta por OLIVEIRA [15], podendo ser atribuída a uma movimentação na estrutura de paredes de domínio. Concluimos que o LKS experimenta em 201K uma transição de primeira ordem, motivada por uma desordem espacial, provocada pela rotação dos tetraedros  $SO_4$  por  $60^\circ$  em torno do eixo c, levando a estrutura hexagonal do LKS pertencente ao grupo espacial  $C_6^6(P6_3)$  para uma estrutura trigonal do grupo espacial  $C_{3v}(P31c)$ , com o mesmo número de moléculas por célula unitária, com todos os íons ocupando sitios de simetria  $C_3$ .

### V.3.3 – FASE III

A transição em 180K, que no aquecimento ocorre em 190K, foi primeiramente estudada por TOMASZEWSKI et al [6] usando difração de raio-X. Estes autores propuseram que o cristal de LKS passa de uma simetria  $C_{3v}^4$  para uma estrutura

ortorrômbica em 190K possivelmente pertencendo ao grupo espacial  $C_{2v}^{12}$  ( $Cmc2_1$ ). Eles concluíram que esta transição é devida ao congelamento do oxigênio no topo do tetraedro  $SO_4$ .

Medidas de espalhamento Raman feitas por OLIVEIRA [15], mostraram que a transição que ocorre em 180K é de primeira ordem, conforme pode ser observado nas figs.V.9, V.10 e V.11.

Um diferente modelo, que necessariamente não supõe o congelamento do oxigênio do topo do tetraedro, sendo mais compatível com as medidas de espalhamento Raman e constante dielétrica, foi proposto por OLIVEIRA [15]. Segundo este modelo, em temperaturas próximas do ponto de transição ( $T=180K$ ), os íons de sulfato começam a librar fortemente ao redor de um eixo paralelo ao eixo  $c$  que passa através do íon sulfato. Estas librações estariam ligadas a um modo pertencendo a representação  $B_1$  do grupo espacial  $C_{sv}$  (médio) que não é ativo nem no Raman nem no infra-vermelho. Esta libração do modo  $B_1$  poderá levar a transição em 180K a um arranjo aproximadamente como o mostrado na fig.II.5

Segundo este modelo, neste ponto o íon oxigênio do topo do tetraedro  $SO_4$  ocupa posições aleatórias ao redor do eixo  $c$ , a estrutura poderia ser, em média, ortorrômbica. Entretanto, o aparecimento do modo  $\nu_3$  do  $SO_4$  (stretching) no espectro Raman zz, evidencia claramente uma mistura com as representações originais xz e yz. Isto somente seria possível o sítio local evolui para uma simetria  $C_1$  a

transição. Esta evolução é gradualmente mostrada por trocas que aparecem nos espectros em 180K.

Segundo OLIVEIRA [15] a libração do modo  $B_1$  na fase  $C_{\text{sv}}^{12}$  (média) poderá ser ativa no Raman em fases de simetria menores, abaixo da transição. Este é provavelmente o modo de baixa frequência ao redor de  $50\text{cm}^{-1}$ , observado por ele nos espectros xy em temperaturas abaixo de 180K, no aquecimento e mostrado na fig.V.12.

Segundo ainda OLIVEIRA [15] as medidas de constante dielétrica estão consistente com a gradual acomodação da estrutura da célula abaixo desta transição. Após a súbita descontinuidade no ponto de transição, tanto nas curvas de constante dielétrica como na de perda dielétrica, observa-se uma dependência com a temperatura até em redor de 150K. OLIVEIRA [15] afirma que é possível que por volta de 150K, onde as modificações graduais no espectro Raman se completam, o íon oxigênio do topo do íon sulfato tetraédrico seja congelado em uma posição compatível com a simetria local  $C_1$ . Provavelmente, este congelamento é acompanhado por um rearranjamento nas posições dos íons sulfatos, levando a uma estrutura monoclinica, como proposto por vários autores [33,34].

OLIVEIRA [15] salienta ainda que as lentas modificações na estrutura da célula, começando no ponto de transição (180K) e terminando ao redor de 150K, podem ser descritas como devidas a uma transição de ordem-desordem

nesta região, indo para uma estrutura ortorrômbica (média) quando o oxigênio do topo está se movimentando rapidamente, ou para uma estrutura monoclinica, quando estes se congelam aleatoriamente em uma das posições possíveis.

Tecemos agora alguns comentários do que foi proposto por OLIVEIRA [15], para esta transição de fase. Esta transição não pode ser provocada por rotações dos tetraedros  $SO_4$  em torno de um eixo paralelo ao eixo  $c$ , visto que esta rotação levaria a não modificação do espectro Raman da geometria de espalhamento  $x(zz)y$  correspondendo a representação irredutível  $A_1(TO)$ , na fase  $C_{3v}^4$  e na fase  $C_{2v}^{12}$  proposta por TOMASZEWSKI et al [6].

Os nossos resultados de medidas de constante dielétrica, mostram que na temperatura de 180K a curva de constante dielétrica muda de forma abrupta, indicando uma transição de primeira ordem, abaixo desta temperatura ela decresce rapidamente até por volta de 150K, indo aproximadamente constante até 90K.

Podemos observar na fig.V.3 que o coeficiente piroelétrico medido ao longo do eixo  $z$ , para  $T = 180K$  troca o sinal, indicando a ocorrência de uma transição de fase. Já o coeficiente piroelétrico medido ao longo do plano  $xy$  não apresenta nenhuma anomalia nesta temperatura, entretanto na temperatura de 80K o coeficiente piroelétrico sai de zero para um valor negativo, permanecendo assim até 42K.

Baseados em toda esta discussão, nós propomos, um modelo baseado nas rotações dos tetraedros  $SO_4$  em torno do eixo no plano  $xy$  passando pelo enxofre. Estas rotações seriam de  $108^\circ$  levando os da simetria local  $C_{3v}$  para uma simetria  $C_{2v}$ , mostrada na fig.V.13.

Estas rotações de  $108^\circ$  em torno do eixo contido no plano  $xy$  passando pelo enxofre, podem induzir mudanças nos espectros da representação  $A_1(TO)$  da geometria  $x(zz)y$ . Estas rotações são combinações de rotações em torno de eixos paralelos ao plano  $xy$ , da fase trigonal, e passando pelo enxofre, ativas no Raman, e pertencentes a representação irreduzível  $E$  do grupo pontual  $C_{3v}$ . Assim, as mudanças repentinas na representação  $A_1(TO)$  com o surgimento dos modos de  $1200\text{cm}^{-1}$  do tipo  $\nu_3$ , e de  $42\text{cm}^{-1}$ , entre outros, estariam justificadas sem a presença de misturas de polarizações propostas por OLIVEIRA [15].

Observamos que as mudanças nas geometrias  $x(zx)y$  e  $x(yx)y$  também são marcantes. A mais importante é o aumento repentino de intensidade do modo de  $1015\text{cm}^{-1}$  da representação  $A_1(TO)$  e antes proibido nestas geometrias. Este aumento de intensidade chega a ser de 10 vezes. Também é importante o desaparecimento do modo de  $61\text{cm}^{-1}$  e o surgimento de dois modos de  $52\text{cm}^{-1}$  e  $65\text{cm}^{-1}$  da geometria  $x(zx)y$  e o aparecimento de modos de  $56\text{cm}^{-1}$ ,  $73\text{cm}^{-1}$ ,  $103\text{cm}^{-1}$  e  $208\text{cm}^{-1}$ .

Fazemos agora alguns comentários do que foi proposto por FONSECA et al [7], acerca da possibilidade de

uma fase incomensurável no intervalo de 175K até por volta de 90K. Uma fase incomensurável é teoricamente possível desde que o produto direto das representações de dois modos que formam o invariante de LIFSHITZ contenha uma representação totalmente simétrica. Um desses modos poderá ser o modo libracional  $A_2$ , do grupo fator  $C_{3v}$ . O outro modo poderá pertencer a mesma representação, para dar um produto direto pertencendo a representação totalmente simétrica, como o requerido pela condição de LIFSHITZ. Este poderá ser um modo de deformação, envolvendo o deslocamento relativo dos íons sulfatos. Entretanto, a interação destes dois modos, levariam a uma modulação na direção do eixo c, que embora possível, não é requerida por nenhuma consideração de simetria ou energia. OLIVEIRA [15] constatou a não evidência de qualquer modo "soft" nos espectros Raman neste intervalo de temperatura. A não existência destes modos descarta a existência de uma transição de fase incomensurável no LKS neste intervalo de temperatura.

A fase III do LKS é descrita por TOMASZEWSKI et al [6], como tendo estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $C_{2v}^{12}$  ( $Cmc2_1$ ), com duas moléculas por célula unitária, e todos os íons ocupam sítios de simetria  $C_s$  do tipo a. Seus parâmetros de rede medidos por estes autores a temperatura de 170K são:  $a = 5.167\text{\AA}$ ,  $b = 8.777\text{\AA}$  e  $c = 8.6191\text{\AA}$ , conforme referência [35].

Os dados de coeficiente piroelétrico medidos na direção do plano xy, sugerem que a fase ortorrômbica

compreende uma região de 180 a 90K, visto que a classe mm2 permite somente piroeletricidade no eixo z.

TOMASZEWSKI et al [35], estudaram o comportamento dos parâmetros de rede do LKS na fase ortorrômbica. Eles observaram um forte decréscimo dos parâmetros c e b, com a temperatura logo abaixo de 180K e um considerável aumento do parâmetro a. Este comportamento dos parâmetros da rede ortorrômbica, leva a uma distorção na célula unitária da fase ortorrômbica. Esta distorção é refletida na mudança gradual do espectro Raman, observado abaixo de 180K.

Na fase ortorrômbica os 39 modos normais de vibração do LKS ativos no Raman têm a seguinte distribuição: dos 11 modos  $A_1$ , 5 são translacionais externos, 1 do tipo  $\nu_1$ , 1 do tipo  $\nu_2$ , 2 do tipo  $\nu_3$  e 2 do tipo  $\nu_4$  do  $SO_4$ . Os 11 modos  $B_1$  seguem a mesma distribuição. Dos 9 modos  $A_2$ , 3 são translacionais externos, 3 libracionais externos, 1 do tipo  $\nu_2$ , 1 do tipo  $\nu_3$  e 1 do tipo  $\nu_4$  do  $SO_4$ . Os 8 modos  $B_2$  são 2 translacionais externos, 3 libracionais externos, 1 do tipo  $\nu_2$ , 1 do tipo  $\nu_3$  e 1 do tipo  $\nu_4$  do  $SO_4$ .

Para melhor entendermos os espectros das geometrias  $x(zz)y$ ,  $x(zx)y$  e  $x(yx)y$ , convém salientar que os eixos x e y da fase ortorrômbica não coincidem com os eixos x e y da fase hexagonal ou trigonal. Então as geometrias  $x(zz)y$  correspondem  $A_1(TO)$ ,  $x(zx)y$  a  $B_1+B_2$  e  $x(yx)y$  a  $A_1+A_2$  para o grupo  $C_{2v}$ , na fase ortorrômbica.

