

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

M839e Moreira, Sanclayton Geraldo Carneiro.

Estudos de efeitos lineares e não lineares e transição de fase no KDP induzidas por pressão uniaxial, campo elétrico e temperatura / Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira. – 1993.

179 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1993.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Simetria (Física). I. Título.

CDD 530

ESTUDOS DE EFEITOS LINEARES E NÃO LINEARES E TRANSIÇÃO DE FASE NO KDP INDUZIDAS POR PRESSÃO UNIAXIAL, CAMPO ELÉTRICO E TEMPERATURA.

SANCLAYTON GERALDO CARNEIRO MOREIRA

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo - UFC
ORIENTADOR

Prof. Dr. Fernando Cerdeira - UNICAMP

Prof. Dr. Alaor Silvério Chaves - UFMG

Prof. Dr. Josué Mendes Filho - UFC

Prof. Dr. José Evangelista Carvalho Moreira - UFC

Aprovada em 03 de Dezembro de 1993.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

C329541
Reg. 619531

ESTUDO DE EFEITOS LINEARES E NÃO LINEARES E TRANSIÇÕES DE FASE NO
 KH_2PO_4 INDUZIDAS POR PRESSÃO UNIAXIAL, CAMPO ELÉTRICO E
TEMPERATURA.

Panclayton Geraldo Carneiro Moreira

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Francisca Erivan de Abreu Mela*

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará, como par
te dos requisitos para a obtenção do títu-
lo de Doutor em Ciências.

Dezembro, 1993

ET.

UFC/BU/BCF 01/07/1997



R619531

C329541

530

Estudos de efeitos lineares e
nao linear

M836e

D E D I C A T Ó R I A

A minha querida Germana

A meus pais Rinauro da Rocha Moreira (in memoriam) e
Maria Luiza Caneiro Moreira.

Meus irmãos Sérgio e Sônia.

Minhas queridas filhas Ana Beatriz, Samantha, Satiana
e Camila.

Meus sogros Germano (in memoriam) e Rosália.

E para todos de minha família.

AO AMIGO HENRIQUE ANTUNES NETO

(IN MEMORIAM)

A G R A D E C I M E N T O E S P E C I A L

Ao professor Francisco Erivan de Abreu Melo, pela orientação que me prestou durante a realização deste trabalho. Sobretudo gostaria de ressaltar a inspiração proposta a mim, que deu origem a um dos temas mais importante desta tese através do qual descobrimos uma nova maneira de se gerar e controlar o coas em materiais ferroelétricos.

Agradeço-lhe pelo incentivo e apoio nos momentos mais difíceis desta longa jornada que foi a orientação tanto no Mestrado como no Doutorado.

Finalmente, agradeço por tantas participações efetivas na eleaboração deste trabalho e que fizeram crescer em mim admiração e respeito ao seu espírito científico.

Por tudo isso e tantas coisas mais que me fizeram assimilar com maior precisão todo esse trabalho, apresento-lhe meus protestos de estima, gratidão e consideração.

A G R A D E C I M E N T O S

A todo o Departamento de Física da UFPa, particularmente àquelas pessoas que foram meus professores e que contribuíram na minha formação de Bacharel em Física e que depois se tornaram meus amigos e incentivadores. Especialmente aos amigos Paulo de Tarso Alencar, Luiz Sérgio Cancêla e José Maria F. Bassalo.

Aos professores do Departamento de Física da UFC, José Evangelista Carvalho Moreira, Josué Mendes Filho e Francisco Alcides Germano por importantes discussões e sugestões durante o decorrer dos anos que envolveram esse trabalho.

À Professora Vólia Lemos do Instituto de Física Glebe Wataghin da UNICAMP-SP por nos ter gentilmente cedido cristais de KDP que foram utilizados nas experiências.

A todos os funcionários da Secretaria do Departamento e da Coordenação da Pós-Graduação do Departamento de Física da UFC: Regina Fátima, Lindora, Creuza, Valéria, Cláutenis, Ana Cleide e Almiran, que resolveram todos os meus problemas de secretaria, xerox, datilografia, etc.

Ao Antonio José (Dedé), pela presteza com que preparou muitas figuras que estão nesta tese.

A todo o pessoal da oficina mecânica, carpintaria e criogênia: Sales, Ronaldo (Piau), Carlos Antonio (Batata), Vezamar, Ismael, Mestre Aauto, Manzinho e Manoel (Louro), pelos serviços de confecção de peças especializadas, produção de

nitrogênio líquido e a ajuda no deslocamento de equipamentos para montagem das experiências que foram da maior importância.

Ao Geovani e Timóteo pela ajuda na confecção de figuras feitas no computador.

Ao Everton, Edmar e todo o pessoal da eletrônica pela eficiência no conserto de equipamentos durante o decorrer dessa tese.

Ao pessoal do Laboratório de Preparação de Eletrodos, especialmente ao professor Julião e à Joana, onde cortei vários cristais com a máquina getilmente cedida por eles.

"Amigo é coisa para se guardar do lado esquerdo do peito". Carlo Jacinto, Consuelol, Kleber, Arimateia, Carlos Alberto Almeida e Eloneide. Momentos inesquecíveis com os quais obtive equilíbrio para suportar a vida. Amizade que nasceu e crescerá para sempre.

A todos os meus colegas da pós-graduação pela amizade e cordialidade que me dedicaram.

Ao "Seu Chico" do Mombaça onde me refiz tantas vezes com meus amigos no seu bar (casa), num ambiente tão aconchegante e agradável.

Ao amigo Kleber C. Serra por ter digitado esta tese no computador com tanta paciência e eficiência

Ao colega Jeremias por ter me ajudado em tantas coletas de dados, para fazer as FFT dos resultados obtidas nas experiências.

Ao querido tio Ciro, amigo, "pai", "irmão" e compadre pelo apoio em toda a minha vida.

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

RESUMO

Os espectros Raman do KH_2PO_4 (KDP) foram estudados em função da pressão uniaxial em várias temperaturas em torno da temperatura de transição ferroelétrica. Observamos grandes mudanças qualitativas nos espectros Raman com a pressão, com a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal e na direção [100] da estrutura ortorrômbica. Estas mudanças foram interpretadas como transições de fase devido a variações nos sítios de simetria dos íons. Estudamos também a reversibilidade destas transições.

Em baixas temperaturas, o KDP exhibe uma transição de fase induzida por um campo elétrico estático aplicado na direção [001] da estrutura monoclinica do KDP. Esta transição de fase foi estudada por espalhamento Raman. Nesta transição de fase, a simetria do cristal aumenta e muda da estrutura monoclinica para uma estrutura ortorrômbica quando o cristal é submetido a campos elétricos estáticos. Comparamos esta transição de fase com a transição previamente observada com o cristal submetido a pressões uniaxiais.

Para temperaturas em torno de 110K, a estrutura tetragonal do KDP pode ser obtida quando aplicamos um campo elétrico estático reverso no cristal exibindo a nova fase ortorrômbica.

Medidas de constante dielétrica foram realizadas no KDP em função da pressão uniaxial e temperatura. A transição de fase ferroelétrica foi estudada em função da temperatura em várias pressões mantidas fixas com a força aplicada nas direções [001],

[100] e [110] da estrutura tetragonal do KDP. Com a força aplicada nas direções [001] e [100], determinamos a variação da temperatura de Curie com a pressão.

Nas medidas de constante dielétrica em função da temperatura para várias pressões fixas, com a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal, observamos uma transição de fase predita pela teoria do potencial de deformação e teoria de grupos.

Nossas medidas confirmaram os resultados de medidas Raman. Discutimos também as medidas de constante dielétrica em função do campo elétrico nas temperaturas de 119K e 77K.

Estudamos as transições de fase ferroelétrica do KDP e Sal de Rochelle pela técnica de ressonância piezoelétrica. Os resultados mostraram que estes materiais exibem um comportamento dinâmico diferente.

Grandes não linearidades foram observadas no KDP em função da temperatura, frequência e amplitude do campo elétrico aplicado. As não linearidades de geração de harmônicos e sub-harmônicos são explicadas por um modelo fenomenológico microscópico de modos acústicos "soft" e ressonantes piezoelétricos acoplados.

ABSTRACT

Raman spectra of KH_2PO_4 KDP under uniaxial pressure are studied at various temperatures around the transition point from the paraelectric to the ferroelectric phases. For stress along the [110] direction in the paraelectric phase and along the [100] direction in the ferroelectric phase, large qualitative modifications are observed in the Raman spectra. These modifications are interpreted as phase transitions due to changes in the symmetry sites of the ions, induced by the uniaxial stress. The reversibility of the processes leading to these transitions is studied.

At low temperatures, KDP undergoes a phase transition induced by an applied static electric field. This phase transition was studied by light scattering. It was found an increase in the symmetry of the crystal with the applied field, going from a monoclinic to an orthorhombic structure. A comparison is made with a transition already reported induced by uniaxial stress. The reversibility of the transition is discussed.

When the crystal is in the orthorhombic (electric-field induced) phase, it remains in this phase when the field is removed at constant temperature. If now the field is reversed the Raman spectra obtained is identical to that of the high temperature paraelectric phase (D_{2d}). This phase persists even if the field is removed or the temperature is lowered to as much as 20K.

Measurements of the dielectric constant were performed on KDP as a function of the uniaxial pressure and temperature. The ferroelectric phase transition was studied as a function of temperature at various fixed pressures with forces applied along the [001], [100] and [110] directions of the tetragonal structure of KDP. With the force along the [001] and [100] directions we could determine the variation of the phase transition temperature T_c with the pressure. From the measurements of dielectric constant as a function of temperature for various fixed pressures with the force along the [110] direction of the tetragonal structure, we observed the structural phase transitions predicted by the deformation potential theory. Our measurements confirmed the results from Raman scattering that we had previously obtained. The measurements of dielectric constant as a function of static electric field are discussed.

Ferroelectric phase transitions of KDP and Rochelle Salt are studied by piezoelectric resonance. The results show that the phase transitions in both materials obey different dynamics. Large nonlinearities were observed in KDP as a function of temperature, frequency and amplitude of the electric field. Nonlinearities of harmonics and sub harmonics generation are explained by means of a phenomenological model involving an acoustic soft mode and piezoelectric resonances.

SUMÁRIO

	<u>Página</u>
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vii
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u>	001
Referências.....	006
CAPÍTULO II - <u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	010
1. As amostras.....	010
2. Os espectros Raman.....	014
3. Medidas de Constante Dielétrica.....	015
4. Sistema de Refrigeração (Dedo Frio).....	018
5. Pressão Uniaxial.....	018
6. Medidas de Efeitos Lineares e Não Lineares em cristais ferroelétricos.....	021
Figuras.....	023
CAPÍTULO III - <u>ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO KDP</u>	033
1. Estrutura cristalina do KDP.....	033
2. Módulos piezoelétricos.....	035
3. Efeito piezoelétrico convexo.....	037
4. Constante Dielétrica.....	038
Referência.....	039
Figuras.....	040

CAPÍTULO IV - <u>MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO NO KDP</u>	044
1. Análise de Teoria de Grupos para o KDP...	044
2. Espalhamento Raman e Infra-vermelho no KDP.....	050
3. Espalhamento Raman no KDP em função da pressão hidrostática.....	052
4. Espalhamento de Brillouin no KDP.....	054
Referências.....	055
Figuras.....	056
CAPÍTULO V - <u>ESPALHAMENTO RAMAN NO KDP EM FUNÇÃO DA PRESSÃO UNIAIXIAL E CAMPO ELÉTRICO DC A TEMPERATURA FIXA</u>	058
1. Introdução.....	058
2. Transição de fase no KDP induzida por pressão uniaxial.....	059
3. Reversibilidade da transição de fase no KDP sob pressão uniaxial.....	065
4. Transição de fase no KDP induzida por campo elétrico aplicado.....	069
5. Transição de fase no KDP induzida por campo elétrico DC em 110K.....	074
Referências.....	078
Figuras.....	079

CAPÍTULO VI - <u>MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO UNIAXIAL E CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO</u>	093
1. Introdução.....	093
2. Considerações experimentais.....	094
3. Medidas de constante dielétrica em função do campo elétrico estático.....	095
4. Medidas de constante dielétrica em função da temperatura em várias pressões fixas....	095
5. Medidas de constante dielétrica em função da pressão uniaxial com temperatura fixa...	098
6. Conclusões.....	099
Referências.....	100
Figuras.....	101
CAPÍTULO VII - <u>EFEITOS LINEARES E NÃO LINEARES NO KDP</u>	110
1. Introdução.....	110
2. Ressonâncias piezoelétricas no KDP em função da temperatura e pressão.....	113
3. Ressonâncias piezoelétrica no Sal de Rochelle em função da temperatura.....	119
4. Efeitos não lineares no KDP.....	122
5. Modelo microscópico.....	139
6. Conclusão.....	142
Referências.....	144
Figuras.....	147
CAPÍTULO VIII - <u>CONCLUSÃO</u>	177

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo das transições de fase estruturais é um campo muito ativo na física do estado sólido. Várias técnicas de espectroscopia são bastante utilizadas com este fim, tais como: Refletividade no Infra-vermelho, Espalhamento Inelástico de Luz e de Nêutrons, EPR, NQR, Raios-X e Ultra-som. Medidas Dielétricas, Condutividade Térmica e Iônica, Medidas de Calor Específico, Polarização e Piroeletricidade também contribuem para o entendimento destes fenômenos. Nas referências 1 e 2 encontram-se um apanhado geral das contribuições destes estudos no entendimento das mudanças de fase estruturais em sólidos.

As modificações ocorridas na rede, muitas vezes coincidem com deformações homogêneas, que podem ser produzidas externamente com aplicação de pressão hidrostática, uniaxial ou campo elétrico estático em direções preferenciais.

As vibrações próprias da rede (fônons óticos e acústicos do material) também são fortemente afetadas, sendo em alguns casos, parâmetros de ordem primário ou secundário da transição de fase. Conseqüentemente, muitas informações podem ser obtidas sobre estes materiais, estudando o espectro de fônons (Espalhamento Inelástico de Luz ou Nêutrons) através da transição de fase. Tais estudos são freqüentemente feitos em função da temperatura. O estudo de Espalhamento de Luz nesses materiais submetidos a pressões uniaxial ou hidrostática podem fornecer informações sobre termos anarmônicos do potencial

iônico que descrevem a dinâmica de rede do problema. As interações anarmônicas entre fônons são conhecidas por serem importantes na dinâmica de rede de cristais (3-4). Os efeitos destas anarmonicidades são observados na dependência das frequências e larguras de linha dos fônons com a temperatura, assim como a dependência da constante dielétrica com a temperatura (5).

A pressão uniaxial serve também para provocar quebras de simetria seletiva que ajudam a esclarecer a natureza e classificação das excitações elementares em sólidos (6-10).

Os termos anarmônicos no potencial iônico são de particular importância em materiais que exibem transições de fase. Estas transições de fase estruturais induzem grandes anomalias em algumas de suas propriedades físicas. Um dispositivo constituído de alguns destes materiais, pode exibir fortes efeitos não lineares. Propriedades não lineares de materiais são de grande importância tanto pelas suas aplicações práticas (11-12) como nos problemas relacionados com as transições de fase (13-14). Existem poucas informações a respeito das propriedades não lineares de materiais, principalmente as propriedades não lineares eletromecânicas de materiais piezoelétricos. Isto é devido a dificuldades experimentais causadas pelo fato que muitos tipos de não linearidades (elástica, dielétrica, piezoelétrica, eletrostritiva, etc.) são responsáveis pelos efeitos não lineares observados. Pretendemos, portanto, mostrar neste trabalho, a

influência da pressão uniaxial, temperatura e campo elétrico nos espectros Raman, medidas dielétricas, ressonâncias piezoelétricas e efeitos não lineares de geração de harmônicos e sub-harmônicos em cristais de KDP.