Os valores das freqüências em  $\text{cm}^{-1}$  dos modos normais de vibração para o LKS em cada representação irreduzível do grupo pontual e em cada geomatria de espalhamento são mostradas na tabela de V.1, com uma classificação dos modos. Como conhecemos os valores das freqüências dos modos  $A_1$ , podemos separar na geometria  $x(yx)y$  os valores das freqüências dos modos  $A_2$ . Estes valores em  $\text{cm}^{-1}$  foram extraídos dos espectros Raman para uma temperatura de 180K no aquecimento e em 170K no resfriamento. Fomos capazes de identificar 5 modos translacionais externos, 1 modo do tipo  $\nu_2$ , 1 modo do tipo  $\nu_1$ , 2 do tipo  $\nu_4$  e 2 do tipo  $\nu_9$  do  $\text{SO}_4$  para a representação  $A_1$ , perfazendo um total de 11 modos, que são todos os modos previstos para esta representação na análise vibracional. Dos 9 modos previstos para representação  $A_2$  fomos capazes de identificar: 5 modos translacionais e libracionais externos, 1 do tipo  $\nu_2$ , 1 do tipo  $\nu_4$  e 1 do tipo  $\nu_9$  do  $\text{SO}_4$ , num total de 8 modos. Dos 19 modos pertencentes às representações  $B_1$  e  $B_2$  fomos capazes de identificar 16 modos, sendo 7 translacionais e libracionais externos, 2 do tipo  $\nu_2$ , 3 do tipo  $\nu_9$ , 1 do tipo  $\nu_1$  e 3 do tipo  $\nu_4$  do  $\text{SO}_4$ .

Na fase trigonal, segundo OLIVEIRA [15] existem 3 modos translacionais externos, na fase ortorrômbica temos 5 modos translacionais externos. Estes modos contribuem para a mudança na polarização ao longo do eixo  $z$ , produzindo a mudança no coeficiente piroelétrico nesta transição. Como na primeira transição, o valor do coeficiente piroelétrico continua constante (igual a zero) ao longo do plano  $xy$ .

O desdobramento dos modos  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , do  $\text{SO}_4$  em todas as geometrias de espalhamento, mostra que a estrutura tetraédrica destes íons vai sofrendo distorções, levantando as degenerescências destes modos.

A uma temperatura de 100K já se observa a presença de 18 modos na representação descrita pela geometria  $x(zz)y$ , 17 modos para a geometria  $x(zx)y$  e 22 modos para a geometria  $x(yx)y$ . O máximo permitido seria 11 modos para a geometria  $x(zz)y$ , 19 para a  $x(zx)y$  e 20 para a  $x(yx)y$  correspondendo, respectivamente, às representações  $A_1(\text{TO})$ ,  $B_1 + B_2$  e  $A_1 + A_2$  do grupo fator  $C_{2v}$  do LKS nesta fase. Então, podemos concluir que os íons sulfato se deformam, produzindo uma desordem orientacional, quebrando a simetria local requerida pelos espectros Raman para fase ortorrômbica  $C_{2v}^{12}$ , via deslocamento dos íons de  $\text{SO}_4$  dos sítios de simetria  $C_s$  para sítios de simetria  $C_1$ . É plausível que os resultados de EPR obtidos por FONSECA et al [7] estejam relacionados com a grande desordem no íon sulfato, embora a inicialização seja por volta de 170K, como descrito anteriormente. Podemos notar que para temperaturas abaixo de 83K, os espectros de EPR de FONSECA et al [7] mostram a existência de somente centros magneticamente distintos para o íon  $\text{SO}_4$ . Isto sugere que o congelamento do íon oxigênio do topo do sulfato ficará numa posição tal que os dois íons sulfatos na célula se orientam equivalentemente.

Só podemos entender este comportamento, se o oxigênio do topo dos íons  $\text{SO}_4$ , pressionasse em redor do eixo

paralelo a z passando pelo enxofre, em movimento lento, de tal forma que a cada instante a simetria local do sítio ocupado pelo  $\text{SO}_4$  seja  $C_1$ , produzindo o rebaixamento da simetria da fase ortorrômbica para uma fase monoclinica como proposto por IVANOV [34]. Assim a simetria  $C_{2v}^{12}$  seria uma simetria média para estas temperaturas.

As medidas elétricas não revelam nenhuma mudança que nos levasse a propor uma transição de fase para o LKS neste intervalo de temperatura (40 a 170K).

#### V.3.4 - FASE IV

As medidas de coeficiente piroelétrico para o LKS revelam mudanças consideráveis em 20K, acompanhadas por uma histerese de 10K. Estas variações abruptas que ocorrem nestas medidas foram observadas nos espectros Raman obtidos por MENDES FILHO et al [8], da geometria  $y(xz)y$  para o LKS. MENDES FILHO et al [9] observaram também mudanças abruptas nos valores da constante dielétrica nesta temperatura. Só podemos entender estas variações, se o LKS experimentar nesta temperatura, uma transição de fase, levando a uma fase ortorrômbica para uma fase e simetria menor.

O comportamento do coeficiente piroelétrico ao longo do plano  $xy$  nesta região de temperatura, indica que a polarização espontânea está variando com a temperatura ao longo deste plano. Por outro lado, como descrito na seção precedente, a estrutura do KLS mostrava uma acomodação para

uma simetria menor, motivada pela lenta precessão do oxigênio do topo dos íons  $\text{SO}_4$ , distorcendo a estrutura tetraédrica destes íons e levantando a degenerescência dos modos  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , do  $\text{SO}_4$  e dois modos do tipo Li-O. Este movimento do oxigênio do topo dos íons  $\text{SO}_4$  é congelado, levando este oxigênio a uma posição tal que induzem mudanças na polarização no plano xy. Mudanças também ocorrem ao longo de z, pelo aumento de participação de modos transversos óticos do tipo translacionais externos na representação descrita pela geometria  $x(zz)y$ .

As mudanças no coeficiente piroelétrico ao longo e z e no plano xy, levam a estrutura do LKS a pertencerem a uma simetria com grupo fator  $C_s$ , de acordo com a descrição da referência [19]. Por outro lado, a existência de somente duas moléculas por célula unitária e dos íons de  $\text{SO}_4$  ocuparem o mesmo sítio de simetria do tipo  $C_1$  nos levam a acreditar que essa transição leva a estrutura ortorrômbica do grupo  $C_{2v}^{12}$ , para uma estrutura monoclinica pertencente a um dos grupos espaciais  $C_s^1$  ou  $C_s^2$ .

Esta transição é de primeira ordem, como mostram nossos resultados de medidas elétricas, via congelamento da precessão do oxigênio do topo dos íons  $\text{SO}_4$  fora do eixo de simetria destes tetraedros. Representamos esta transição esquematicamente na fig.V.14.

Concluimos nos nossos estudos que esta fase do LKS é monoclinica pertencendo a um dos grupos espaciais  $C_s^1$  ( $P11m$ )

ou  $C^2$ (P11b), com duas moléculas por célula unitária e todos os íons ocupando os sítios de simetria  $C_1$  do tipo a.

X(ZZ)Y A <sub>1</sub> (TO)	X(YX)Y A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>		X(ZX)Y B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	CLASSIFICAÇÃO
42		52	56	T(SO <sub>4</sub> ) ou
		65	73	
		107	104	T(K) ou
		125	130	L(SO <sub>4</sub> )
133				
210				
379		410	415	Li-O
444	444		447	Li-O
466	466		467	$\nu_2$
		474	477	$\nu_2$
	623		623	$\nu_4$
		637	637	$\nu_4$
	650		650	$\nu_4$
	1015	1015	1015	$\nu_1$
				$\nu_9$
	1125	1125	1125	$\nu_9$
1205	1205		1205	$\nu_9$
			1210	$\nu_9$

TABELA V.1 - Os valores das frequências dos modos normais de vibração do LKS, em  $\text{cm}^{-1}$  para a fase ortorrômbica C<sub>2v</sub>

## CAPITULO VI

### CONCLUSÕES

Apresentamos neste capítulo um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos capítulos anteriores e apresentamos algumas sugestões para futuros trabalhos.

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- a) As medidas elétricas confirmaram a existência de três transições de fases no cristal de LKS, no intervalo de temperatura de 15 a 300K.
- b) Na transição em 201K o LKS comporta-se de forma análoga aos cristais LAS e LCS que experimentam sua primeira transição de fase para temperaturas abaixo da ambiente, via rotações dos íons  $\text{SO}_4$  em torno do eixo c, sem produzir mudanças nas representações irreduutíveis A(TO) de seus grupos de simetria para geometria de espalhamento  $x(zz)y$ .
- c) Propomos um novo modelo para a fase III ( $T < 180\text{K}$ ). A estrutura do cristal nesta fase é ortorrômbica, provocada pela rotação dos íons  $\text{SO}_4$  por  $108^\circ$  em torno de um eixo

contido no plano basal.

d) Identificamos e classificamos os modos normais de vibração do LKS, nas representações irreduutíveis do grupo fator  $C_{2v}$  na fase ortorrômbica de simetria  $C_{2v}^{12}$  para a temperatura de 180K, dando o valor das freqüências destes modos em  $\text{cm}^{-1}$ .

e) Descartamos para esta temperatura de 180K, qualquer possibilidade de mistura entre as representações identificadas pelas geometrias de espalhamento  $x(zz)y$  e  $x(zx)y$  descritas por OLIVEIRA [15].

f) Descrevemos a terceira transição de fase, como sendo provocada pelo congelamento do oxigênio do topo dos íons  $\text{SO}_4$  fora do eixo c, transformando a estrutura ortorrômbica em monoclinica, pertencente a um dos dois grupos espaciais  $C_s^1(\text{P}11b)$  ou  $C_c^2(\text{P}11m)$ , com duas moléculas por célula unitária, com todos os íons em sítios  $C_1$  do tipo a.

Estes modelos encerram o estudo do comportamento deste material no intervalo de temperatura de 15 a 300K. Eles abrem novas perspectivas para estudos com técnicas de espalhamento Brillouin, difração de raio-X e de neutrons, birrefrigênciia e atividade ótica, além de outras técnicas. Estudos de medidas elétricas e espalhamento Raman e Brillouin em função da pressão uniaxial, também contribuiriam para melhor entender o comportamento deste material.

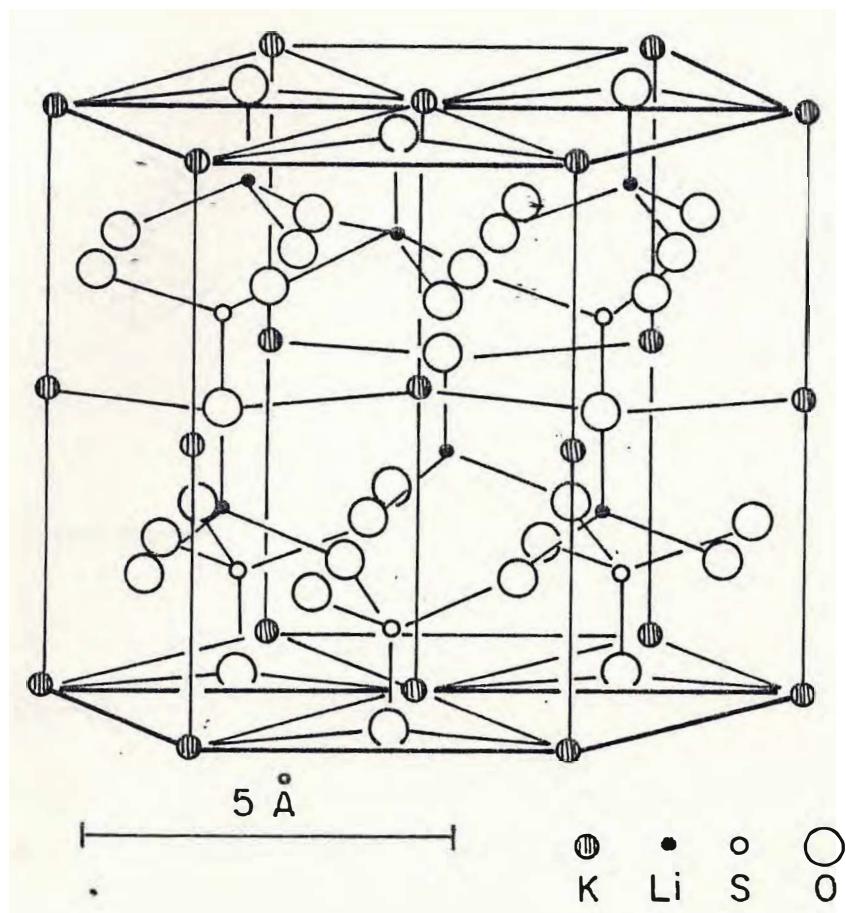


FIGURA II.1 - Estrutura Cristalina "média" do  $\text{LiKSO}_4$   
à temperatura ambiente. Ref.[1].

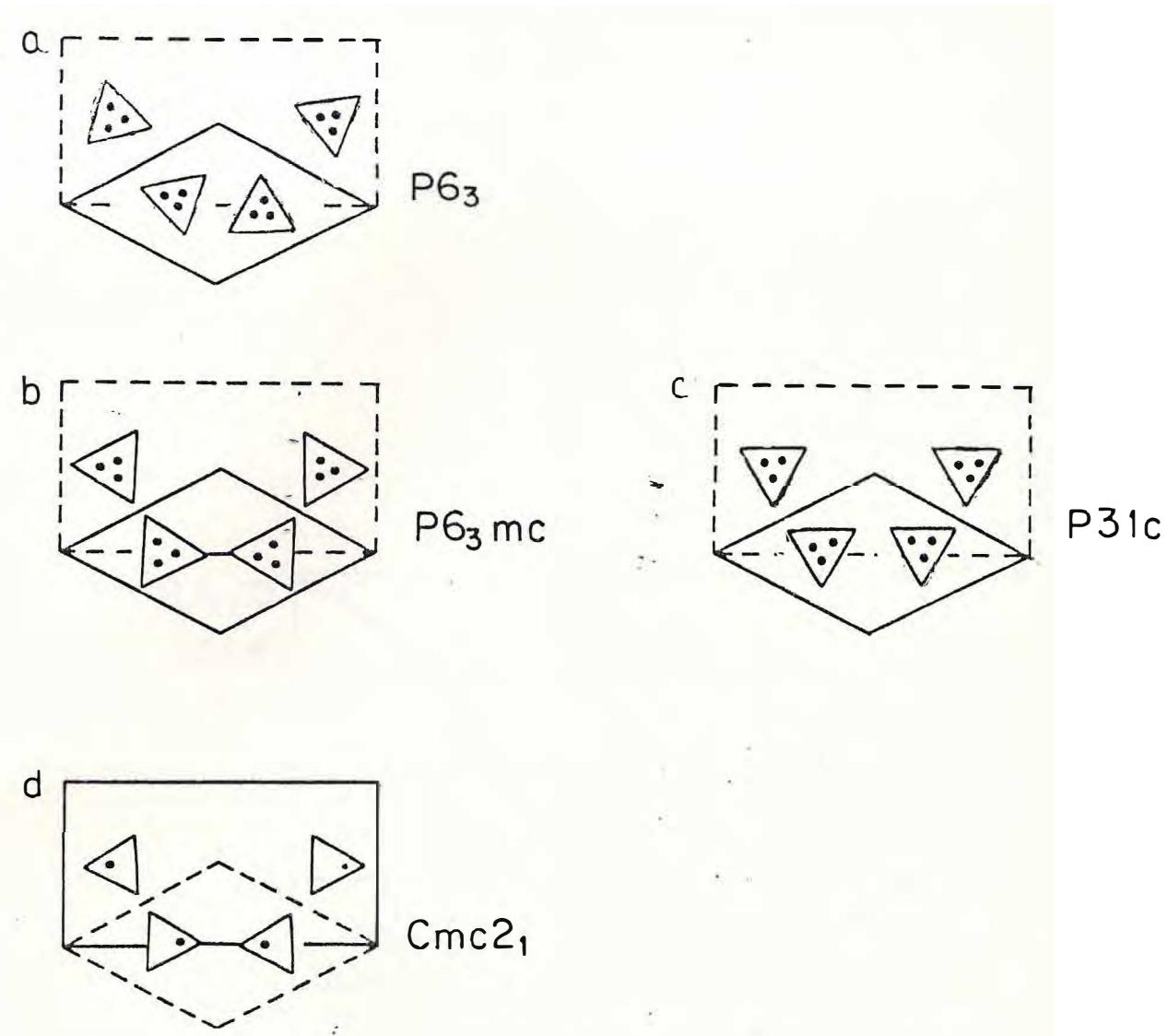


FIGURA II.2 A estrutura do cristal  $\text{LiKSO}_4$  em consecutivas fases. Os triângulos representam o tetraedro  $\text{SO}_4$ . Os átomos de oxigénios do topo do tetraedro  $\text{SO}_4$  ocupam posições aleatórias e são omitidos. A célula unitária real compatível com o grupo espacial é representada por linhas cheias e a pseudo-célula por linhas pontilhadas; a) Fase Hexagonal na temperatura ambiente; b) Fase intermediária, também a hexagonal (TOMASZEWSKI et al); c) Fase trigonal (BANSAL et al); d) Fase ortorrômbica.

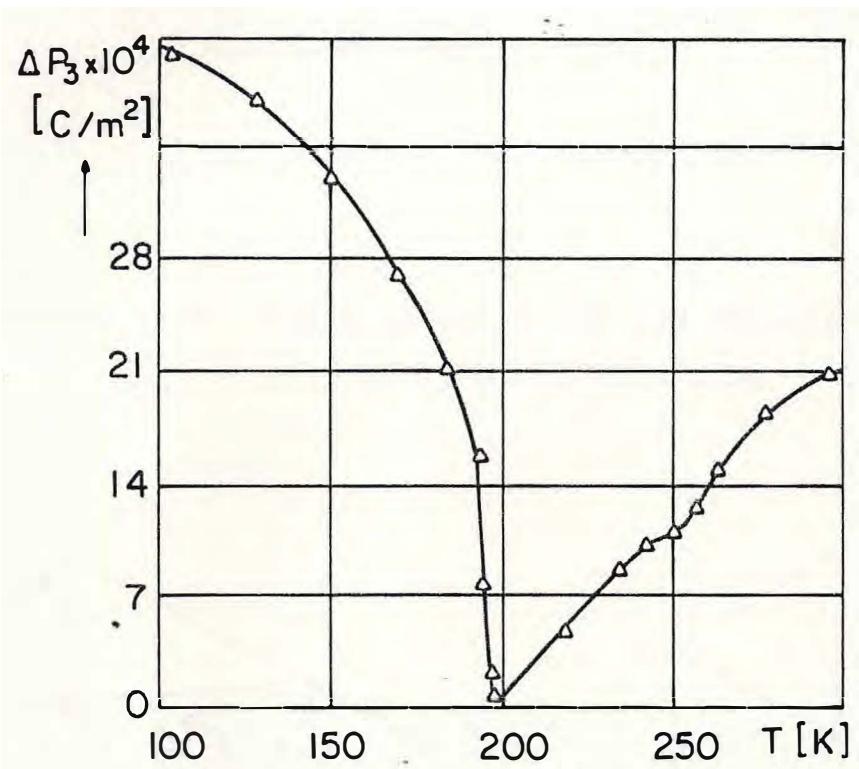
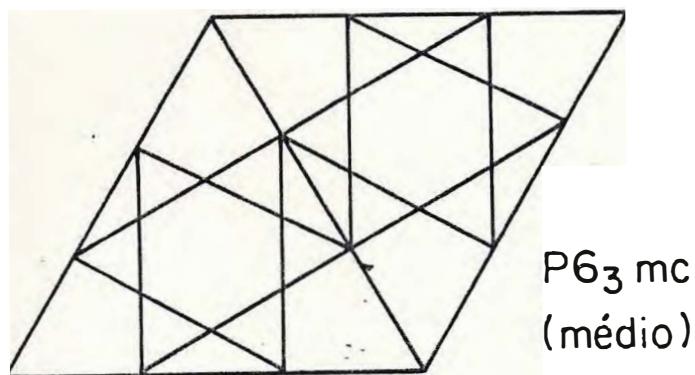
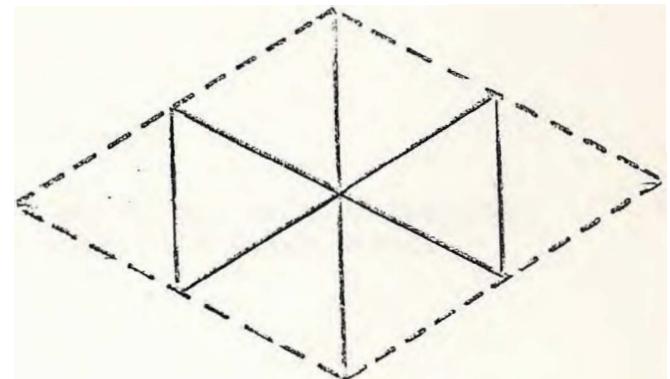
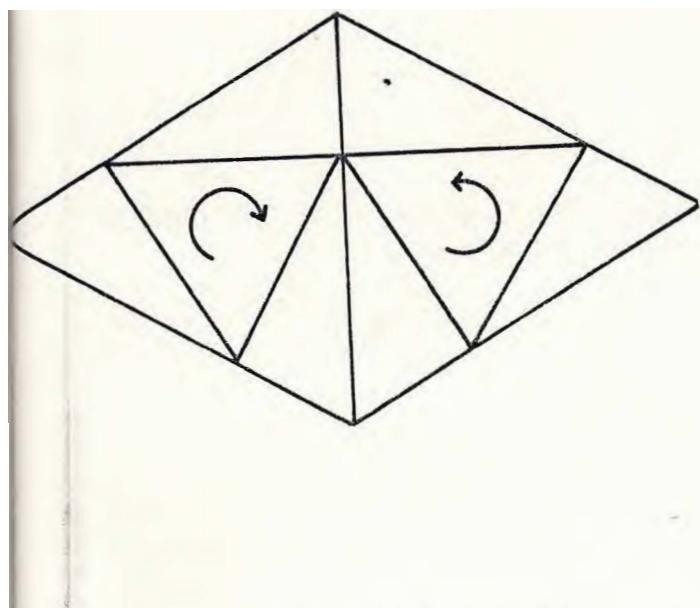