O KH_2PO_4 é um cristal muito estudado por pertencer a uma classe de cristais que exibem uma transição de fase ferroelétrica, com a participação direta dos íons de hidrogênio.

A ferroeletricidade no KDP, foi descoberta por Bush (15) através da observação de uma divergência na constante dielétrica K_{33} , para temperaturas próximas de 122K.

Slater e Takagi (16), pioneiros no estudo de propriedades ferroelétricas do KDP, identificaram a transição ferroelétrica, mas não obtiveram sucesso em explicar o mecanismo que a governa.

Devido ao seu carácter ferroelétrico, muitas propriedades físicas foram extensivamente estudadas em função da temperatura, pressão e campo elétrico por várias técnicas: Espalhamento Raman e Brillouin (17-27); absorção da radiação Infra-vermelho (28-33); NMR (34-36); difração de nêutrons (37-38); medidas de birrefringências (39-40); calor específico (41-43); condutividade (44); medidas de constante dielétrica (45-50). Além disso, os cristais de KDP são largamente usados em tecnologias de laser (51) e aparelhos eletromecânicos e eletro-óticos (52). Efeitos não lineares de dobramento de período e caos podem ser encontrados nas referências (53-54).

Estudos de Raios-X feitos por Frazer e Pepinsky (55) mostram que na fase ferroelétrica os íons K^+ , P^{+5} e O^{-2} são

deslocados ao longo do eixo cristalográfico \vec{c} , relativamente às suas posições simétricas na fase paraelétrica e que estes deslocamentos explicam satisfatoriamente a grandeza observada na polarização saturada.

Muitos trabalhos teóricos tentam explicar o mecanismo de transição de fase ferroelétrica no KDP.

Blinic (28,56) propôs um modelo no qual o próton sofre um efeito de tunelamento entre dois mínimos de energia ao longo da ligação O - H - O. Tukunaga e Matsubara (57) mostraram que este modelo é insuficiente para explicar a variação na polarização espontânea por meio de efeito isotópico. Eles propuseram um modelo de ordem-desordem, admitindo que existem duas configurações possíveis para o complexo K - PO₄.

Kobayashi (58) explicou a transição ferroelétrica baseado no acoplamento entre um modo de tunelamento de próton e um modo ótico ao longo do eixo \vec{c} .

Silva e Roversi (59) propuseram um modelo de um poço de potencial associado com o efeito de tunelamento. Comparando resultados experimentais sobre a dependência isotópica da temperatura crítica, constante de Curie e polarização espontânea máxima, relativa ao zero absoluto, eles concluem que não é possível ainda uma determinação a favor da característica de um poço duplo ou ordem-desordem para esses cristais ferroelétricos.

Como síntese desses estudos, Tokunaga (60) propôs um modelo de ordem-desordem do dipolo PO₄⁻³, o que é feito numa forma explícita, considerando um sistema de pseudo-spin de Ising

e que está de acordo com estudos de espectroscopia Raman dos modos internos do PO_4^{-3} (61).

O restante deste trabalho é organizado como se segue. No capítulo II descrevemos todo o procedimento experimental, a obtenção e preparação das amostras, assim como o método utilizado nas medidas de ressonâncias piezoelétricas e efeitos piezoelétricos não lineares no KDP. No capítulo III fazemos uma breve exposição sobre algumas das propriedades físicas do KDP. No capítulo IV desenvolvemos a teoria de grupos para as fases tetragonal e ortorrômbica do KDP e fazemos uma exposição sobre medidas de espalhamento Raman e infra-vermelho em função da temperatura ou pressão hidrostática, assim como uma pequena discussão sobre espalhamento Brillouin realizadas por outros autores. Nos capítulos V, VI e VII apresentamos nossos resultados experimentais na forma dos artigos publicados ou submetidos a publicação. Finalmente, apresentamos no capítulo VIII a conclusão deste trabalho e sugerimos alguns trabalhos que podem ser desenvolvidos futuramente.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO I

- 01 - M.E.Lines and A.M.Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Claredon, Oxford, 1977).
- 02 - J.F.Scott, Rev.Mod.Phys., V46, N1, 83 (1974).
- 03 - A.A.Maradudin and A.E.Fein, Phys.Rev., 128, 2589 (1962).
- 04 - R.A.Cowley, Philos.Mag. 11, 673 (1965); Adv.Phys., 12, 421 (1963).
- 05 - G.A.Samara and P.S.Peercy, Phys.Rev.B7, 1131 (1973).
- 06 - I.J.Fritz, J.Phys.Chem.Solids 35, 817 (1974).
- 07 - P.S.Peercy and B.Morosin, Phys.Rev. B7, 2779 (1973).
- 08 - P.S.Peercy, Phys.Rev. B8, 6018 (1973).
- 09 - F.Cerdeira, W.B.Holzopfel and D.Barvele, Phys.Rev. B11, 1188 (1975).
- 10 - F.E.A.Melo and F.Cerdeira, Phys.Rev. B26, 720 (1982).
- 11 - B.V.Sobolev, B.G.Bochkov, V.S.Bondorenko and V.E.Zuev, Zarubenhanya Elektronika, 6 (1977).
- 12 - A.K.Gonguly and K.A.Davis, J.Appl.Phys., 51, 920 (1980).
- 13 - N.P.Zagrai, L.K.Zarembo, N.R.Ivanov, O.Yu, Serdobolskaya and L.A.Shuvolov, Kristallografiya, 25, 787 (1980).
- 14 - G.Sorge, H.Beige and C.Schending, Ferroelectric, 41, 51 (1982).
- 15 - G.Bush and P.Scherrer, Naturwiss, 23, 737 (1935).
- 16 - J.C.Slater, J.Chem.Phys., 9, 6 (1941); Y.Takagi, J.Phys. Soc.Jpn. 3, 271 (1948).

- 17 - A.I.Stekhonov and E.A.Popova, Sov.Phys.Sol.State, 7, 2849
(1966).
- 18 - I.P.Kaminov and T.C.Damen, Physc.Rev.Lett., 20, 110
(1963).
- 19 - E.M.Brody and H.Z.Cummins, Phys.Rev.Lett., 21, 1263
(1968).
- 20 - C.Y.She, T.W.Broderg and D.F.Edwards, Phys.Rev.B4, 1580
(1971).
- 21 - V.Yu.Davydov and E.V.Chisler, Opt.Spectrosc., 62, 597
(1987).
- 22 - A.Sakai and T.Yagi, J.Phys.Soc.Jpn., 56, 2637 (1987).
- 23 - K.C.Serra, F.E.A.Melo, J.Mendes Filho, F.A.Germano and
J.E.Moreira, Solid State Commun., 66, 575 (1988).
- 24 - S.Shin, A.Sugawa, Y.Tezuka and M.Ishigame, Solid State
Commun., 71, 685 (1989).
- 25 - T.Yogi, A.Sakai and M.Arima, Phase Transition, 28, 63,
(1990).
- 26 - K.C.Serra, F.E.A.Melo, J.Mendes Filho, J.E.Moreira and
V.Lemos, Phys.Stat.Sol.(b), 170 (1992).
- 27 - F.E.A.Melo, K.C.Serra, R.C.Souza, S.G.C.Moreira, J.Mendes
Filho and J.E.Moreira, Brazilian J.Phys., 22, 95 (1992).
- 28 - R.Blinc and D.Hadzi, Mol.Phys., 1, 391 (1958).
- 29 - F.Jona and G.Shirane, Ferroelectrics Crystals (Pergamon
Press, 1962).
- 30 - Y.Irmy, I.Pelah and E.Wiener, J.Chem.Phys., 43, 2332,
(1965).

- 31 - E.Wiener, S.Levin and I.Pelah, J.Chem.Phys., 52, 2891, (1970).
- 32 - F.Brehat and B.Wyncke, Phys.Sta.Sol.(b), 128, 83 (1985).
- 33 - P.Simon and G.Gervais, Phase Transitions, 33, 75 (1991).
- 34 - V.H.Schmidt and E.a.Uheling, Physc.Rev., 126, 447 (1962).
- 35 - K.Krebs and I.Pelah, Euraction Report EUR, 1643, 181 (1964).
- 36 - Ch.Schenk, E.Wiener, B.Weckermann and W.Kley, Phys.Rev., 171, 576 (1968).
- 37 - P.Bastie et al., J.Physique, 42, 445 (1981).
- 38 - F.Troussant, P.Bastie and M.Vallade, Ferroelectrics, 28, 45, (1988).
- 39 - F.Troussant and M.Vallade, J.Phys., 46, 1173 (1985).
- 40 - T.Ozaki, T.Yoshida and E.Nakamura, J.Phys.Soc.Jpn., 59, 4235 (1990).
- 41 - W.N.Lawless, Ferroelectrics, 71, 149 (1987).
- 42 - C.C.Stephenson and J.G.Hooley, J.A.Chem.Soc., 66, 1397 (1944).
- 43 - H.Danner and R.Pepinsky, Phys.Rev., 99, 1215 (1955).
- 44 - M.O'Keefe and C.T.Perrino, J.Phys.Chem.Sol., 28, 1086 (1966).
- 45 - G.Bush, Helv.Phys.Acta, 11, 269 (1938).
- 46 - A.von Arx and W.Bantle, Helv.Acta, 16, 211 (1943).
- 47 - A.B.Westen and V.H.Schmidt, Solid State Commun., 19, 885 (1976).

- 48 - H.Motegi, K.Kuramoto, E.Nakamura, K.Hayashi and I.Kitayama
J.Phys.Soc.Jpn., 54, 2735 (1985).
- 49 - E.Nakamura and K.Kuramoto, J.Phys.Soc.Jpn., 57, 2182
(1988).
- 50 - Z.X.Bao, V.H.Schmidt and F.L.Howell, J.Appl.Phys., 70,
6804 (1991).
- 51 - V.I.Kryzhanivskii, A.A.Chertov, V.A.Molinov, V.V.Nikitin
V.V.Chernov, A.V.Chamkhchev, Sov.J.Quantum Eletron., 15,
239 (1985).
- 52 - K.Takizawa et al., J.Opt.Soc.Am. B, 2, 289 (1985).
- 53 - Yong-Jik Park, Jung-Yun Huang and Jong-Jean Kim, Jap.J.
Appl.Phys., 24, 702, (1985).
- 54 - S.N.Drozhdin, L.N.Kamysheva, Sov.Phys.Cystakkigr., 36, 519
(1991).
- 55 - B.C.Frazer and R.Pepinsky, Acta Cryst., 6, 273 (1953).
- 56 - R.Blinc, J.Phys.Chem.Sol., 13, 204 (1960).
- 57 - M.Tokunaga and T.Matsubara, Prog.Theor.Phys., 36, 857,
(1966).
- 58 - K.K.Kobayashi, J.Phys.Soc.Jpn., 24, 497 (1968).
- 59 - P.R.P.Silva and J.A.Roversi, Phys.Rev.B21, 5237 (1980).
- 60 - M.Tokunaga, Prog.Theor.Phys.Supplement, 80, 156 (1984).
- 61 - Y.Tominaga, M.Tokunaga and I.Tatsuzaki, Sol.State.Commun.
54, 979 (1985).

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevemos o equipamento experimental usado em nossas experiências juntamente com o procedimento para suas realizações.

No ítem 1, descrevemos o crescimento e preparação das amostras usadas em nossas medidas de Espalhamento Raman em função da temperatura e campo elétrico DC, Espalhamento Raman em função da pressão uniaxial e medidas de efeitos não lineares. No ítem 2 descreveremos o equipamento usado para a obtenção dos espectros Raman assim como a montagem experimental para a aquisição destes espectros em função da temperatura, campo elétrico DC e pressão uniaxial. O ítem 3 descreve o equipamento usado nas experiências de medidas de constante dielétrica DC. O sistema de refrigeração usado nas medidas Raman de baixa temperatura é descrito no ítem 4. No ítem 5 apresentamos detalhadamente o equipamento usado para a realização das medidas Raman e constante dielétrica DC em função da temperatura e pressão uniaxial. Finalmente, no ítem 6 descrevemos minuciosamente um novo método para a observação de efeitos lineares e não lineares em cristais ferroelétricos.

2.1 - AS AMOSTRAS

As amostras de cristais de KH_2PO_4 e Sal de Rochelle foram crescidas no Laboratório de Crescimento de Cristais da UFC, obedecendo a seguinte ordem. O pó, obtido através da VETEC, foi

dissolvido em água tri-destilada até que a solução ficasse supersaturada. Em seguida a solução foi coada com filtro de porosidade da ordem de $0.2 \mu\text{m}$ e colocada dentro de um recipiente em um banho térmico onde a temperatura permaneceu constante em 35°C . Após um tempo de 4 semanas estavam formados os cristais. Selecionamos os cristais através de microscópio ótico, e somente aqueles de excelente qualidade ótica e que fossem monocristalinos, foram usados para a preparação das amostras a serem estudadas nas experiências.

Como fizemos estudo de Espectroscopia Raman, Constante Dielétrica e Efeitos Lineares e Não Lineares, o dimensionamento da amostra foi diferente para cada técnica utilizada como mostraremos a seguir.

2.1.a - Amostras para as medidas Raman

Fizemos medidas de Espectroscopia Raman de 2 tipos: a) com a amostra sujeita a pressão uniaxial; b) com a amostra sujeito a um campo elétrico DC.

Nos dois casos a amostra estava submetida a uma temperatura constante que podia ser $T_1 = 300\text{K}$, $T_2 = 126\text{K}$, $T_3 = 119\text{K}$ ou $T_4 = 20\text{K}$.

O corte que dimensionou o tamanho das amostras foi feito por uma máquina construída na oficina do Departamento de Física da UFC na qual o elemento cortante é um fio diamantado semelhante à Lastec modelo 2006A.

A parte a ser selecionada do cristal natural para se preparar a amostra, foi isolada, conforme mostra a figura 2.1,

dependendo da direção em que se queria fazer as medidas.

No caso das medidas Raman com pressão uniaxial a dimensão das amostras era de $4 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ sendo que a maior dimensão (4 mm) coincidia com a direção de aplicação da força que comprimia o cristal. Assim, quando apertávamos na direção [100] a dimensão de 4 mm era a mesma do eixo \hat{x} ; com a força na direção [001] a dimensão de 4mm era a mesma do eixo \hat{z} e para a força na direção [110] a dimensão 4mm era a mesma do eixo conjugado $\hat{x} + \hat{y}$ (figura 2.2(a)).

Depois de cortado na direção desejada [100],[001] ou [110], lixamos as faces para garantir o paralelismo entre as faces opostas e o perpendicularismo entre as faces adjacentes.

O paralelismo entre as faces a serem comprimidas é um dos fatores importantes para que as amostras possam suportar o máximo de pressão possível. Por isso demos particular atenção a este fator, usando polidores e lixadores altamente retificados.

No caso das medidas Raman com o campo elétrico aplicado, as amostras tinham uma das suas três dimensões bem menor que as outras duas. Isso para podermos obter um campo elétrico razoavelmente forte no interior da amostra. Por exemplo, para uma amostra cujas dimensões era $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$, a dimensão de 1mm coincidia com a do eixo cristalográfico do cristal, \hat{z} , onde foi aplicado o campo elétrico $\vec{E} = E_0 \hat{z}$.

Para aplicarmos o campo elétrico na amostra pintamos as duas faces perpendiculares à direção \hat{z} , por exemplo, com uma tinta de prata altamente condutora e em seguida a amostra foi

colocada numa estufa por pelo menos 2 horas a 150°C para garantir uma boa adesão entre o eletrodo formado pela prata e o cristal. Assim podemos aplicar um campo elétrico de até 20.000V/cm nas amostras através de pequenos fios metálicos colados às faces z do cristal com a própria tinta de prata (figura 2.2(b)).

2.1.b - Amostras para as medidas de Constante Dielétrica

Para prepararmos as amostras onde foi medida a constante dielétrica fizemos um capacitor aproximadamente plano onde o dielétrico é o próprio cristal e as placas do capacitor são formadas com a tinta de prata que foi descrita no item anterior.

Fizemos capacitores usando como dielétrico o cristal cortado em 3 direções básicas que são: [100], [001] e [110].

A espessura do capacitor, ou seja, a distância entre as placas, eram diferentes para cada tipo de experiência. Para as medidas de constante dielétrica com um campo elétrico aplicado, a espessura foi de 0.45mm(\hat{z}) e as outras duas dimensões da ordem de 4x5mm². Para as medidas de constante dielétrica com pressão uniaxial, a espessura foi de aproximadamente 1mm e as outras duas dimensões de aproximadamente 4x5mm² (figura 2.2(b))

2.1.c - Amostras para as medidas Lineares e Não Lineares

Nestas medidas o cristal foi cortado na forma de uma placa delgada com a sua maior área perpendicular ao eixo \hat{z} e a espessura de aproximadamente 0,63mm. As outras duas dimensões eram de aproximadamente 5x4mm².

Semelhantemente ao capacitor descrito no item anterior

fizemos na mesma placa dois capacitores usando como dielétrico o cristal conforme mostra a figura 2.3.

Observe que apenas a placa inferior é comum aos dois capacitores enquanto que as duas superiores, não possuem ligação elétrica entre elas; o dielétrico é o mesmo para os dois capacitores.

2.2 - OS ESPECTROS RAMAN

Os espectros Raman de todas as geometrias desejadas estão discutidos nos capítulos IV e V.

Na obtenção dos espectros Raman, foi usado um laser de argônio da Spectra Physics, modelo 170, emitindo 0,5W a 3,0W nas linhas 4880Å e 5145Å; um duplo monocromador da Spex, modelo 1402, acoplado a uma fotomultiplicadora da Products Research Inc., modelo C31304 - RF, refrigerada a -25°C; um microcomputador CP-500, com interface acoplada ao espectrômetro, capaz de obter e gravar os espectros Raman com múltiplas passagens e de analisar estes espectros. A resolução instrumental de 1cm^{-1} foi mantida constante na obtenção de todos os espectros Raman. O programa ("Software") que controla a experiência fornece os espectros Raman em um registrador Hewlett-Packard 7100-B ou em uma impressora usual de fabricação nacional. Um eletrômetro da Keithley Instruments, modelo 610C é usado para amplificar os pulsos elétricos vindos da fotomultiplicadora e os transfere ao computador. O restante do equipamento é composto de prismas, lentes, polarizadores, rodador de polarização e prisma de Dover. A figura 2.4 apresenta

o esquema experimental para a obtenção dos espectros Raman em função da temperatura assim como em função da pressão uniaxial ou com o campo elétrico DC.

2.3 - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA

As medidas de constante dielétrica foram realizadas com um equipamento fabricado pela General Radio Co, constituído por uma Ponte de Capacitância modelo 1615-A, um oscilador de Audio modelo 1311-A e um Detetor de Nulo modelo 1232-AP que consiste de um pré-amplificador modelo 1232-P2 e um amplificador sintonizável modelo 1232-A. A ponte de capacitância modelo 1615-A é um equipamento padrão utilizado em medidas precisas de capacitância e propriedades dielétricas. A figura 2.5 mostra o esquema básico empregado nas medidas de constante dielétrica em função da temperatura e/ou pressão uniaxial. No modo dos três terminais utilizados para medir a capacitância, temos o capacitor C_x no qual estamos interessado (capacitância direta) e as capacitâncias que resultam da blindagem do capacitor e dos cabos utilizados. Estes estão representados por C_{LG} e C_{HG} na figura 2.6 e suas presenças não alteram a medida da capacitância direta C_x . O circuito mede a capacitância direta e a resistência em série equivalente. O secundário do transformador funciona como um divisor de tensão de altíssima precisão. A precisão nas medidas de capacitância foi da ordem de $\pm 0.01\%$ com a ponte de capacitância operando em 10KHz e a capacitância assumindo valores entre 2pF e 5pF. Os ruídos externos (tais como freqüência da rede alimentadora de tensão) são reduzidos ao

passarem por um filtro no Detetor de Nulo por um fator proporcional a:

$$1/[(60 - \nu_0)^2 - \gamma^2] = 1/\nu_0^2 \quad (2-1)$$

para $\nu_0 \gg 60$ Hz. Com a finalidade de diminuir o ruído existente principalmente em baixas frequências, operamos o sistema na frequência de 10KHz. A saída do oscilador de Audio nos permite variar a voltagem desde 0,5V a 120V o que proporcionava uma amplitude razoável para o sinal que estavamos interessados em obter no Detetor.

A montagem do capacitor usado nas experiências está mostrada na figura 2.2(b). A amostra depois de preparada é colocada entre duas placas circulares de safira no cabeçote para aplicar pressão uniaxial. O termopar, para medida da temperatura, fica em contato direto com a amostra através de uma pasta térmica.

A figura 2.7 apresenta a montagem experimental que permitiu a realização de medidas de constante dielétrica em função da pressão uniaxial. Esta montagem não permite uma blindagem completa do sistema, essencial para o funcionamento ideal do modo de três terminais. Os efeitos de borda não foram levados em consideração no cálculo da constante dielétrica. A influência destes fatores no cômputo final da constante dielétrica é que o valor medido difere do valor real por uma constante, a qual depende da montagem experimental (condições de contorno) mas não da temperatura ou pressão.

2.3.a - Controle de Temperatura

Foram realizados dois tipos de experiências: numa variamos a temperatura e mantivemos a pressão constante (isobárica), e outra em que variamos a pressão e mantivemos a temperatura constante (isotérmica). Em ambos os casos é indispensável o máximo de controle da temperatura.

Aferimos o termopar de cobre-constantan, tendo como referência uma mistura de água e gelo no equilíbrio cuidadosamente mantida durante a experiência. A temperatura em milivolts era então lida com quatro algarismos significativos num multímetro digital da Hewlett-Packard, modelo 3465-A. Este sistema foi calibrado tomando como pontos de referência a temperatura de fusão do gelo e a do nitrogênio líquido. Nas experiências isotérmicas a oscilação máxima de temperatura era de 2 a 3 microvolts, o que corresponde a uma variação de $\pm 0,1K$. Já nas experiências isobáricas variamos a temperatura à razão de $0,15K/min$ aproximadamente.

Para podermos controlar a temperatura introduzimos o cabeçote da máquina de pressão uniaxial dentro de um criostato cilíndrico de vidro pirex com uma janela de vidro, figura 2.8. Adicionávamos nitrogênio líquido no criostato até um certo nível tendo o cuidado de não mergulhar a amostra, o que era observado através da janela transparente. Como o criostato era completamente fechado, após a introdução do cabeçote, isto permitia a realização da experiência em atmosfera de nitrogênio que é inerte e seca. Anexamos à haste da máquina de pressão

uniaxial uma barra metálica, a qual ficava com uma ponta imersa no nitrogênio possibilitando uma maior condução de calor e por conseguinte um maior resfriamento. Além disso, acoplamos uma resistência elétrica ao cabeçote móvel, ligada a uma fonte estabilizada modelo FCC-3010D da Dawer.

2.4 - SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO (DEDO FRIO)

Os espectros Raman do monocristal de KDP, (KH_2PO_4), foram obtidos desde a temperatura de 12K até à ambiente.

Para obtermos espectros Raman de baixa temperatura, usamos um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado, Modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, tipo CG1, onde as temperaturas foram medidas por um termopar de Cromel vs Ouro - 0,07% de ferro e mantida constante a $\pm 0,5\text{K}$, com um controlador de temperatura modelo 625-60A da Research Inc.

2.5 - PRESSÃO UNIAXIAL

A máquina de pressão uniaxial foi construída na oficina mecânica do Departamento de Física da UFC. Ela pode ser dividida basicamente em duas partes: uma mecânica (com a qual aplicamos a pressão) e outra elétrica (que nos permite calcular a pressão).

2.5.a - Parte Mecânica

Esta parte é constituída de suportes, uma mola de constante elástica $K = 2.59342\text{N/m}$, uma alavanca interfixa, onde um braço é 10 vezes maior que o outro, um cabeçote móvel e regulável onde se coloca a amostra e um parafuso de rosca através do qual a alavanca desloca o cabeçote. A ligação entre os componentes é feita conforme a figura 2.9(a): o cabeçote é

preso à vareta de aço (parafuso de rosca) que se encaixa no braço menor da alavanca. No extremo do outro braço da alavanca está acoplada a mola.

2.5.b - Parte Elétrica

Essa parte é constituída de dois LVDT, que é um sistema formado por um solenóide com núcleo de alta precisão, sendo a indução mútua proporcional ao deslocamento do núcleo; um osciloscópio modelo 543-B da Tektronix Inc.; um oscilador do tipo 209 A da Hewlett Packard; uma fonte de 220V, como mostra a figura 2.9(b).

2.5.c - Funcionamento

Dos dois LVDT existentes no sistema, um fica dentro da máquina de pressão com o seu núcleo preso numa extremidade da mola. O outro LVDT fica fora da máquina e tem o seu núcleo preso a um micrômetro. Quando os núcleos dos dois LVDT estão na mesma posição relativa, o sinal visto no osciloscópio tem amplitude mínima. Qualquer diferença na posição relativa dos núcleos gera uma força eletromotriz resultante não nula que é mostrada no osciloscópio sob a forma de um aumento da amplitude do sinal. À medida que pressionamos a amostra, a mola se deforma deslocando o núcleo a ela ligado. Para fazer a amplitude do sinal retornar a zero, deslocamos o núcleo do outro LVDT ligado ao micrômetro. Desta forma é possível medir o deslocamento dos dois núcleos e conseqüentemente a distensão sofrida pela mola. Assim, usando a lei de Hooke, $F = k\Delta x$, obtemos a força exercida pela mola, o que por sua vez permite calcular a pressão sobre a amostra deste que

se tenha suas dimensões. Numa fórmula compacta, encontramos que a pressão sobre uma amostra de área S (em mm²) é dada por:

$$P = \frac{2.59342}{S} \Delta x \quad (2.2)$$

onde Δx é medido em mm e a pressão em kbar. O erro na medida da pressão com este equipamento é inferior a 1%.

2.5.d - Procedimento

A amostra era colocada no cabeçote da máquina de pressão uniaxial. Este sistema era introduzido num criostato cilíndrico de vidro pirex, com janela lateral panorâmica. O sistema era então fechado e através de canalizações próprias, colocava-se nitrogênio no criostato. A temperatura era então controlada por meio de um controlador Thermac Controller 600-Research Incorporated e uma resistência elétrica de 500 Ω enrolada no cabeçote. Estabilizada a temperatura, começava-se as medidas para cada pressão aplicada.

No caso das medidas Raman foi necessário o uso de um prisma de Dover para que o máximo de luz espalhada fosse captada pelo espectrômetro e o sinal fosse o melhor possível para podermos analisar com maior precisão a evolução do espectro Raman com pressão uniaxial.

2.6 - MEDIDAS DE EFEITOS LINEARES E NÃO LINEARES EM CRISTAIS FERROELÉTRICOS

As medidas de Efeitos Lineares e Não Lineares se diferenciam fundamentalmente pela intensidade do campo elétrico aplicado. Quando a intensidade do campo passa de um determinado valor (que varia entre os materiais) o efeito do campo sobre determinadas propriedades torna-se dominante e apresenta resultados bastante interessantes. Então quando o campo elétrico é fraco dizemos que o material está em regime linear, caso contrário, o regime é não linear.

As medidas de efeitos lineares, foram feitas usando-se um Lock-in capaz de estimular o cristal com um sinal senoidal de intensidade no máximo de 1 volt, enquanto que nas medidas não lineares, o sistema estimulante foi um oscilador capaz de aplicar 10 Volts na amostra.

Com a ajuda de um transformador especial para algumas frequências (na faixa de 1 a 20KHz), conseguimos amplificar a voltagem sobre a amostra para 50 Volts.

2.6.a - Medidas Lineares.

Estas medidas foram feitas usando-se o cristal conforme descrito no item 2.1.c, um Lock-in Amplifier fabricado pela Stanford Research Systems modelo SR510 capaz de emitir, através de um oscilador interno e também receber sinais de até 100KHz; um micro-computador 286 com co-processador numérico 8087 da Itautec modelo IS 286 Plus e um sistema capaz de baixar e controlar a temperatura na faixa de 77K a 300K, fazendo pressão

uniaxial controlada.

O procedimento experimental consiste no seguinte: o Lock-in emite um sinal no eletrodo 1 do cristal (observe a figura 2.10(a)) e a resposta a este estímulo é retirada no eletrodo 2. Esta resposta entra no canal do Lock-in que analisa sua intensidade e a diferença de fase com relação ao sinal estimulante. Através de um programa no computador, o Lock-in é controlado, varrendo a frequência do sinal estimulante. O sinal de resposta depois de passar pelo Lock-in vai ao computador onde os dados são gravados e podem sair através de uma impressora.

2.6.b - Medidas de Efeitos Não Lineares

Estas medidas foram realizadas de modo semelhante as dos Efeitos Lineares substituindo-se o Lock-in por um oscilador capaz de gerar sinais senoidais de até 10 Volts e frequências de até 2MHz; um osciloscópio fabricado pela ATP/HI-TEC modelo COS 5020 de 20MHz e um sistema controlador da temperatura.

As experiências foram feitas da seguinte forma: depois de estabilizada a temperatura, fazíamos a observação no osciloscópio do sinal de resposta em função da frequência e da intensidade do sinal estimulante, conforme a figura 2.10(b).

Quando usamos o Lock-in os dados foram gravados no computador e feito os gráficos para cada situação de temperatura e pressão. Quando usamos o oscilador, fotografamos a tela do osciloscópio para gravarmos e analisarmos os efeitos observados. Os dados estão apresentados e discutidos no capítulo VII.

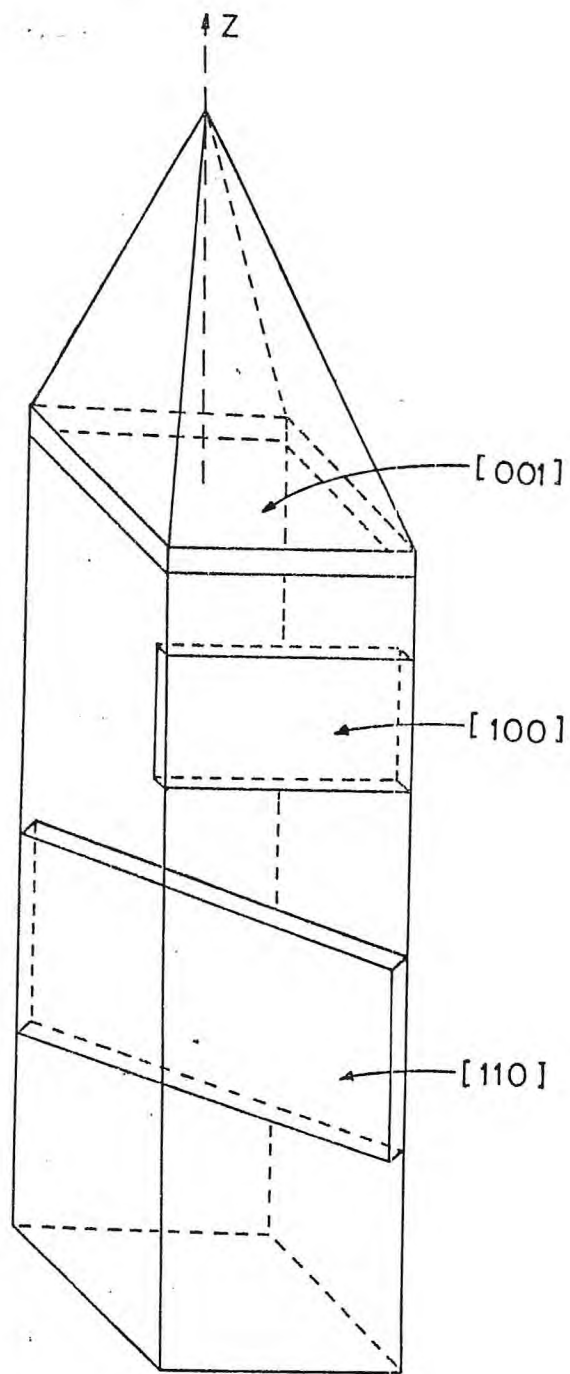
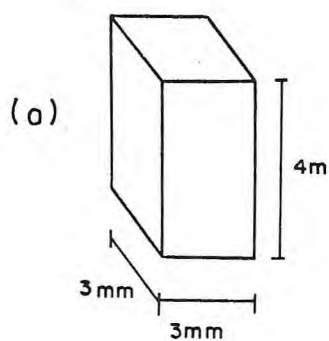
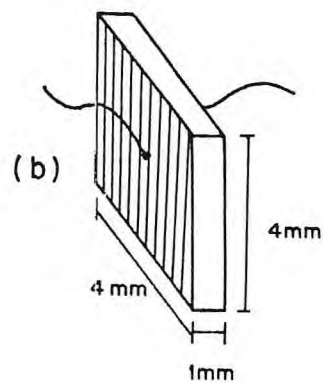


Figura 2.1 - Mostra três maneiras como pode ser cortado o cristal natural, para se fazer o estudo de propriedades físicas, nas direções [001], [100] e [110].