FIGURA II.3 - Mudança na Polarização espontânea nos cristais de LiKS0



**FIGURA II.4** – Troca generalizada nas orientações de todos os tetraedros SO



**FIGURA II.5** – Libração dos tetraedros SO<sub>4</sub> em torno do eixo c que passa através de S.

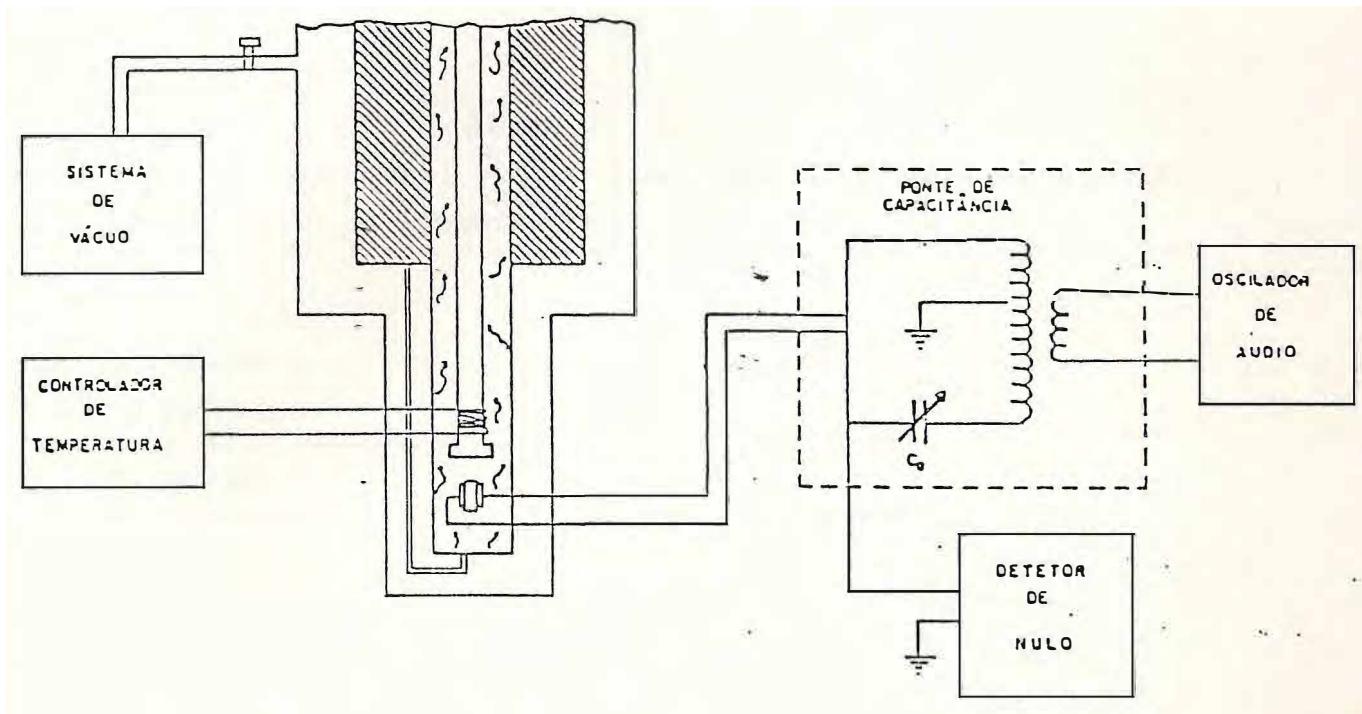


FIGURA III.1 – Descrição básica da montagem do equipamento usado para medidas de constante dielétrica.

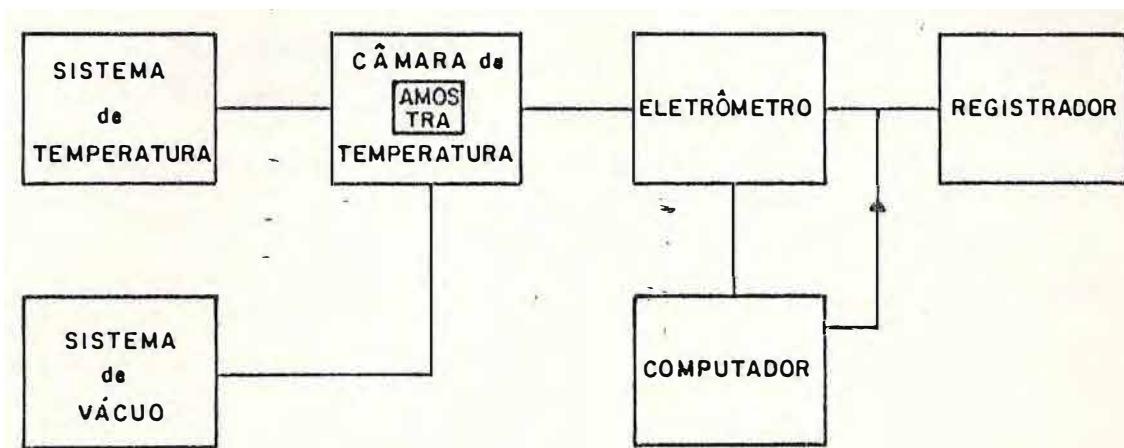


FIGURA III.2 - Esquema experimental para medidas de coeficiente piroelétrico.

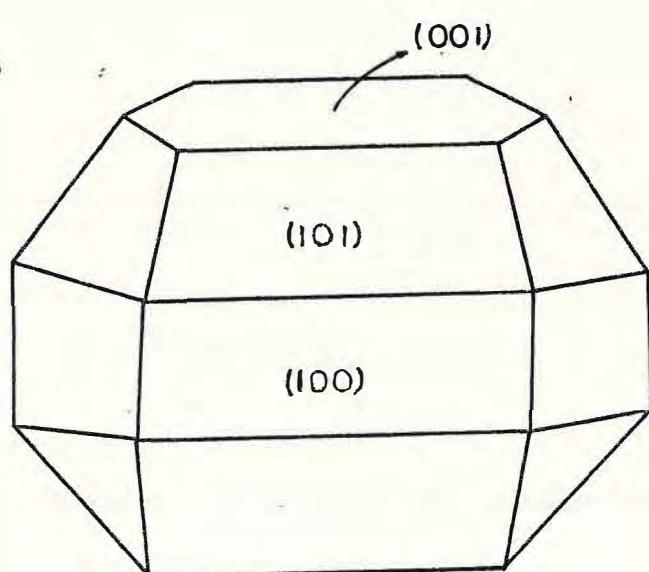


FIGURA III.3 - Típica forma dos cristais de LiKSO<sub>4</sub>.

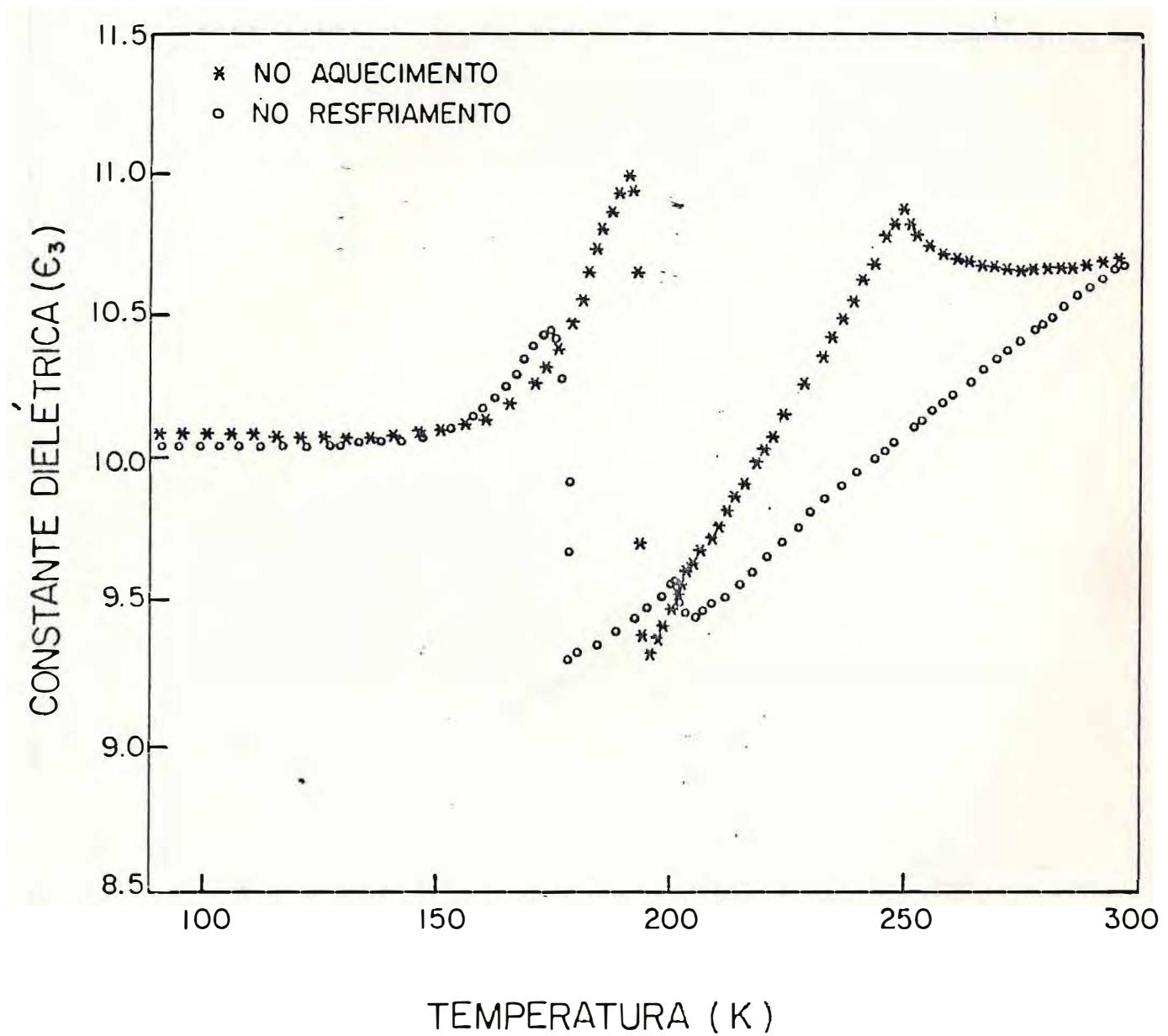


FIGURA V.1 Medidas de constante dielétrica feitas em cristais de  $\text{LiKSO}_4$  no resfriamento e no aquecimento da amostra.