Esquema 1



Raman com Pressão Uniaxial



Raman com Campo Elétrico ou Constante Dielétrica com Pressão Uniaxial.

Figura 2.2 - a) Dimensões de corte para as amostras onde foi feito Raman com pressão uniaxial.

b) Dimensões de corte para as amostras onde foi feito Raman com Campo Elétrico DC ou Constante Dielétrica com pressão uniaxial.

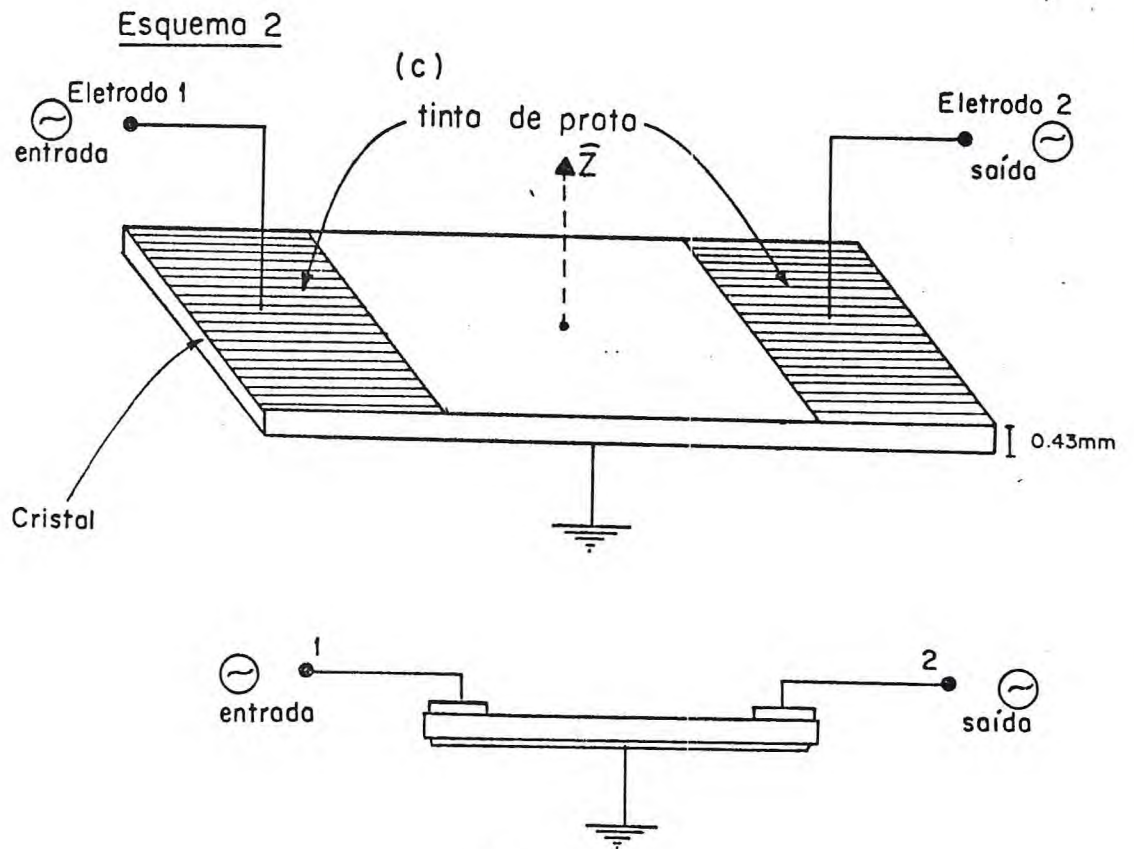


Figura 2.3 - Vista de perfil lateral da amostra preparada para as medidas de efeitos lineares e não lineares.

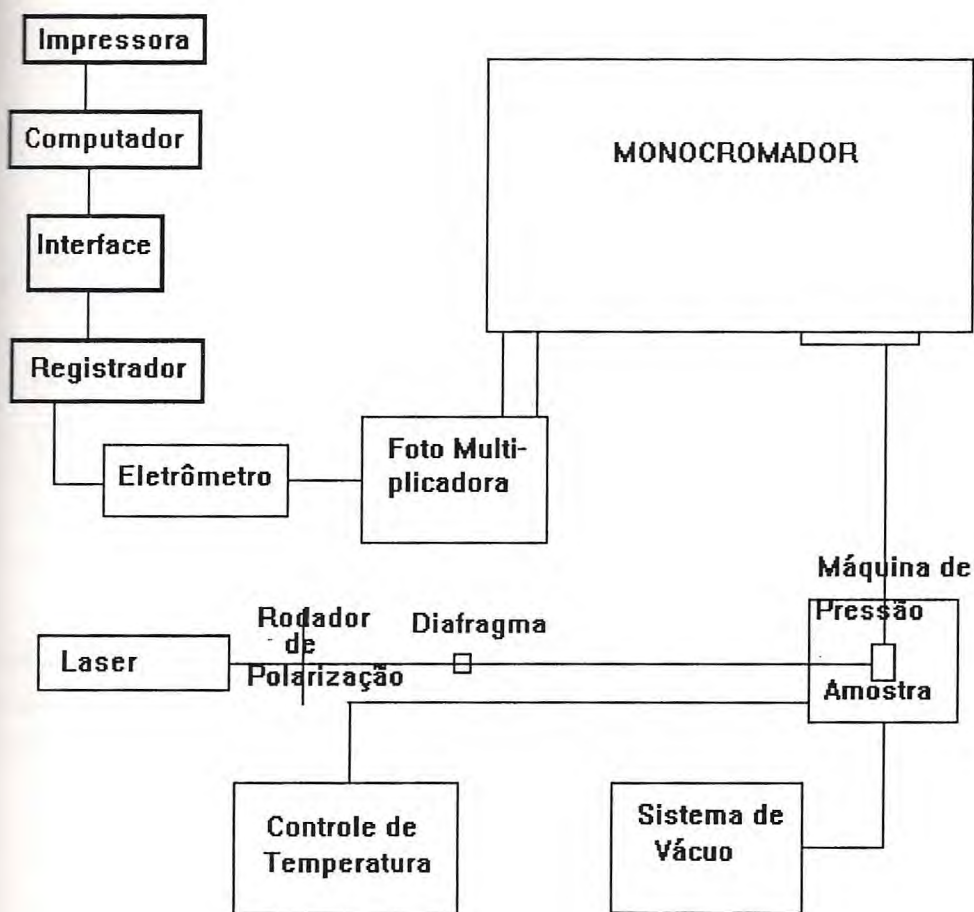


Figura 2.4 - Esquematização da montagem do equipamento para as medidas de espectroscopia Raman no KH_2PO_4 .

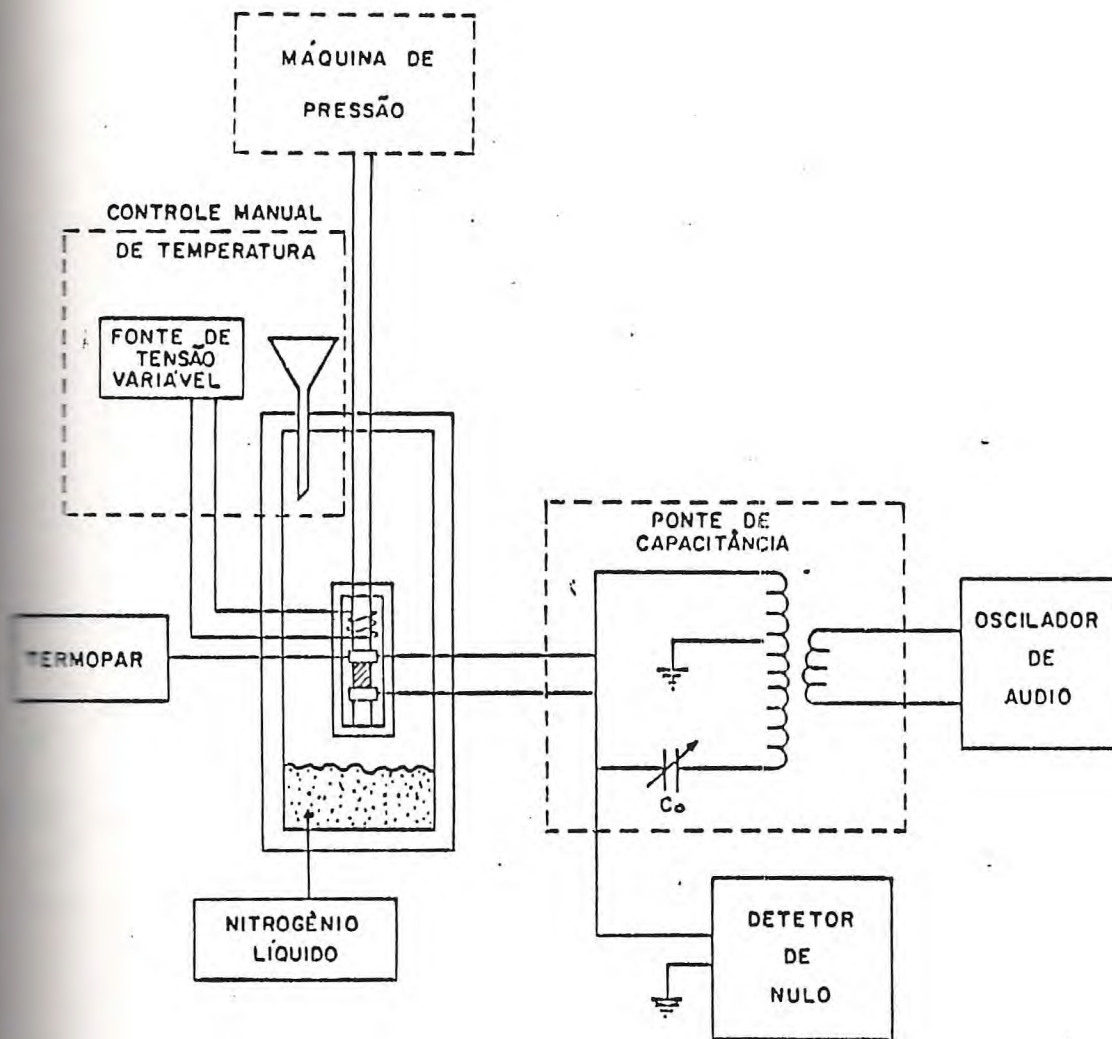


FIG. II.1 - Descrição básica da montagem do equipamento usado para medidas de constante dielétrica.

Figura 2.5 - Esquema básico da montagem dos equipamentos usados nas medidas de constante dielétrica.

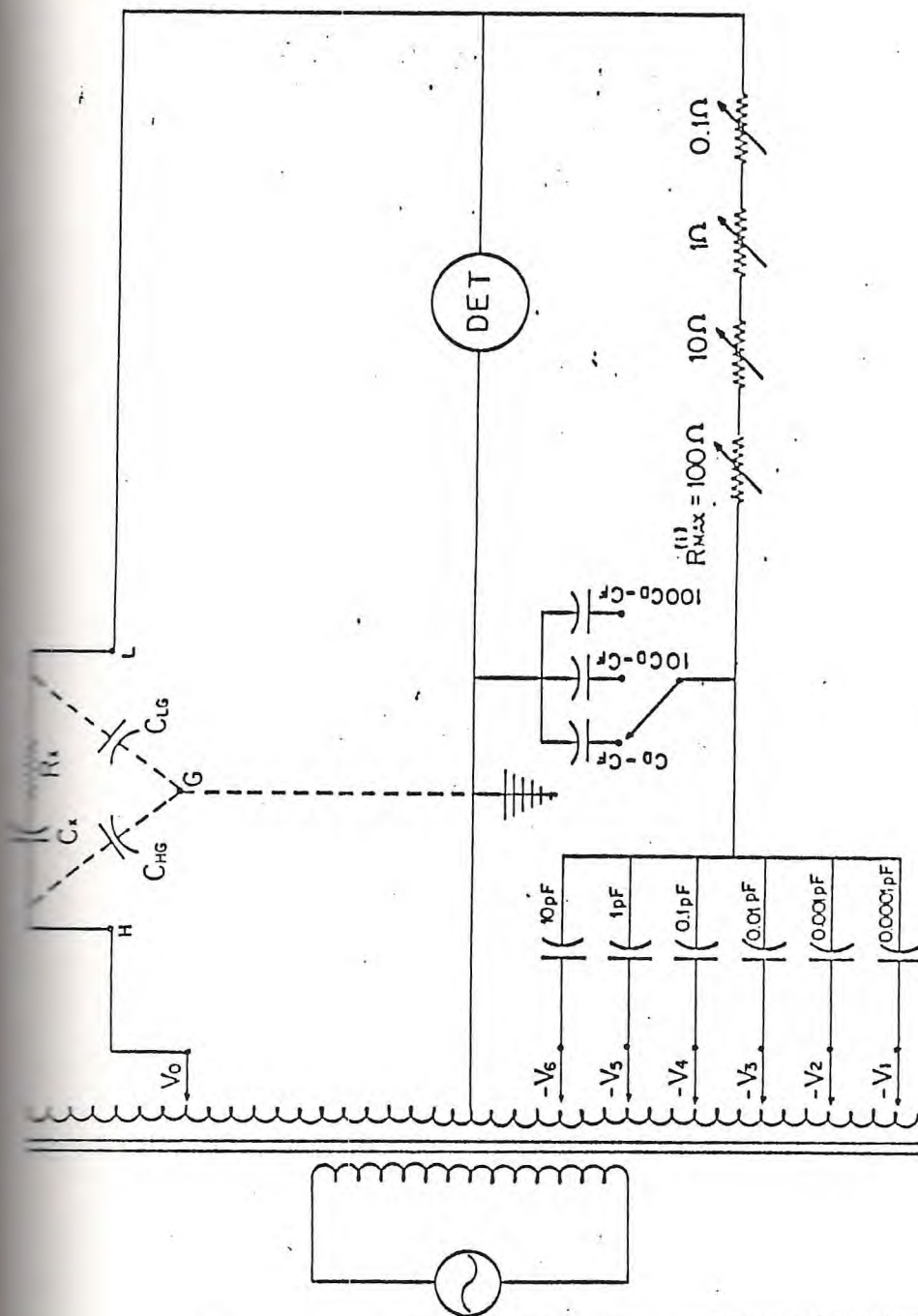
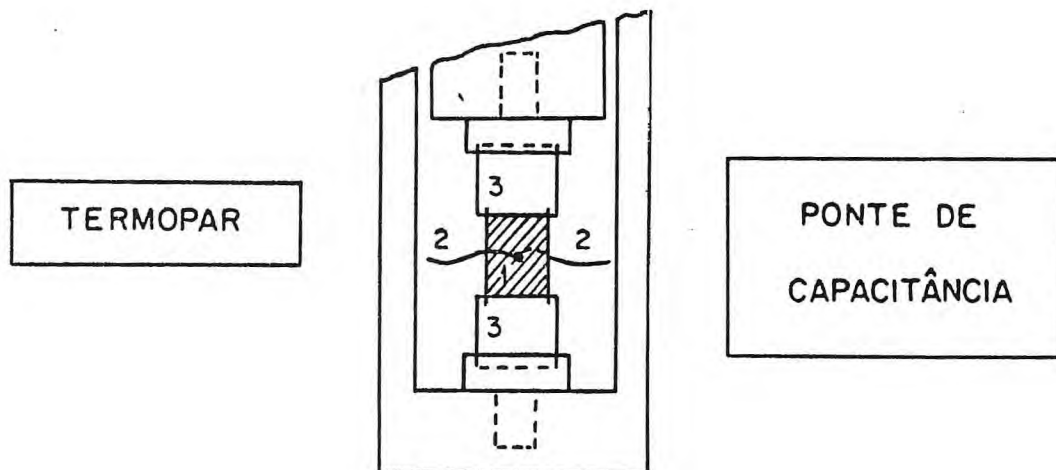


Figura 2.6 - Esquema da Ponte de Capacitância. Na figura, $C_D = 0,00159\mu\text{F}$; $C_F = 11.1111\text{pF}$; $R_j^{(1)} = R_{\text{max}}^{(1)}m_1$; $V_j = V_a n_j$, onde V_a é a voltagem máxima no secundário, $m_1 = 0,0; 0,1; \dots; 1,0$ e $n_j = -0,1; 0,0; 0,1; \dots; 1,0$. A capacitância desconhecida é calculada igualando-se a impedância da parte superior do circuito com a impedância efetiva direta no detetor da parte inferior do circuito.



1 - Amostra, 2 - Eletrodo, 3 - Safiros.

Figura 2.7 - Detalhe do cabeçote da máquina de pressão uniaxial onde a amostra é colocada e comprimida.

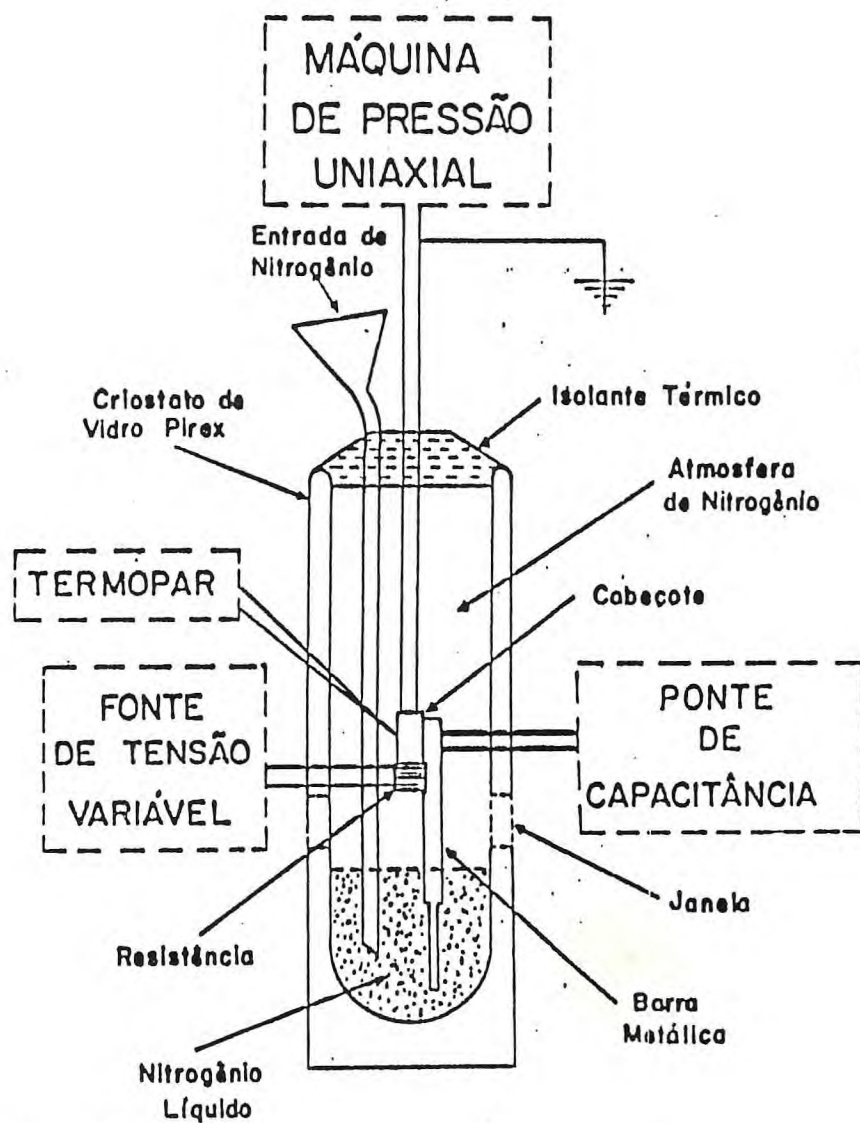
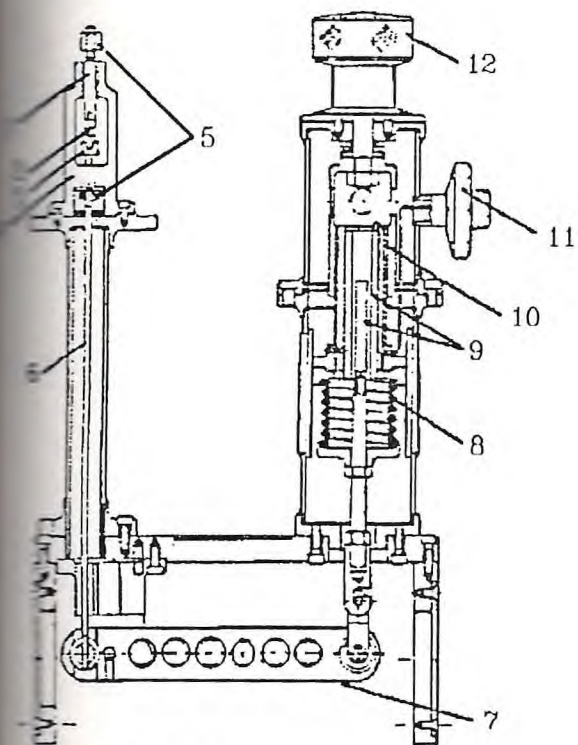
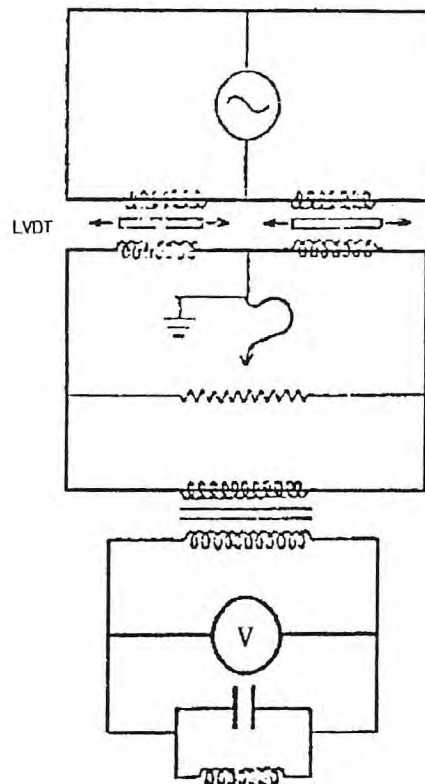


Figura 2.8 - detalhe do criostato de vidro pirex onde foram feitas as medida Raman com pressão uniaxial e constante dielétrica com pressão.



a) Parte Mecânica.

1-Pistão de aço; 2-Amostra; 3-Suporte de aço
 4-Chassi; 5-Compressor; 6-Haste; 7-Braço de
 8-Mola; 9-LVDT; 10-Sistema de pa-
 11-Entrada elétrica; 12-Manivela.



b) Circuito elétrico para me-
 dição da força aplicada.

Figura 2-9: Aparelho de Pressão Uniaxial

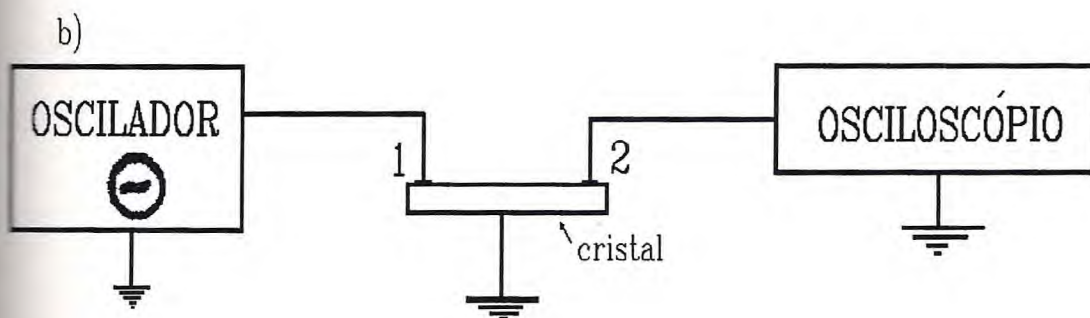
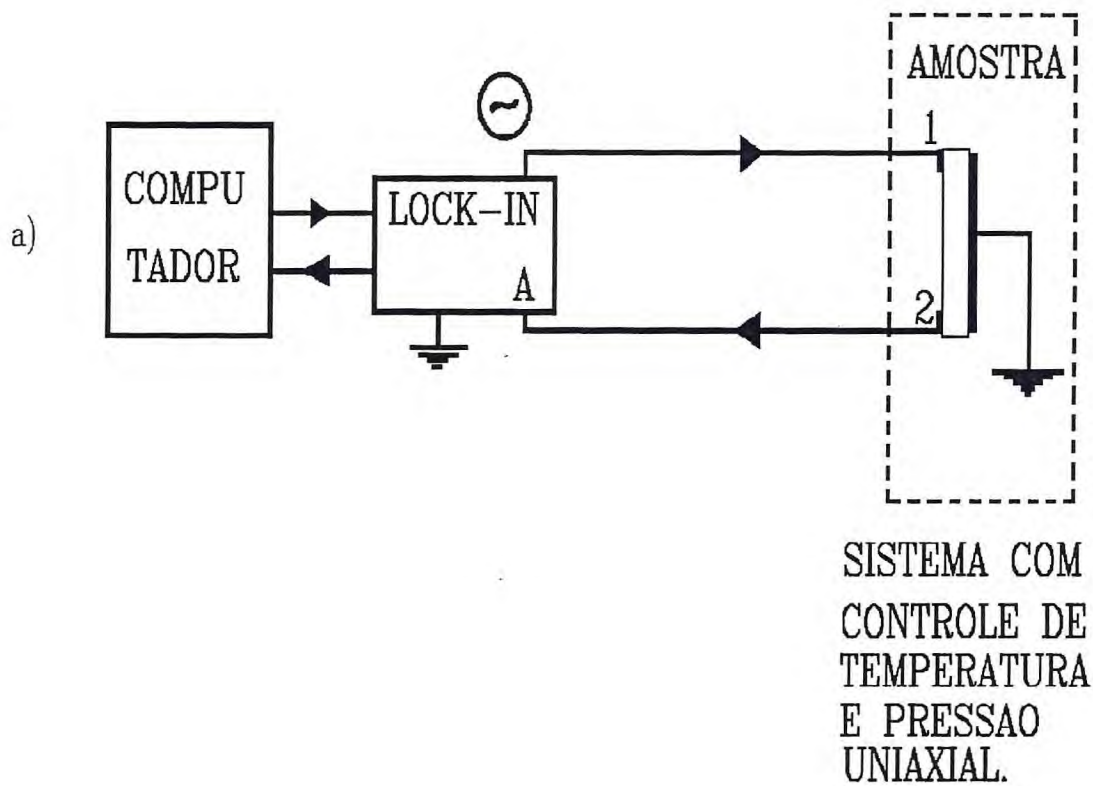


Figura 2-10 Esquema das medidas de efeitos lineares e nao lineares

CAPÍTULO III

ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO KDP

Neste capítulo, fazemos uma descrição de algumas propriedades físicas do KDP (KH_2PO_4). Apresentamos as estruturas cristalinas nas fases tetragonal (paraelétrica) e ortorrômbica (ferroelétrica) no item 1. Nos itens 2 e 3 apresentamos uma breve discussão sobre os efeitos piezoelétricos no KDP. No item 4 apresentamos uma discussão sobre medidas de constante dielétrica do KDP em função da temperatura, frequência do campo elétrico aplicado e intensidade do campo elétrico estático aplicado. Apresentamos também resultados de constante dielétrica do DTGSe_2 com pressão uniaxial.

3.1 - ESTRUTURA CRISTALINA DO KDP

As estruturas cristalinas do KDP foram determinadas para temperaturas acima e abaixo da temperatura ($T_c = 122\text{K}$) da transição ferroelétrica.

De acordo com (1-2), para $T > T_c$ a estrutura é tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} ($I\bar{4}_{2d}$) onde sua célula unitária contém 4 moléculas e suas dimensões em $T = 26^\circ\text{C}$ são:

$$\begin{cases} a_o = 7,448\text{\AA} \\ c_o = 6,977\text{\AA} \end{cases} \quad (3.1)$$

Conforme (1-2), podemos tomar a estrutura tetragonal através de uma nova célula com oito moléculas onde sua aresta é a diagonal da célula supra mencionada e o novo grupo é $F\bar{4}d2$.

Suas dimensões são:

$$\begin{cases} a = \sqrt{2}a_0 = 10,480\text{Å} \\ c = c_0 = 6,977\text{Å} \end{cases} \quad (3.2)$$

Nesta configuração podemos facilmente comparar as duas estruturas cristalinas do KDP.

Nesta configuração as coordenadas dos átomos para esta célula maior são:

$$K: (8b) \quad (0, 0, 1/2); (1/4, 1/4, 1/4) \quad F.C$$

$$P: (8a) \quad (0, 0, 0); (1/4, 1/4, 3/4) \quad F.C$$

$$O: (32e) \quad (X, Y, Z); (\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}); (X+1/4, Y+1/4, Z+3/4); (3.3)$$

$$(X+1/4, \bar{Y}+1/4, Z+3/4); (\bar{Y}, X, \bar{Z}); (Y, X, Z);$$

$$(Y+1/4, X+1/4, \bar{Z}+3/4); (\bar{Y}+1/4, \bar{X}+1/4, \bar{Z}+3/4) \quad F.C$$

onde $X = 0,118\text{Å}$, $Y = 0,033\text{Å}$ e $Z = 0,132\text{Å}$.

A figura 3-1 apresenta a estrutura tetragonal do KDP.