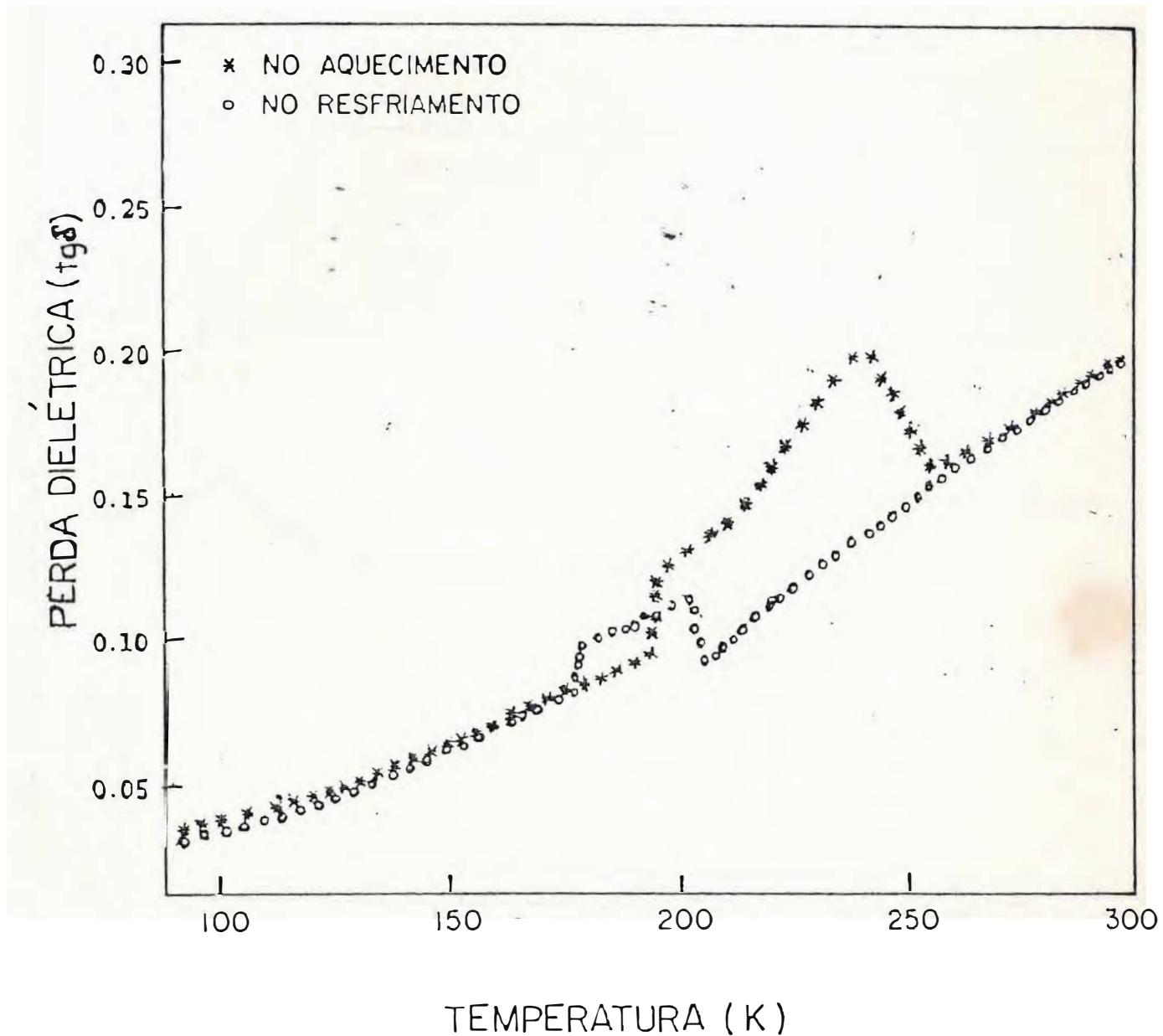


FIGURA V.2 - Medidas de perda dielétrica feitas em cristais de LiKS0<sub>4</sub> no resfriamento e no aquecimento da amostra

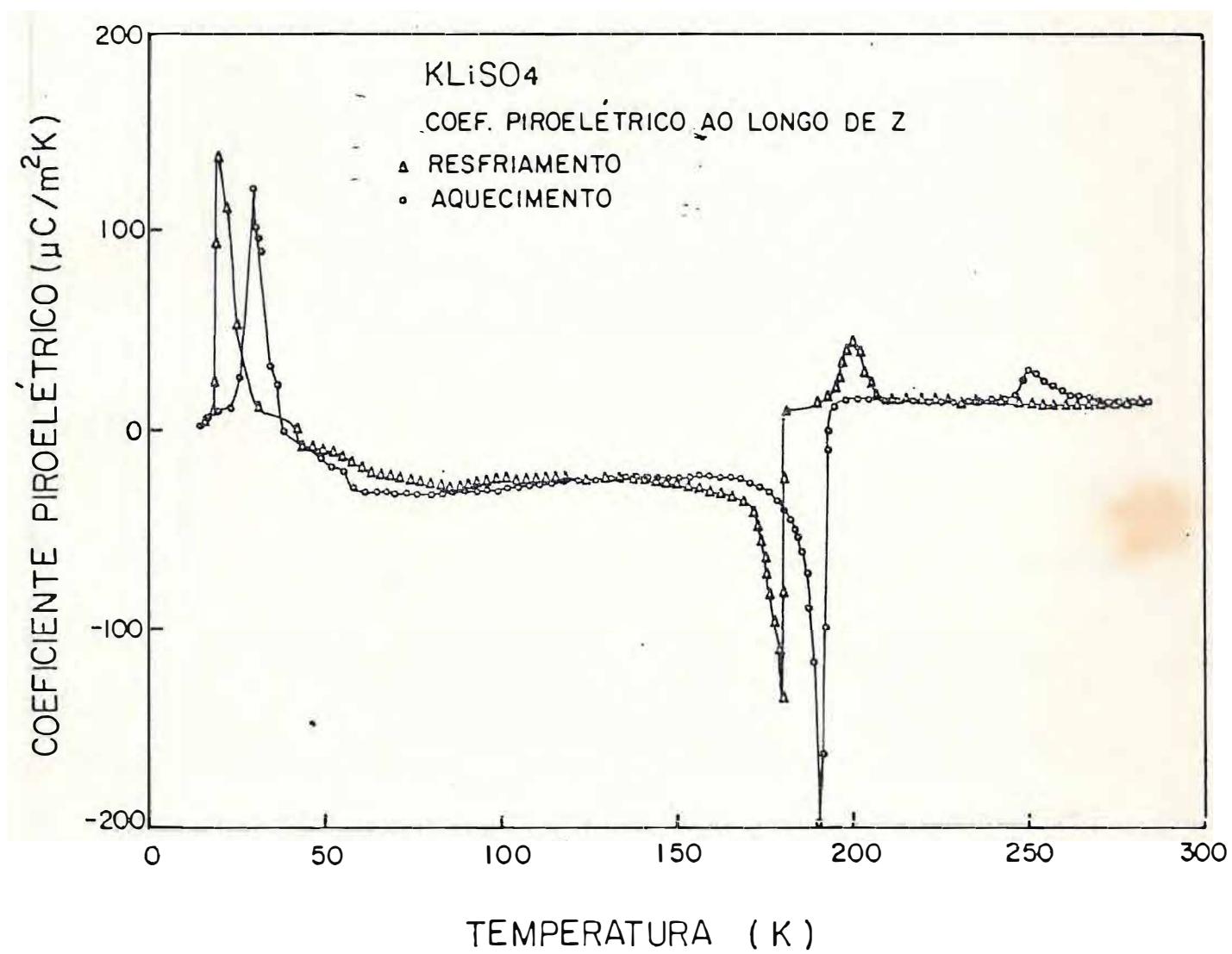


FIGURA V.3 – Medidas de coeficiente piroelétrico feitas em cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ao longo do eixo z, no aquecimento e no resfriamento da amostra.

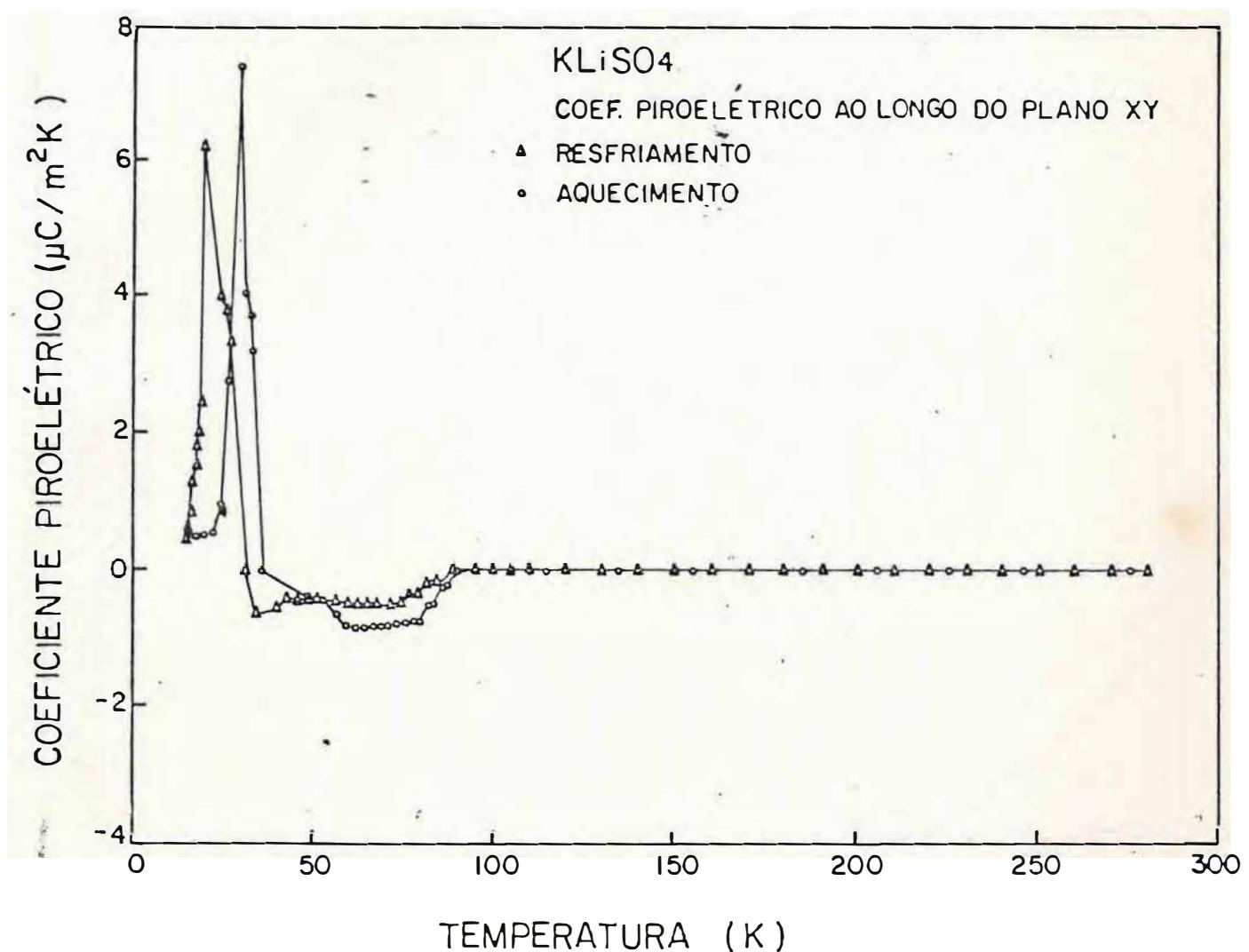


FIGURA V.4 - Medidas de coeficiente piroelétrico feitas em cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ao longo do plano xy, no resfriamento e no aquecimento da amostra.