Para $T = 116\text{K}$ a estrutura é ortorrômbica e a célula unitária contém oito moléculas pertencentes ao grupo espacial C_{2v}^{19} (Fdd2) e suas dimensões são:

$$a_0' = 10,53\text{\AA}; b_0' = 10,44\text{\AA}; c_0' = 6,90\text{\AA} \quad (3.4)$$

Tem sido encontrado átomos nas seguintes posições de C_{2v}^{19} :

$$(8a) \quad (0,0,u); \quad (1/4, 1/4, u+3/4) \quad \text{F.C}$$

$$(16b) \quad (X,Y,Z); \quad (\bar{X},\bar{Y},Z); \quad (X+1/4, 1/4-Y, Z+3/4) \quad (3.5)$$

$$(1/4-X, Y+1/4, Z+3/4) \quad \text{F.C}$$

A distribuição atômica é:

$$P: (8a) \quad \text{com } u = 0$$

$$K: (8a) \quad \text{com } u = 0, 512$$

$$O(1): (16b) \quad \text{com } X = 0,116; Y = 0,035; Z = 0,136$$

$$O(2): (16b) \quad \text{com } X = -0,035; Y = 0,116; Z = 0,124 \quad (3.6)$$

3.2 - MÓDULOS PIEZOELÉTRICOS

O efeito Piezoelétrico consiste no aparecimento de uma polarização (P_i) num cristal, devido a aplicação de uma tensão mecânica (σ_{jk}) obedecendo a equação:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (3.7)$$

onde d_{ijk} são as componentes do tensor de módulos piezoelétricos.

Devido as propriedades de simetria do tensor (d), que é de terceira ordem, podemos escrever a equação (3.7) na notação contraída:

$$P_i = d_{ij}\sigma_j \quad (3.8)$$

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

$$\begin{array}{ll} 11 \longrightarrow 1 & 23 \text{ ou } 32 \longrightarrow 4 \\ 22 \longrightarrow 2 & 31 \text{ ou } 13 \longrightarrow 5 \\ 33 \longrightarrow 3 & 12 \text{ ou } 21 \longrightarrow 6 \end{array} \quad (3.9)$$

Um tensor de terceira ordem, em princípio tem $3^3 = 27$ componentes linearmente independentes, mas devido a simetria entre os índices j e k , esse número é reduzido para 18.

Considerando-se as propriedades do cristal, esse número pode ser reduzido ainda mais.

No caso do KDP, na fase tetragonal, apenas $d_{14} = d_{25}$ e d_{36} são diferentes de zero. Todas as demais componentes são nulas. Na fase ortorrômbica, apenas d_{31} , d_{32} , d_{33} , d_{24} e d_{25} são diferentes de zero, as demais componentes são todas nulas.

A tabela (3-1) mostra como d_{36} na fase tetragonal varia com a temperatura:

Tabela (3-1) - Evolução de d_{36} com a temperatura segundo (6)

T(K)	373	313	213	153	128	123
$d_{36} \times 10^{-8} \text{ (V/cm)}^{-1}$	50.4	63.2	119.0	334	1465	4400

Essa componente é a mais importante para o nosso trabalho, porque acopla uma tensão na direção [110] com a polarização P_3 . A direção [110] é importante, porque existe uma transição de fase quando se aperta o cristal nesta direção. Esta transição será discutida somente no capítulo V.

3.3 - EFEITO PIEZOELÉTRICO CONVEXO

Este efeito é o inverso do citado anteriormente, isto é, a aplicação de um campo elétrico \vec{E} num cristal piezoelétrico produz a uma deformação tal que

$$\epsilon_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (3.10)$$

ou na forma contraída:

$$\epsilon_j = d_{ij} E_i \quad (3.11)$$

Os efeitos sobre os espectros Raman de campos elétricos estáticos aplicados no KDP também serão discutidos com detalhe no capítulo V deste trabalho.

3.4 - CONSTANTE DIELÉTRICA

O comportamento da constante dielétrica D.C. com a temperatura nas direções [001] e [100] da estrutura tetragonal do KDP é apresentada na figura 3.2, segundo Bush (3). Estes resultados foram obtidos com campo elétrico estático (BIAS) zero e baixa frequência.

A figura 3.3 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_{33} do KDP com a temperatura para várias frequências do campo da ponte e vários campos BIAS, segundo Nakamura e Kuramoto (4). Como podemos observar, existe 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 da reorientação dos dipolos devido aos deslocamentos locais das paredes de domínio (5).

A figura 3.4 mostra a dependência da constante dielétrica do DTGSe₂ em função da temperatura para várias pressões uniaxiais mantidas fixas. A força aplicada estava em uma direção no plano-XZ do cristal (6). Como podemos observar, nesta figura, a constante dielétrica do DTGSe₂ diminui com o aumento da pressões uniaxial.

No capítulo VI discutiremos a dependência das constantes dielétricas do KDP em função da temperatura, pressão uniaxial e campo elétrico estático (BIAS) aplicado.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO III

- 01 - Wyckoff, v.3, pp. 18, 160-164, 236 (1951)
- 02 - Wyckoff, v.3, pp. 34, (capacitância .VIII), 16
(1951)
- 03 - G. Bush, Helv.Phys.Acta 11, 269 (1938)
- 04 - E.Nakamura and K.Kuramoto, J.Phys.Soc.Jpn., 57, 2128
(1988).
- 05 - K.Kukamoto, J.Phys.Soc.Jpn., 56, 1859 (1987).
- 06 - A.E.Hamed, Phase Transitions, 38, 43 (1992).

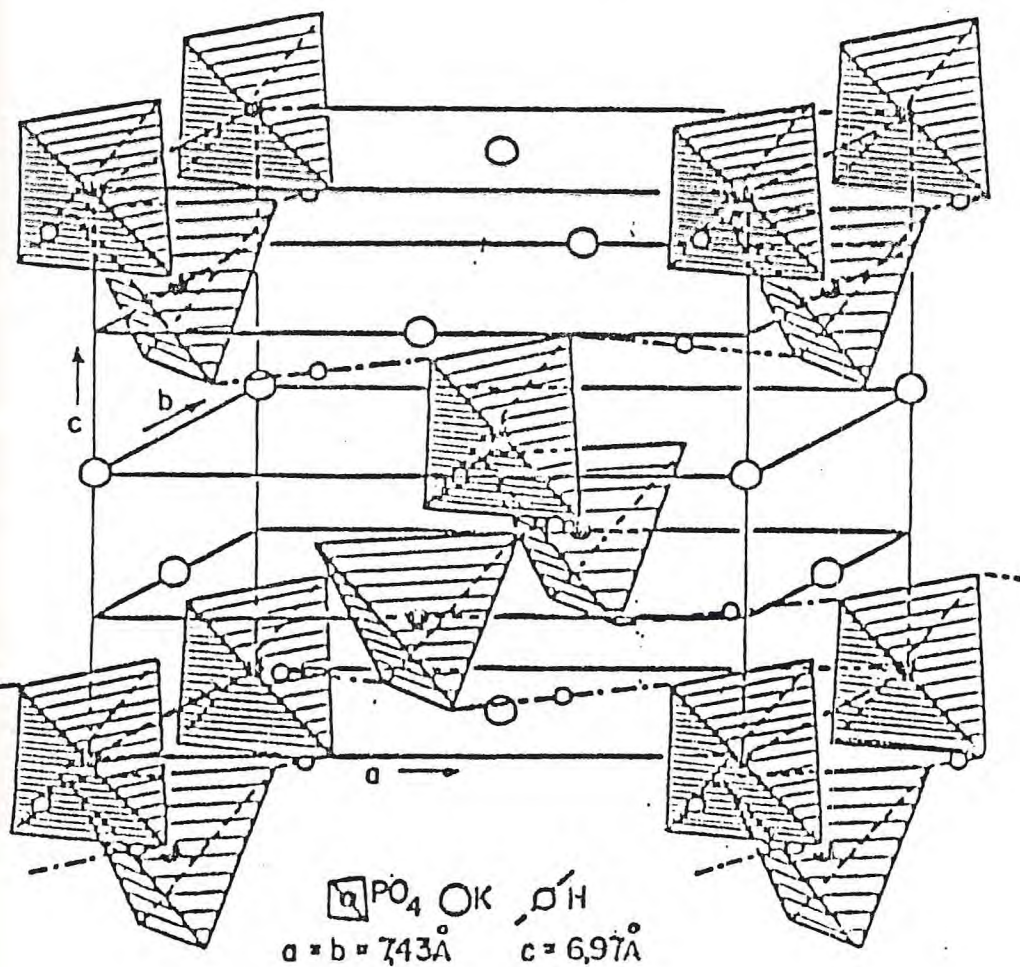


Figura 3.1 - Estrutura do KDP. Célula unitária no grupo espacial $I\bar{4}2d$.

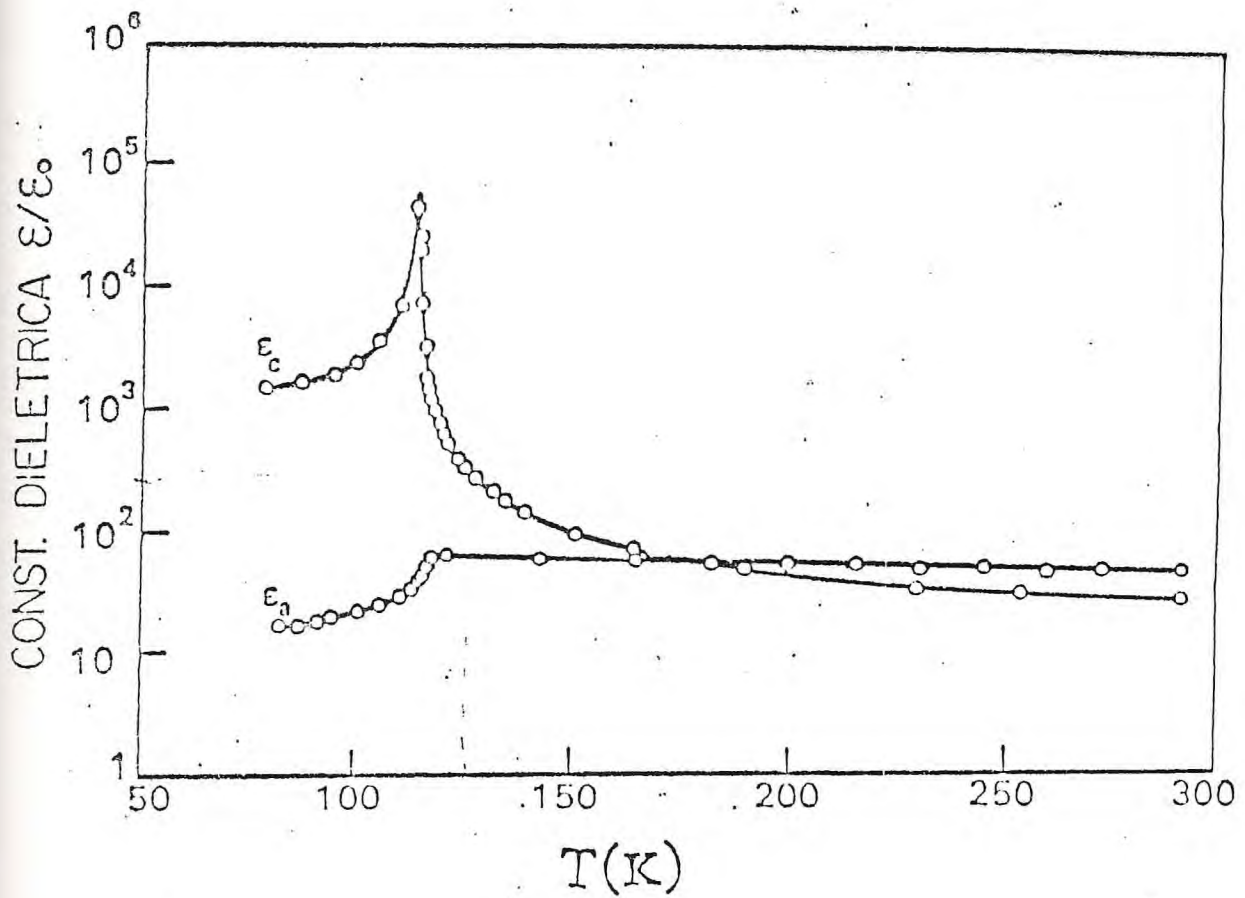


Figura 3.2 - Dependência da temperatura das constantes dielétricas (ϵ_1/ϵ_0) e (ϵ_3/ϵ_0) do KDP.

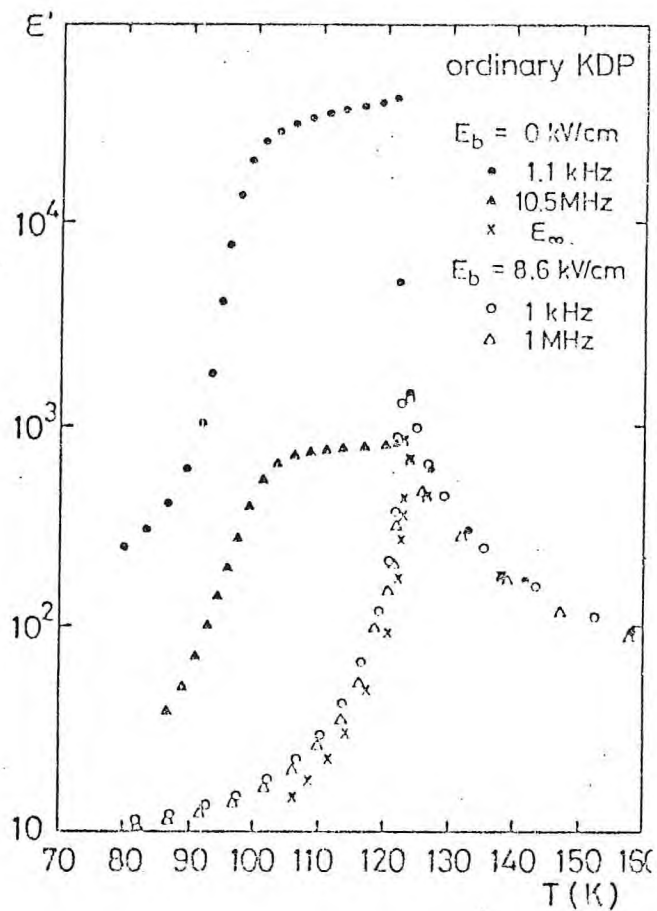


Figura 3.3 - Dependência de ϵ' com a temperatura do KDP com e sem o campo BIAS DC, E_b .

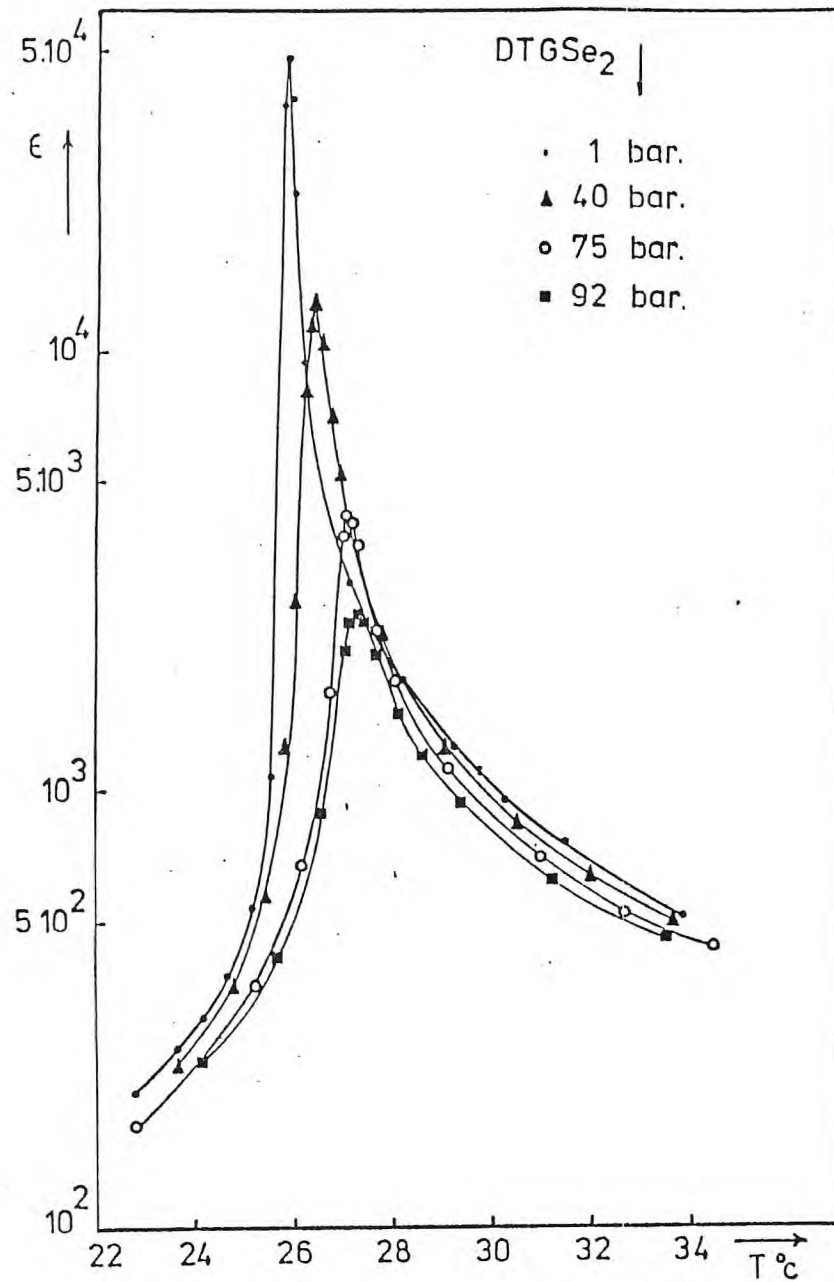


Figura 3.4 - Dependência da permissividade (ϵ) com a temperatura de cristais de DTGSe₂ ($x = 0,45$) para diferentes pressões uniaxiais aplicadas ao longo do eixo Z_{α} .

CAPÍTULO IV

MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO NO KDP.

Neste capítulo, fazemos uma análise de teoria de grupo para as fases tetragonal e ortorrômbica do KDP, assim como discutimos os resultados de Espalhamento Raman e Infra-vermelho publicados por outros autores, e comparando-os com os nossos resultados de Espalhamento Raman. A análise de teoria de grupos para o KDP é discutida no ítem 1. No ítem 2 apresentamos um resumo geral sobre medidas Raman e Infra-vermelho nas fases paraelétrica e ferroelétrica deste material, submetidos a variações de temperatura. No ítem 3 discutimos os resultados das medidas Raman com pressão hidrostática obtidos por outros autores. No ítem 4 apresentamos brevemente resultados de Espalhamento de Brillouin em função da temperatura e pressão hidrostática obtidos por outros autores.

4.1 - ANÁLISE DE TEORIA DE GRUPOS PARA O KDP.

4.1.a - Vibrações e Rotações do Grupo PO_4^{-3} .

O íon PO_4^{-3} 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: $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 2F_2$ (1).

O modo da representação irredutível A_1 consiste de uma vibração característica do tipo que não deforma o íon ("stretching"), o modo de simetria E é uma vibração do tipo que deforma o íon ("bending"), o modo F_1 consiste de uma rotação em

torno dos eixos X, Y, 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". A tabela 4.1 lista as frequências observadas do íon PO_4^{-3} livre juntamente com suas identificações obtidas das referências (1, 2).

Tabela 4.1 - Frequências observadas e suas identificações para o íon PO_4^{-3} livre segundo as referências 1 e 2.

Ref. 1	$w(\text{cm}^{-1})$	Ref. Identificação
$\nu_1(A_1)$	980	"Stretching"
$\nu_2(E)$	363	"Bending"
$\nu_3(F_2)$	1082	"Stretching"
$\nu_4(F_2)$	515	"Bending"

4.1.b - Análise de Grupos para a Estrutura Tetragonal do KDP.

Na temperatura ambiente, o KDP pertence a estrutura tetragonal com 2 moléculas na célula primitiva do grupo espacial D_{2d}^{12} (3). Os íons P^{+5} e K^+ ocupam simetria local S_4 , os íons H^+ situam-se em grupos de simetria local C_2 e os íons de oxigênio ocupam sítios de simetria C_1 na célula unitária da estrutura tetragonal D_{2d}^{12} . As vibrações, rotações e translações dos íons PO_4^{-3} e as translações dos íons K^+ e H^+ são correlacionadas com o grupo fator D_{2d} de acordo com a tábua de correlação (4) mostrada na tabela 4.2.

TABELAO

D _{2d}	E	2S ₄	C ₂	2C' ₂	2σ _d	n _i	T	T'	R'	n _i '	Raman(R)	I.R.
A ₁	1	1	1	1	1	4	0	0	1	3	x ² + y ² , z ²	-
A ₂	1	1	1	-1	-1	5	0	0	1	4	-	-
B ₁	1	-1	1	1	-1	6	0	2	0	4	x ² - y ²	-
B ₂	1	-1	1	-1	1	7	1	1	0	5	xy	z
E	2	0	-2	0	0	13	1	3	2	7	(xz,yz)	(x,y)
Φ _G	0°	90°	180°	180°	0°	φ _g						
ω _G	16	4	4	2	0	ω _g						
ω _{G(S)}	4	4	4	0	0	ω _{g(S)}						
ω _{G(S-P)}	2	2	2	0	0	ω _{g(S-P)}						
χ(ni)	48	-4	-4	-2	0	χ(T) = φ + 2cosφ _g						
χ(T)	3	-1	-1	-1	1	χ(ni) = ω _g χ(T)						
χ(T')	9	-3	-3	1	-1	χ(T') = [ω _{g(S)} - 1]χ						
χ(R')	6	2	-2	0	0	χ(R') = ω _{g(S-P)} (1 + 2cosφ _g)						

Tabela 4-2 Carta de correlação mostrando como os modos normais de vibração do KDP são distribuídos segundo T modos acústicos, T' modos da rede, R' modos libracionais e ni modos internos

Assim os 48 graus de liberdade do KDP são distribuídos nas representações irredutíveis do grupo fator D_{2d} como:

$$\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E \quad (4.1)$$

A equação (4.2) mostra a distribuição destes modos acústicos, vibrações, librações e translações dos grupos PO_4^{-3} , K^+ e H^+ :

$$\Gamma_{ac.} = B_2 + E$$

$$\Gamma_{vib.}^{PO_4^{-3}} = 3A_1 + 4A_2 + 4B_1 + 5B_2 + 7E \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{Lib.}^{PO_4^{-3}} = A_1 + A_2 + 2E$$

$$\Gamma_{vib.}^{Rede} = 2B_1 + B_2 + 3E$$

Conforme a tabela 4.2, os modos de simetria A_2 são inativos, os modos de simetria A_1 e B_1 são ativos no Raman e inativos no Infra-vermelho e os modos de simetria B_2 e E são ativos tanto no Raman como no Infra-vermelho.

Os tensores de polarizabilidade eletrônica (5) associados com os diferentes fônons são:

$$A_1 = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad B_1 = \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$B_2(z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad E(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$$

$$E(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

4.1.c - Análise de Grupos para a Estrutura Ortorrômbica do KDP

Abaixo da temperatura de Curie, $T_c = 122\text{K}$, a estrutura cristalina do KDP é ortorrômbica com grupo espacial C_{2v}^{19} (3) com oito moléculas na célula unitária ou 2 moléculas na célula primitiva. Nesta configuração os íons de P^{+5} congelam-se em posições (00Z) em relação ao centro da pirâmide de PO_4^{-3} na estrutura cristalina. Os sítios locais de simetria S_4 ocupados anteriormente pelos íons moleculares PO_4^{-3} no grupo fator D_{2d} , tornam-se agora sítios locais de simetria $C_2(Z)$ no grupo fator C_{2v} e os eixos de rotação $C_2(X)$ e $C_2(Y)$ no grupo fator D_{2d} são agora proibidos no grupo fator C_{2v} .

A tabela 4.3 mostra a correlação entre as várias representações irredutíveis dos grupos fatores D_{2d} e C_{2v} . Nesta correlação, os modos $4A_1 + 7B_2(Z)$ do grupo fator D_{2d} transformam-se em $11A_1(Z)$ do grupo fator C_{2v} , os modos $5A_2(\text{inativos}) + 6B_2$ de D_{2d} transformam-se em $11A_2$ de C_{2v} e os modos $13E$ de D_{2d} transformam-se em $13B_1 + 13B_2$ do grupo fator C_{2v} .

Tabela 4.3 - Correlação entre as várias representações irreduzíveis dos grupos fatores D_{2d} e C_{2v} . (4)

Assim, os 48 graus de liberdade do KDP na estrutura ortorrômbica são distribuídos nas representações irreduzíveis do grupo fator C_{2v} , como:

$$\Gamma = 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2 \quad (4.4)$$

Os tensores de polarizabilidade eletrônica (5) associados com os diferentes fônons são:

$$A_1(Z) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}; \quad A_2 = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

$$B_1(X) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad B_2(X) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix}$$

Onde os modos de simetria A_2 são ativos no Raman e os modos de simetria $A_1(Z)$, $B_1(X)$ e $B_2(Y)$ são ativos tanto no Raman como no Infra-vermelho.

4.2 - ESPALHAMENTO RAMAN E INFRA-VERMELHO NO KDP.

O cristal de KDP exibe uma transição de fase ferroelétrica que foi descoberta por Bush (6) em 1935. Devido ao grande interesse tecnológico, o KDP tem recebido especial atenção de um grande número de pesquisadores.

A transição de fase paraelétrica \rightleftharpoons ferroelétrica acontece em 122K e tem sido investigada pelas mais diversas técnicas disponíveis nos laboratórios de pesquisa de todo o mundo. Vários pesquisadores estudaram os modos óticos de $\vec{k} = 0$, usando técnicas de Espalhamento Raman e Infra-vermelho (7-13). Murphy et al (9) estudaram o espectro Infra-vermelho polarizado do KDP nas temperaturas de 298K e 77K. Desse estudo, os autores observaram em seus espectros na temperatura de 298K, bandas de simetria $\nu_1(A_1)$, para polarizações paralela e perpendicular ao eixo \vec{c} . Como na fase tetragonal, os modos "stretchings" $\nu_1(A_1)$ são inativos no Infra-vermelho (veja tabela 4.2), estes autores sugeriram que os íons PO_4^{-3} poderiam ocupar sítios locais de simetria C_{2v} ou C_2 no lugar de S_4 na estrutura tetragonal do KDP com grupo fator D_{2d} . Agrawal et al (13) realizaram medidas de Espalhamento Raman polarizado no KDP no intervalo de frequência 10 a 3500cm^{-1} nas temperaturas de 300K e 20K. Estes autores identificaram 26 modos dos 28 que podem ser observados por Espalhamento Raman na fase tetragonal do KDP ($T = 300\text{K}$). Os modos foram distribuídos segundo representações irreduzíveis do grupo fator D_{2d} como:

$$\Gamma = 4A_1 + 6B_1 + 5B_2 + 11E \quad (4.6)$$

Na fase ortorrômbica, $T = 20K$, os autores (13) encontraram 38 dos 45 modos que podem ser observados por Espalhamento Raman que são distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma = 7A_1 + 9A_2 + 22B_1 + B_2 \quad (4.7)$$

Nelmes et al (14) usando técnica de difração de neutrons, observaram que os íons PO_4^{-3} ocupam sítios instantâneos de simetria local $C_2(Z)$ na estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} . Esta conclusão evidentemente contraria estudos de difração de raios-X (15) que mostram que os sítios locais de simetria dos íons PO_4^{-3} são S_4 nesta estrutura. Uma explicação plausível para esta discrepância, é que os íons de P^{+5} vibram entre posições Z e $-Z$ em relação ao centro da pirâmide de PO_4^{-3} (14) com período de oscilação menor que o tempo de resolução na difração de raios-x. Assim, os resultados de difração de raios-x poderiam estar determinando a posição média dos íons P^{+5} , resultando assim a determinação de sítios locais de simetria S_4 para os íons PO_4^{-3} na estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} . Os resultados de espalhamento Raman de Tominaga et al (16), mostram uma boa concordância com a interpretação dada por Nelmes et al (14).

A figura 4.1 mostra nossos resultados de espalhamento Raman polarizado para as geometrias de espalhamento de 90° , onde observamos as representações irreduzíveis $A_1(ZZ)$, $B_1(X^2-Y^2)$, $B_2(XY)$ e $E(XZ)$ do grupo fator D_{2d} para a fase tetragonal do KDP em 300K. Nossos resultados estão em bom acordo com trabalhos publicados anteriormente (7, 13, 16).

A identificação dos fônons dos espectros da figura 4.1 foi feita por K.C.Serra et al (17) e a distribuição dos modos internos dos íons PO_4^{-3} estão em bom acordo com a distribuição feita por Tominaga et al (16), concordando assim com a interpretação dada por Nelmes et al (14).

Recentemente Melo et al. (18) mostraram que o KDP exhibe uma nova transição de fase para temperaturas próximas de 60K. Esta conclusão foi obtida por meio de estudos de espalhamento Raman polarizado e medidas piroelétricas no intervalo de temperatura de 20K a 150K. A nova fase do KDP ($T < 60K$) é consistente com uma estrutura monoclinica de grupo fator onde os íons PO_4^{-3} ocupam sítios locais de simetria C_1 do grupo fator C_5

4.3 - ESPALHAMENTO RAMAN NO KDP EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.

Peercy (19) realizou medidas de espalhamento Raman no KDP com pressão hidrostática nas fases paraelétrica ($T > T_c = 122K$) e ferroelétrica ($T < T_c$) e determinou que a resposta do modo central de simetria $B_2(Z)$ é super-amortecida em toda a fase paraelétrica quando a pressão é a atmosférica. Porém, a resposta deste modo torna-se sub-amortecida quando se aplica pressão hidrostática na

amostra.

As medidas na fase ferroelétrica (19) mostraram que dois modos da rede de simetria A_2 exibem um comportamento anômalo com a pressão hidrostática. Os resultados destas medidas mostram que movimentos protônicos são acoplados com um modo ótico da rede. A dependência de parâmetros microscópios com a temperatura e pressão hidrostática, para T próximos de T_C , são examinados com base nos modelos de "tunelamento de próton" e "tunelamento de próton com acoplamento de um modo ótico". Foi encontrado que o modelo "tunelamento de próton com acoplamento de um modo ótico", permite uma maior descrição quantitativa dos resultados de espalhamento Raman obtidos por Peercy (19).

Recentemente, Yogi et al (20) estudaram os espectros Raman do KDP em função da pressão hidrostática no intervalo de 1bar a 52kbar na temperatura ambiente. Estes autores (20) mostraram que o comportamento do modo central de simetria $B_2(Z)$ com pressão hidrostática é melhor explicado no modelo de fônon acoplado. As frequências dos modos normais internos exibem um comportamento linear com o parâmetro de Grüneisen. Yogi et al (20) evidenciam que o crescimento anômalo do modo central nos espectros Raman e sugerem que o cristal de KDP exibe uma nova transição de fase para pressões da ordem de 40kbar.

4.4 - ESPALHAMENTO DE BRILLOUIN NO KDP.

Gammon (21), estudou o modo "soft" acústico do KDP pela técnica de espalhamento Brillouin de alta resolução em função da pressão hidrostática para pressões entre 1bar e 4kbar. Este trabalho mostra que a temperatura de transição, T_c , varia com a pressão hidrostática de acordo com a relação $\frac{dT_c}{dP} = -4,79K/kbar$ e é definido um ponto tricrítico $T_{CP} = 109K \pm 1K$ e $P_{CP} = 2,8kbar \pm 0,3kbar$.