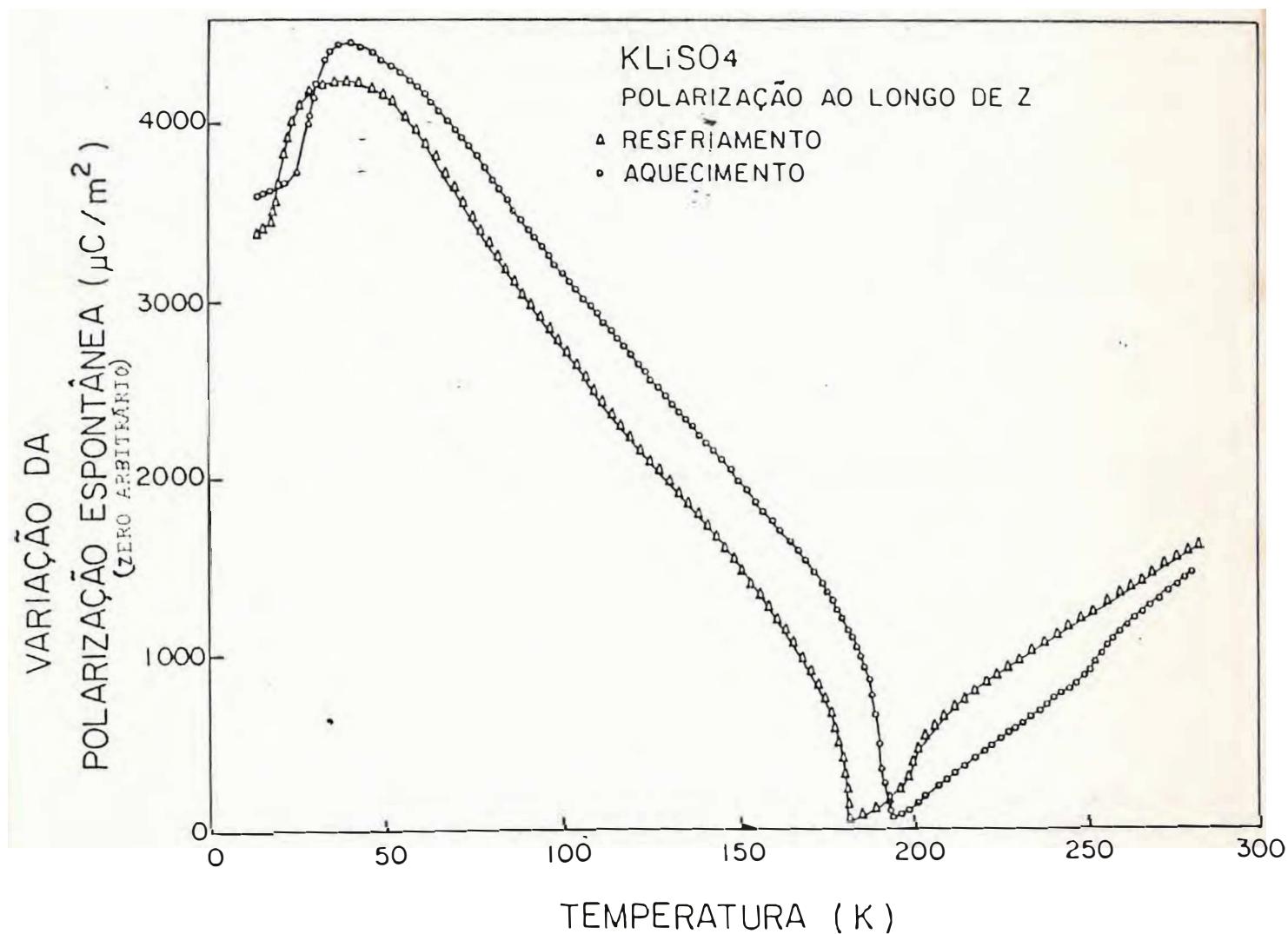


FIGURA V.5 - Variação na polarização espontânea nos cristais de LiK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ao longo do eixo z, no resfriamento e no aquecimento da amostra.

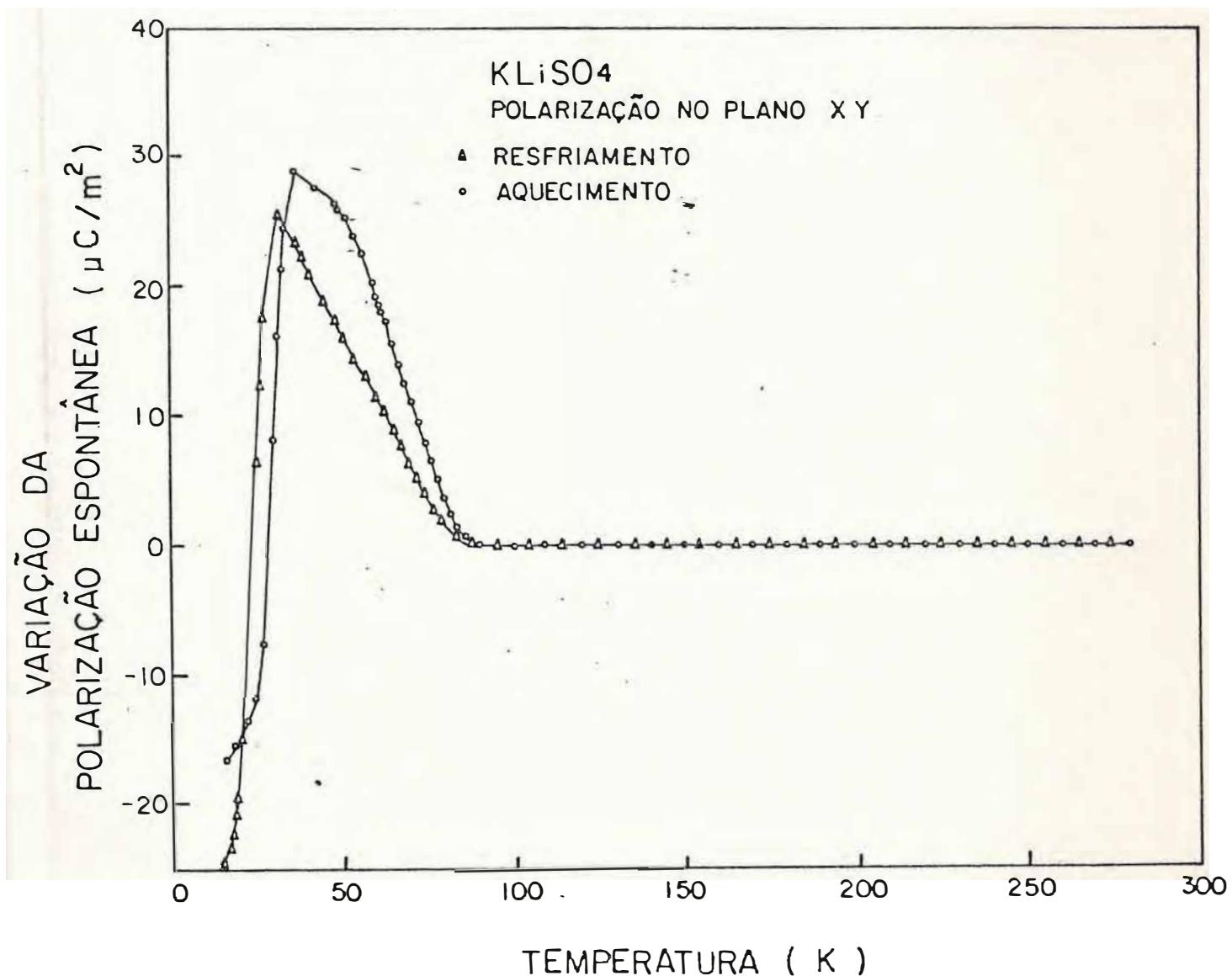


FIGURA V.6 - Variação da polarização espontânea nos cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ao longo do plano xy, no resfriamento e no aquecimento da amostra.

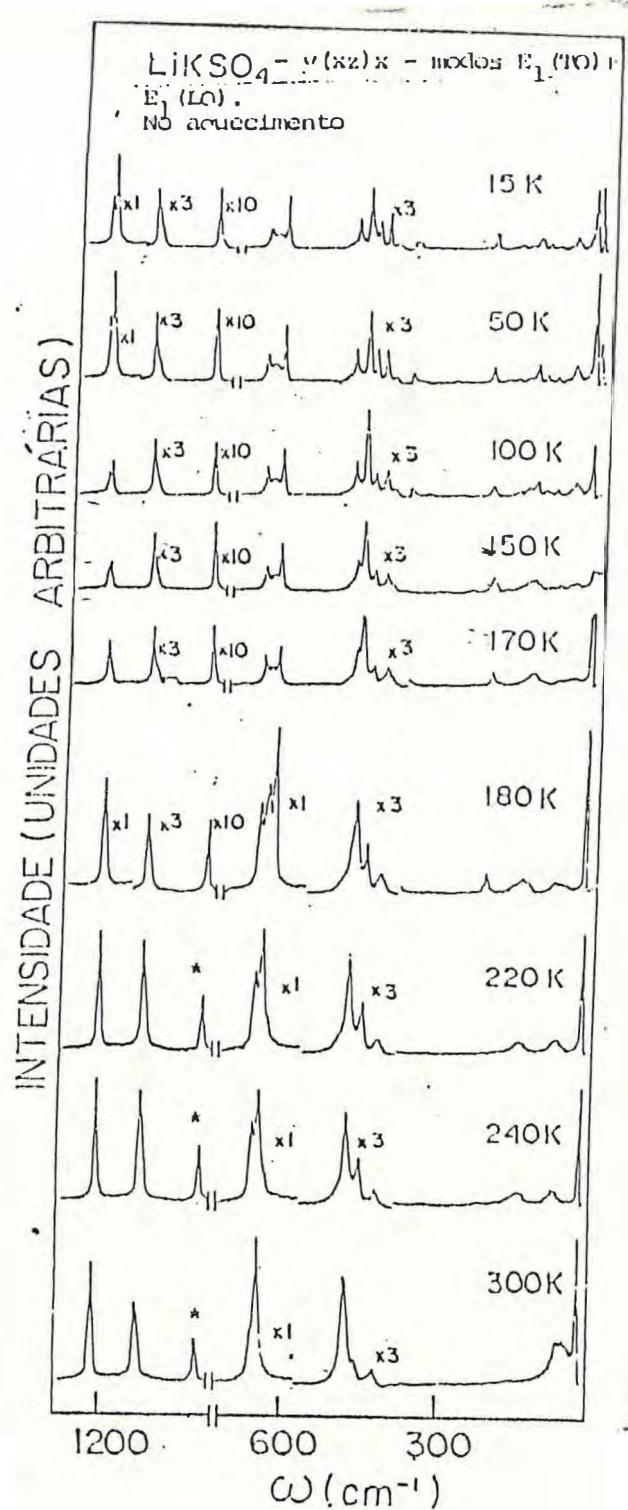
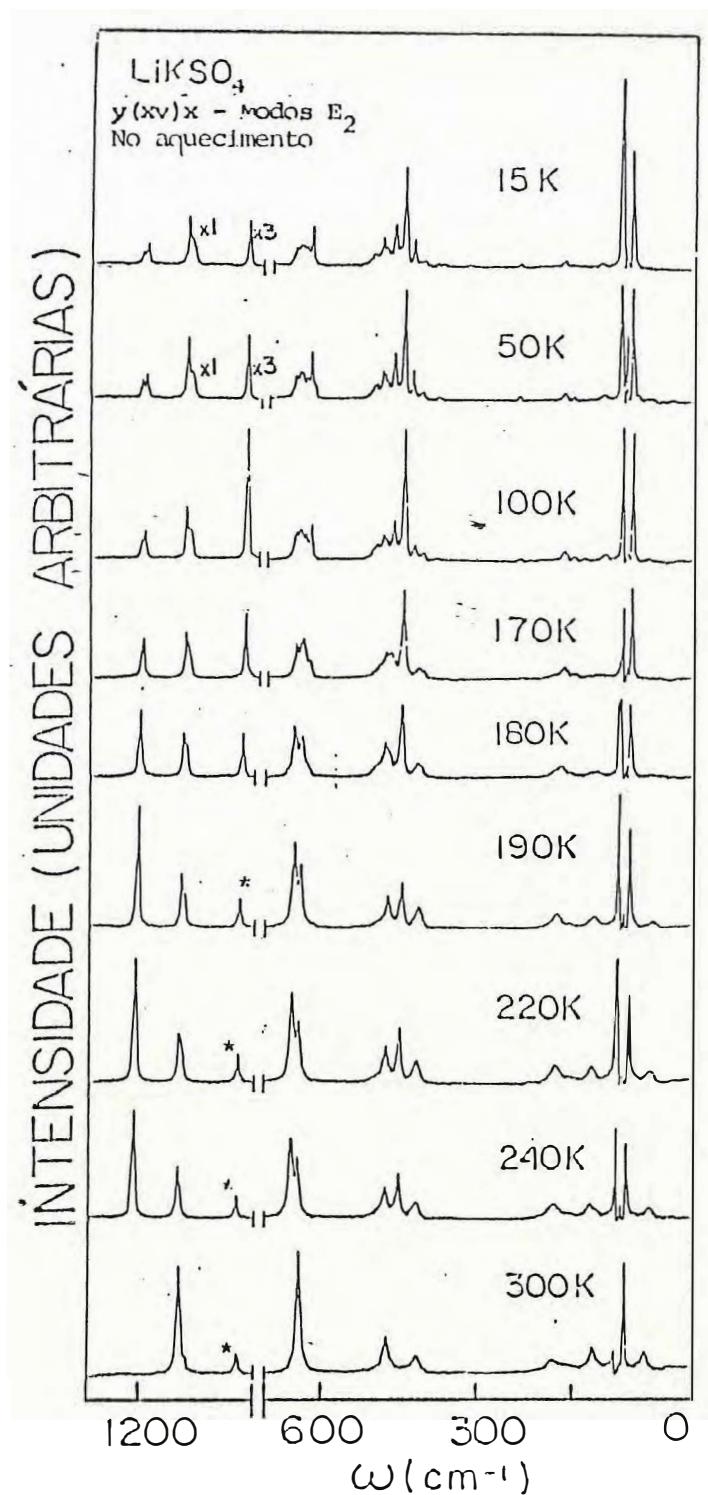


FIGURA V.7 - Espectros Raman tirados em cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em várias temperaturas da representação  $y(xz)x$ , no processo de aquecimento.



**FIGURA V.8** – Espectros Raman tirados em cristais de LiKSO<sub>4</sub> em várias temperaturas da representação  $y(xy)x$ , no processo de aquecimento.

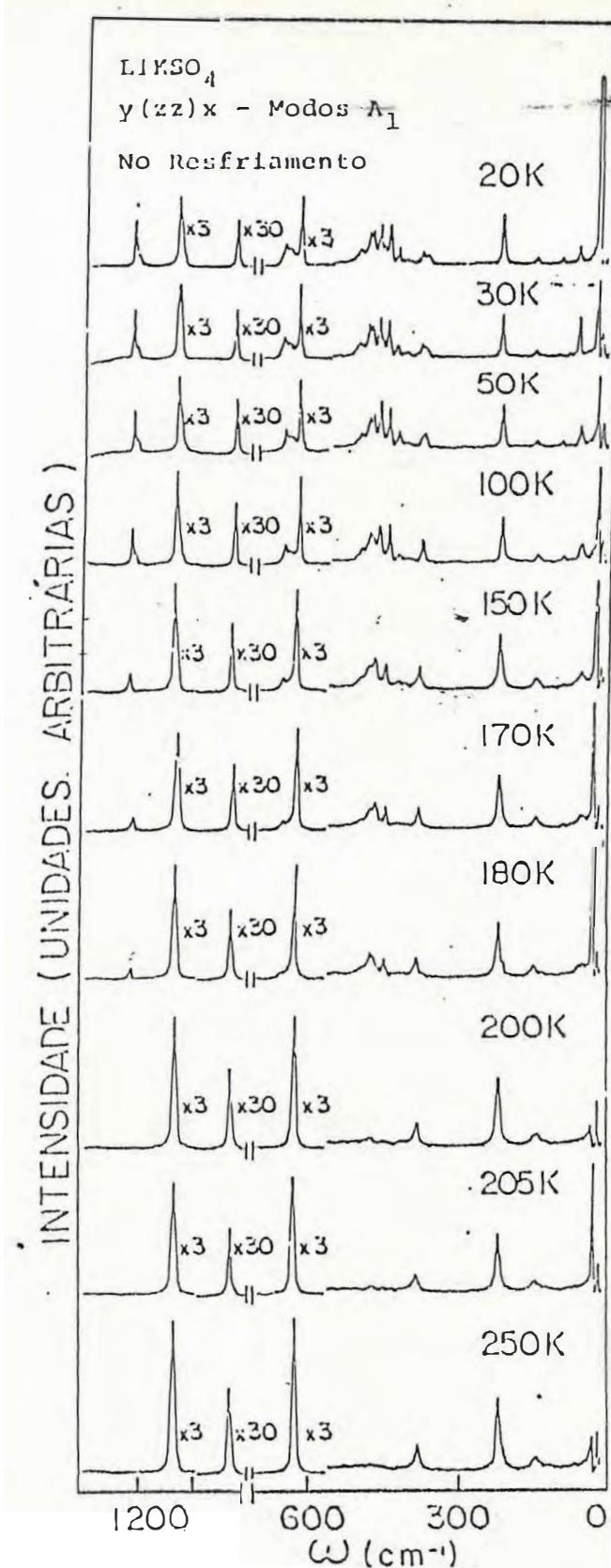


FIGURA V.9 - Espectros Raman tirados em cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em várias temperaturas da representação y(zz)x, no processo de resfriamento.

$\text{LiKSO}_4 = y(xz)x$  - Modos  
 $E_1(\text{TO}) + E_1(\text{LO})$   
No resfriamento.

72

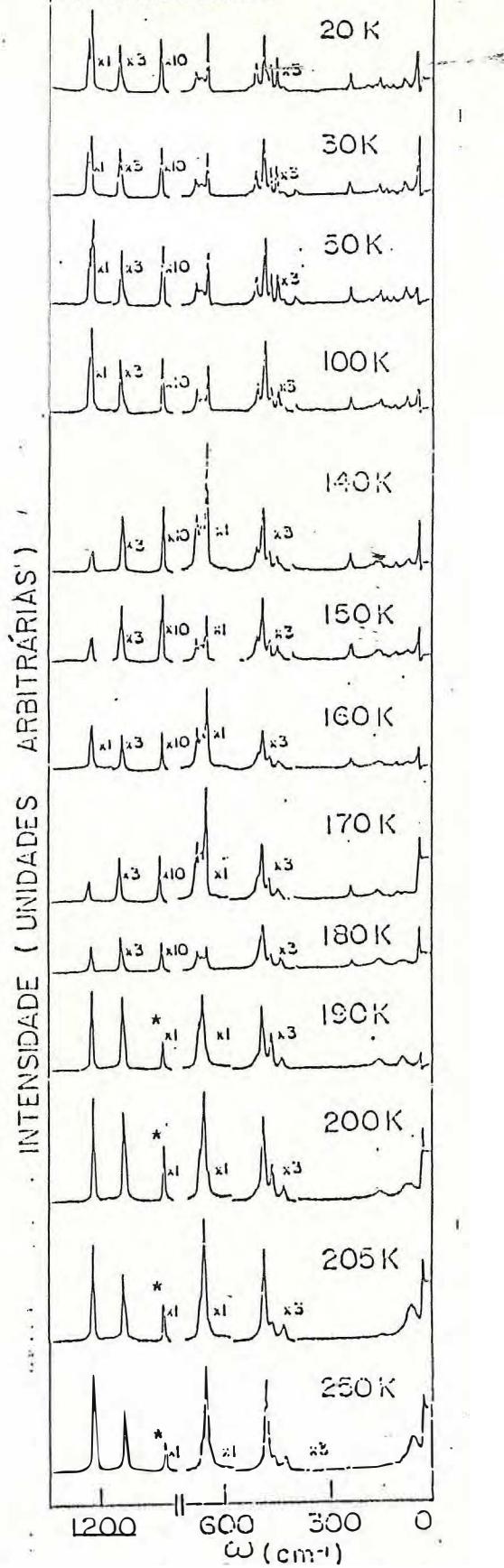


FIGURA V.10 - Espectros Raman tirados em cristais de  $\text{LiKSO}_4$  em várias temperaturas da representação  $y(xz)x$ , no processo de resfriamento.

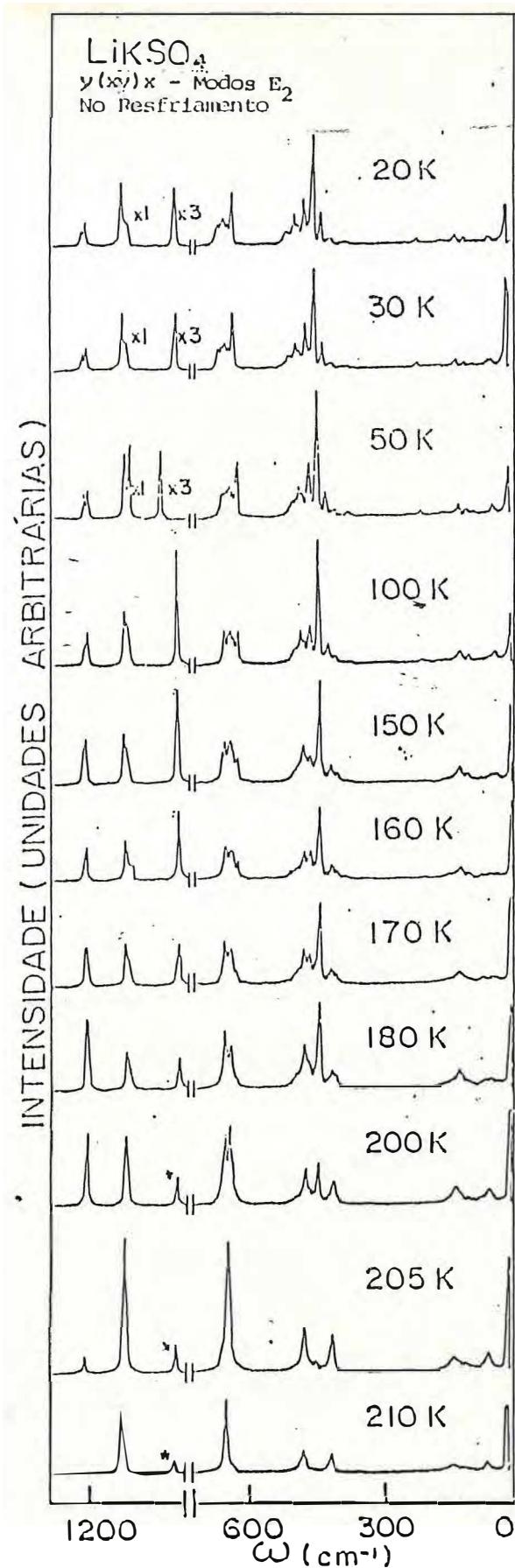


FIGURA V.11 - Espectros Raman tirados em cristais de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em várias temperaturas da representação  $y(xy)x$ , no processo de resfriamento.

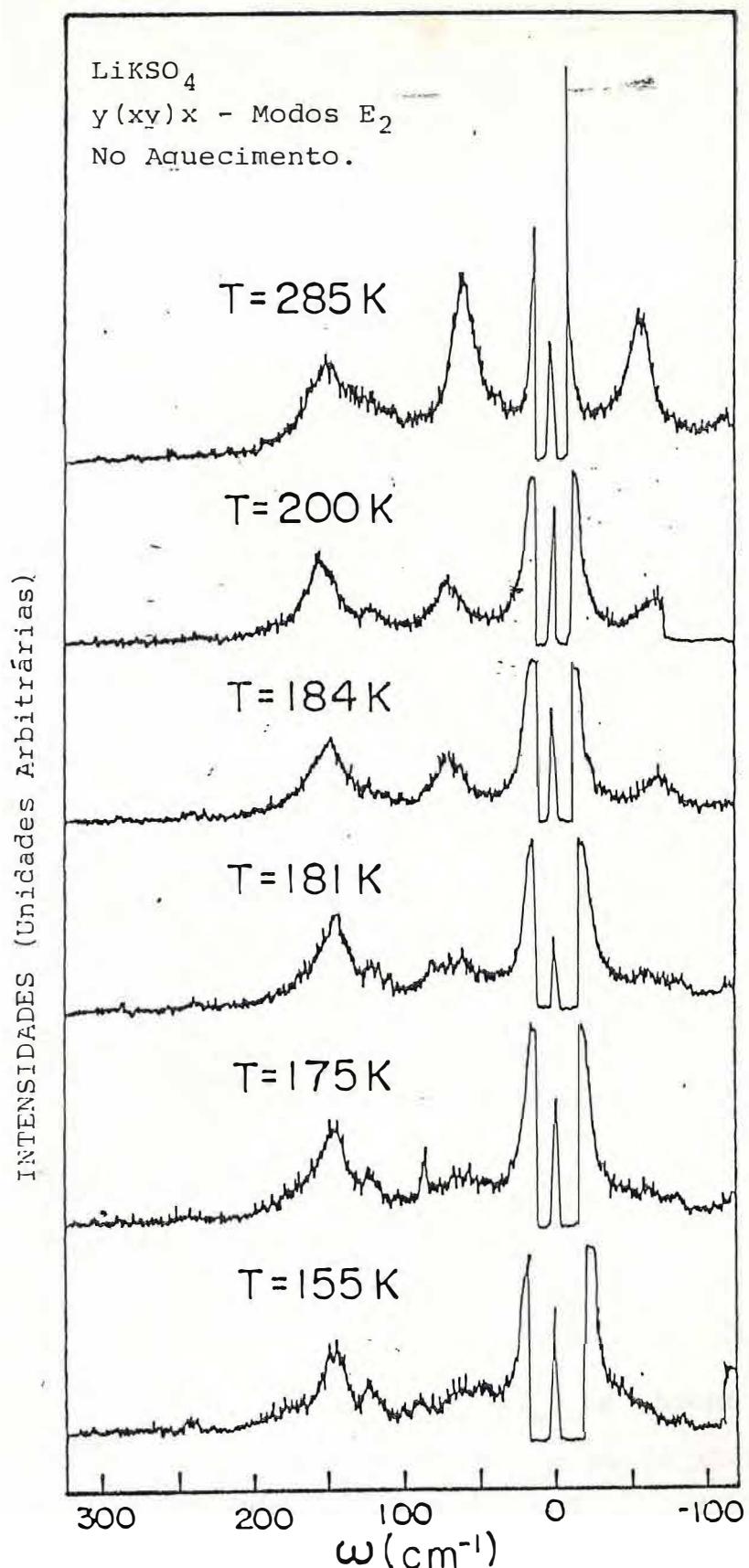


FIGURA V.12 - Espectros Raman tirados em cristais de LiKSO  
 em várias temperaturas da representação y(xy)x,  
 no processo de aquecimento.

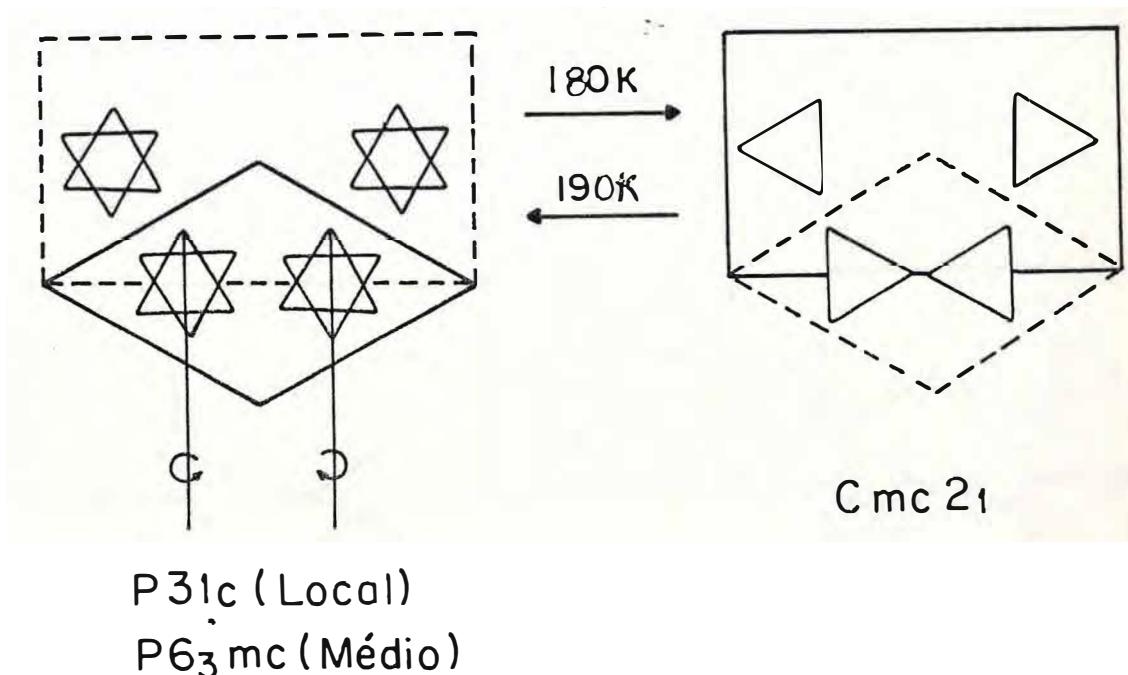


FIGURA V.13 – Rotações do íons SO em torno de um eixo contido no plano xy que passa através de S.

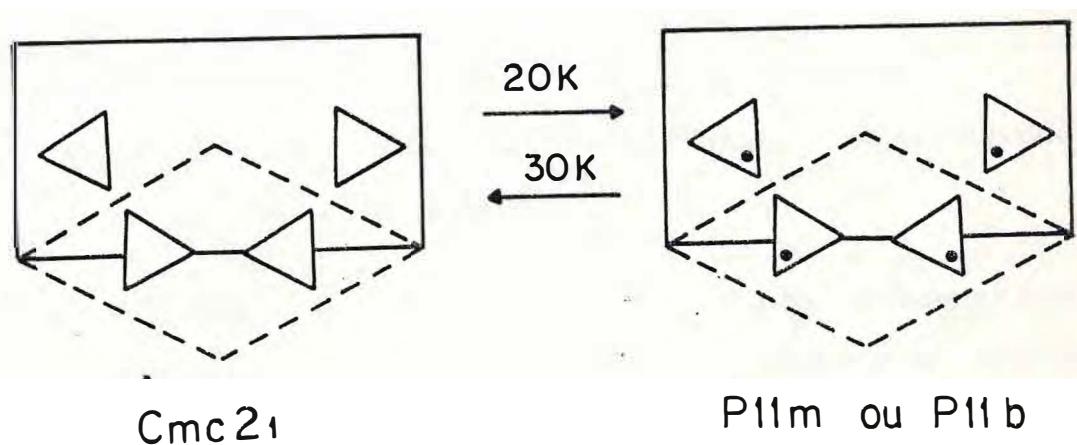


FIGURA V.14 – Congelamento do oxigénio do topo do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  fora do eixo de maior simetria.

## REFERENCIAS

1. A.BRADLEY. *Phil Mag.* 49 (1925) 1225.
2. S.L.CHAPLOT, K.R.CHAO e A.P.LOY. *Phys. Rev. b*, 29 (1984).
3. RINJURO ANDO. *Journal Phys. Soc. Japan*, 17 (1962) 937.
4. M.L.BANSAL, S.K.BEB, A.P.ROY e V.C.SAHNI. *Sol State Comm.* 36 (1980) 1047.
5. T.BRECZEWSKI, T.KRAJEWSKI e B.MROZ. *Ferroelectrics*, 33 (1989) 9.
6. P.E.TOMASZEWSKI e K.LUKASZEWCZ. *Phys. Stat. Sol.*, 71 (1982) K53.
7. C.H.A.FONSECA, G.M.RIBEIRO, R.GAZZINELLI e A.S.CHAVES. *Sol. Stat. Comm.* 46 (1983) 221.
8. J.MENDES FILHO e R.S.KATIYAR. *Proc. Ninth International Conference on Raman Spectroscopy*. 27/08 a 01/09, Tokyo, Japan. (1984) 80d2.
9. J.MENDES FILHO, J.E.MOREIRA, F.E.A.MELO, F.A.GERMANO e A.S.B.SOMBRA. *Sol. Stat. Comm.* 603 (1986) 189.
10. SANJI FUJIMOTO, NAOHIKO YASUDE e HIDEO HIBINO. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 18 (1985) 1871.
11. SANJI FUJIMOTO, NAOHIKO YASUDE e HIDEO HIBINO. *Physics Letters*, 104A (1984) 42.
12. M.A.PIMENTA, Y.LUSPIN G.HANRET. *Solid State*

- Communication, 62, 4, (1987) 275.
13. TU AN, LIU JING-QING, GU BEN-YUAN, MO YU-JUN, YANG HUA-GUANG e WANG YAN-YUN. Solid State Communication, 61, 1 (1987) 1.
14. F.E.A.MELO, V.LEMOS, F.CERDEIRA e J.MENDES FILHO. Phys. Rev. b, 35 (1987) 3633.
15. A.J.OLIVEIRA. Transições de Fase no  $\text{LiKSO}_4$ . Depto. de Física-UFC-09/87. Tese de Mestrado.
16. B.MROZ, J.A.TUSZYNSKI, H.KIEFTE e M.J.CLOUTER. J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 5965.
17. R.H.CHEN e RONG TZONG WU. J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 6913.
18. S.B.LANG e F.STECKEL. The Review of Scientif. Instruments, 36 (1965) 7.
19. J.F.NYE. Physical Properties of Crystals. Oxford University Press, London 1972.
20. S.B.LANG, LYNN H.RICE e STEVEN A.SAAW. J. Appl. Phys., 40, 11 (1969) 4335.
21. X.GERBAUX. Ferroelectrics, 40, (1982) 53.
22. R.C. de SOUSA, J.A.C. de PAIVA, J.MENDES FILHO e A.S.B.SOMBRA. Submetido para Solid State Communications.
23. M.BORN. Reviews of Modern Physics, 17, 2 e 3 (1945).
24. P.J.GROUT. Physical Review Letter, 37, 12 (1976).

25. R.RADEBAUGH. *Physical Review Letter*, 40, 9 (1978).
26. S.B.LANG. *Physical Review b*, 4, 10 (1971).
27. HEINZ SCHULTZ, UDO ZUCKER e ROGER FRECH. *Acta Cryst.* B41 (1985) 21.
28. A.M.BALAGUROV, N.C.POPA e B.N.SAVENKO. *Phys. Stat. Sol.* 134 (1986) 457.
29. A.M.BALAGUROV, B.N.SAVENKO, M.DLOUHA, S.VRATISLAV e Z.JIRAK. *Phys. Status Solidi A83* (1984) K117.
30. A.R.M.MARTINS, F.A.GERMANO, J.MENDES FILHO, F.E.A.MELO e J.E.MOREIRA. Phase Transitions in  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  below temperature. Aceito para publicação na *Phys. Rev. B*. (05/91).
31. A.I.KRUGLIK, M.A.SIMONOV e K.S.ALEKSANDROV. *Sov. Phys. Crystallogr* 23, 3 (1978) 274.
32. J.R.PEREIRA. Transições de Fase no  $\text{LiC}_8\text{SO}_4$ . Depto. de Física-UFC-02/90. Tese de Mestrado.
33. D.D.SHARMA. *Pramana* 13 (1979) 223.
34. N.R.IVAROV. *Ferroelectrics* 64 (1985) 13.
35. P.E.TOMASZEWSKI e K.LUKASZEWCZ. *Phase Transition* 4 (1983) 37.