Kaminov e Damen (22) observaram um forte amortecimento característico no espectro Raman do KDP que foi identificado como um modo "soft" ferroelétrico. Este modo de frequência característica $\frac{\omega_0}{2\pi}$ vai a zero em $T_0 = 117K$. Estes autores (22) mostram que o acoplamento do modo "soft" com um modo acústico resulta na transição de fase ferroelétrica que o KDP experimenta em $T_c = 122K$.

Brody and Cummins (23) ao estudarem a transição ferroelétrica no KDP por espalhamento Brillouin, observaram que a intensidade das componentes Brillouin aumentam quando T se aproxima de $T_c = 122K$. Este efeito é bastante intenso e as componentes Brillouin tornam-se observáveis para temperaturas próximas e abaixo de T_c . Com essa técnica, os autores (23) determinaram o comportamento da constante elástica C_{66} com a temperatura, mostrando que $C_{66} \longrightarrow 0$ quando $T \longrightarrow T_c$. Esses resultados estão em excelente acordo com as medidas de ultra-som feitas por Garland e Novotny (veja referência 23).

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO IV.

- 01 - G.Herzeber, "Infrared an Raman Epectra of Poliatomic Molecules", V.2, (Von Nostrand, Princton, New Jersey, 1954).
- 02 - H.Tanaka, M.Tokunaga and I.Tatsuzaki, Solid State Commun, 49, 153 (1984).
- 03 - Wyckoff, v.3, pp. 18, 160-164, 236 (1951)
- 04 - William G.Fateley, Francis R.Dollish, Neil T.McDevit and Freeman F.Benttley - Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibration: The Correlation Method. Wiley - Iterscience, a Division of John & sons, Inc. - New York (1972).
Cotton, Chemical Applications of Groups Theory.
- 05 - R.Loundon, Adv.Phys. 13, 423 (1964).
- 06 - G.Busch, Helv.Phys.Acta 11, 269 (1938).
- 07 - Y.Irmy, I.Pelah and E.Wiener(Avnaer), J.Chem.Phys. 43 2332 (1965).
- 08 - E.Wiener(Avnaer), S.Levin and I.Pelah, J.Chem.Phys. 52, 2882 (1970).
- 09 - Georg M.Murphy, George Weiner and John J.Oberly, J.Chem.Phys. 22, 1322 (1954).
- 10 - J.Grinberg, S.Levin, I.Pelah and E.Weiner, Solid State Commun. 5, 863 (1967).
- 11 - C.Cody, R.C.Leite and R.K.Khanna, J.Solid State Chem. 26, 293 (1978).
- 12 - R.K.Khanna and Mu-Hwasum, Ferroelectrics, 29, 209 (1980).

- 13 - Agrawal and C.H.Perry, Proc. on the Second Int.Conf. on Light Scatt. in Solids, pp.429-435 (1971).
- 14 - R.J.Nelmes, G.M.Meyer and J.E.Tiballs, J.Phys.C: Solid State Physics, 15, 59 (1982).
- 15 - K.Itoh, T.Matsubayashi, E.Nakamura and H.Motegi, J.Phys.Soc.Jpn, 39, 843 (1975).
- 16 - Y.Tominaga, M.Nakamura and I.Tatsuzaki, Solid State Commun., 54, 979 (1985).
- 17 - K.C.Serra, F.E.A.Melo, J.Mendes Filho, F.A.Germano and J.E.Moreira, Solid State Commun., 66, 575 (1988).
K.C.Serra, Tese de Mestrado (Departamento de Física da UFC, 1987).
- 18 - F.E.A.Melo, K.C.Serra, R.C.Souza, S.G.C.Moreira, J.Mendes Filho and J.E.Moreira, Brazilian J.Phys. 22, 95 (1992)..
- 19 - P.S.Peercy, Phys.Rev. B 12, 7, 2725 (1975).
- 20 - T.Yogi, A.Sakai and M.Arima, Phase Transition 28, 63 (1990)
- 21 - R.W.Gammon, Phys.Rev.B, 27, 7, 4359(1983)
- 22 - I.P.Kaminov and T.C.Damen, Phys.Rev.Letter, 20, 1105 (1968)
- 23 - M.Brody and H.Z.Cummins, Phys.Rev.Lett., 21, 1263 (1968)

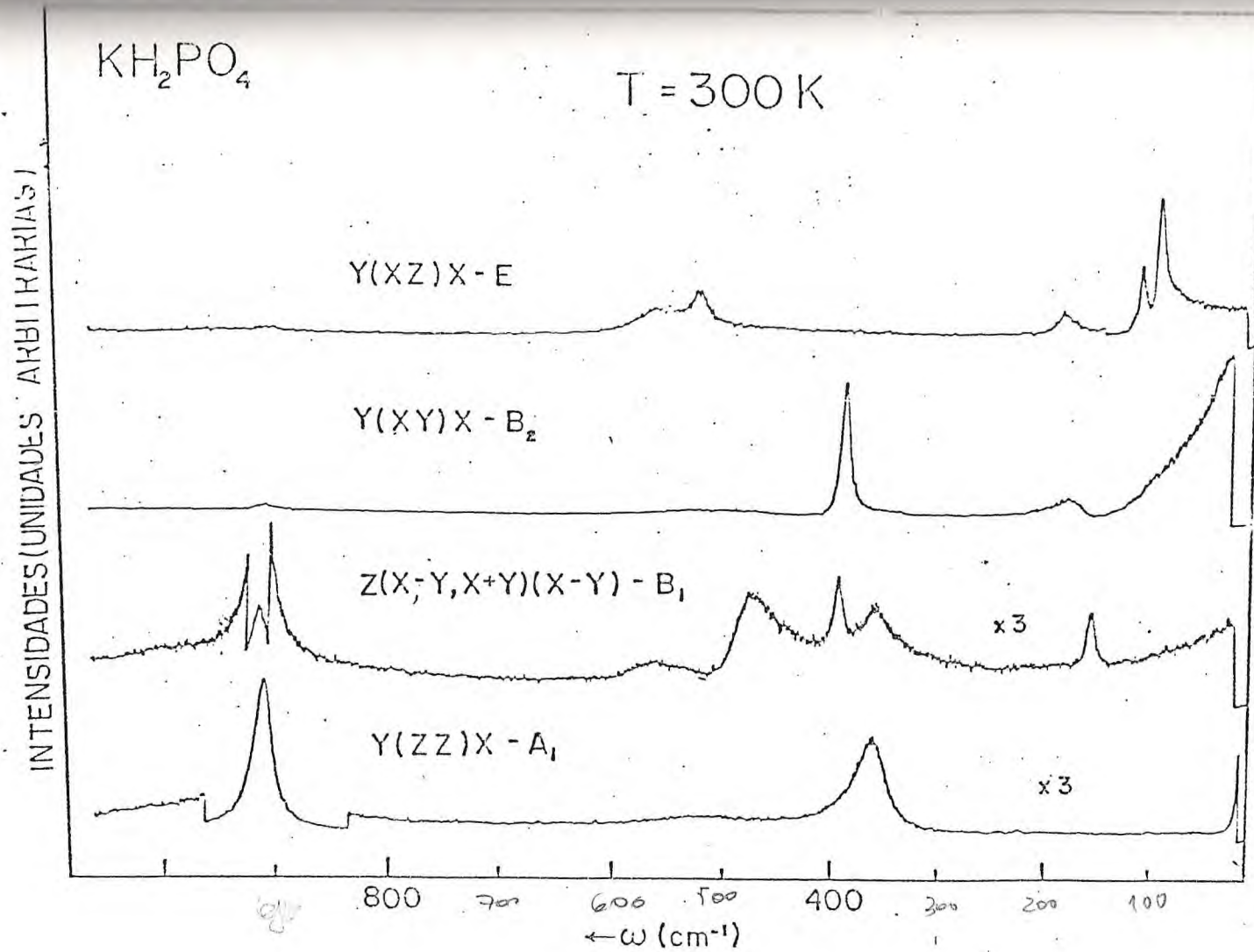


Figura 4.1 - Espectro Raman do KH_2PO_4 na temperatura ambiente.

CAPÍTULO V

ESPALHAMENTO RAMAN NO KDP EM FUNÇÃO DA PRESSÃO UNIAXIAL E CAMPO ELÉTRICO DC A TEMPERATURA FIXA.

5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais de espalhamento Raman no KDP em função da temperatura e pressão uniaxial, com a força aplicada em direções preferenciais e espalhamento Raman em função da temperatura e campo elétrico estático aplicado na direção [001] da estrutura ortorrômbica do KDP. No item 2 apresentamos os resultados das medidas de espalhamento Raman em função da pressão uniaxial nas fases paraelétrica ($T = 12K$) e ferroelétrica ($T = 110K$). Duas novas transições de fases são evidenciadas. No item 3 discutimos a reversibilidade destas transições de fases quando variamos a temperatura e a pressão uniaxial no cristal. No item 4 apresentamos os resultados Raman no KDP em função do campo elétrico estático nas temperaturas de 20K e 110K. Grandes mudanças qualitativas nos espectros Raman sugerem que o KDP exibe uma transição de fase com a aplicação do campo elétrico estático da ordem de 6000V/cm. No item 5 comparamos os espectros Raman da nova fase do KDP sob campo elétrico aplicado. Mostramos também que podemos obter os espectros Raman da fase tetragonal, que existe para temperatura acima de $T_c = 122K$, quando aplicamos um campo elétrico estático reverso na nova fase do KDP induzido

por um campo elétrico aplicado.

5.2 - TRANSIÇÃO DE FASE NO KDP INDUZIDA POR PRESSÃO UNIAXIAL

5.2.1 - Teoria

A fase tetragonal (paraelétrica) do KDP pertence ao grupo fator D_{2d} . Esta estrutura contém quatro moléculas por células unitárias ou duas moléculas por células primitivas. Existem 48 modos normais que estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo pontual D_{2d} como $4A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 7B_2 + 13E$. Deste total, $1B_2 + 1E$ são modos acústicos, $5A_2$ são modos "mudos", $4A_1 + 6B_1$ são modos ativos no Raman e $6B_2 + 12E$ são modos ativos tanto no Raman como no Infravermelho.

A fase ortorrômbica (ferroelétrica) do KDP pertence ao grupo pontual C_{2v} . Esta estrutura contém oito moléculas por célula unitária ou duas moléculas por célula primitiva. Os modos normais de vibração estão distribuídos entre as representações irreduzíveis do grupo fator como $11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2$.

Deste total, $1A_1 + 1A_2 + 1B_2$ são modos acústicos, $11A_2$ são modos ativos no Raman e $10A_1 + 12B_1 + 12B_2$ são modos ativos tanto no Raman como no Infravermelho. Todos os modos têm sido anteriormente observados e identificados por meio de espectroscopia Raman e Infravermelho para as duas estruturas tetragonal e ortorrômbica(1). A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos de simetria que são comuns ao cristal não deformado e o elipsoide de tensão. Uma força compressiva pertencente à direção $[001]$ deixa inalterada a

simetria do cristal, entretanto, uma força aplicada ao longo das direções [100], [010] ou [110], reduz a simetria do cristal tanto para a estrutura ortorrômbica como para a tetragonal do KDP, veja tabela 5.1. O tensor polarizabilidade para cada um dos auto modos é dado como $\langle j_f | a | j_o \rangle$ onde j_o é o estado fundamental do cristal e j_f é o auto modo correspondente. As intensidades Raman são proporcionais ao quadrado das componentes do tensor polarizabilidade. Se j_f corresponde a uma representação irreduzível unidimensional, o tensor polarizabilidade permanece na sua forma original(2). Mudanças nas intensidades das linhas Raman e o aparecimento de novos modos Raman nas representações irreduzíveis unidimensionais são devidos aos efeitos não lineares ou as transições induzidas por pressão.

Tabela 5.1 - Possíveis mudanças na estrutura do KDP quando submetida a pressão uniaxial.

FORÇA AO LONGO DA DIREÇÃO	ESTRUTURA TETRAGONAL GRUPO FATOR D_{2d}	ESTRUTURA ORTORRÔMBICA GRUPO FATOR C_{2v}
F // [100] ou F // [010]	ORTORRÔMBICA D_2	ORTORRÔMBICA C_{2v}
F // [110]	ORTORRÔMBICA C_{2v}	MONOCLÍNICA C_2

Os eixos cristalográficos X, Y da estrutura tetragonal são girados de 45° em relação aos eixos cristalográficos X', Y' da estrutura ortorrômbica. Próximo a temperatura de transição de

fase, a constante elástica C_{66} vai a zero (3). Isto torna possível uma transição de fase induzida por pressão uniaxial, com uma força aplicada ao longo da direção [110] da estrutura tetragonal ou uma força aplicada ao longo da direção [100] da estrutura ortorrômbica.

5.2.2 - Resultados e discussões

5.2.2.a - A Estrutura Tetragonal (Fase Paraelétrica)

O espectro Raman do KDP obtido em 300K e em 126K estão em ótima concordância com os resultados anteriormente publicados por outros autores(1). Um espectro Raman típico do KDP pode ser dividido em duas regiões de frequência: região de alta frequência ($\omega > 800\text{cm}^{-1}$) com modos internos devido aos "stretchings" nos íons PO_4^{-3} e, região de baixa frequência ($\omega < 800\text{cm}^{-1}$) com modos devido às librações e modos internos dos íons PO_4^{-3} e translações de todos os íons. Algumas das linhas Raman mais representativas de cada simetria foram selecionadas e foi estudado os seus comportamentos com a força aplicada ao longo das direções [001], [100] e [110]. Mudanças e desdobramentos na frequência, devido à força aplicada, são maiores na região de baixa frequência do espectro Raman. A figura 5.1 mostra o espectro Raman na região de baixa frequência e modos de simetria E, tomados em 126K, tanto para o cristal não deformado como para os mais altos valores atingidos da pressão uniaxial nas três direções mencionadas, Como pode ser visto, para as direções [001], e [100], os espectros Raman mostram somente pequenas mudanças qualitativas nas frequências dos fônons estudados.

O mesmo comportamento é observado para as representações unidimensionais. Os espectros Raman para geometrias de espalhamento com simetria E, mostram cinco modos com frequências abaixo de 600cm^{-1} para o cristal não deformado. Com uma força aplicada na direção [110], figura 5.1, o espectro Raman tirado com a simetria E e $P = 1.12\text{kbar}$ são qualitativamente diferentes daqueles obtidos sem pressão externa. Com pressão, observamos o aparecimento de modos em 110cm^{-1} e 360cm^{-1} e o desdobramento dos modos em 187cm^{-1} e 530cm^{-1} . Das figuras 5.2(a) e 5.2(b) pode ser visto que os espectros Raman para as representações unidimensionais mudam qualitativamente quando a pressão na direção [110] é aumentada. Por exemplo, modos em 481cm^{-1} e 1015cm^{-1} desaparecem como pode ser visto na figura 5.2(a). A figura 5.2(b) mostra o aparecimento de um modo em 530cm^{-1} e fortes efeitos não lineares nas intensidades dos modos em 350cm^{-1} e 390cm^{-1} . Estas mudanças qualitativas no espectro Raman do KDP, vistas nas figuras 5.1 e 5.2 são evidências que o cristal de KDP sofre uma transição de fase sob pressão uniaxial. Como é mostrado na tabela 5.1 seção 5.2.1, uma força aplicada na direção [110] leva o cristal da estrutura tetragonal com um grupo fator D_{2d} para uma estrutura ortorrômbica com um grupo fator C_{2v} . Esta transição pode ser explicada pelo amolecimento da constante elástica C_{66} indo a zero na temperatura de transição $T_c = 122\text{K}$. Pode ser esperado que, próximo a temperatura T_c o cristal de KDP possa sofrer fortes mudanças na sua estrutura cristalina quando pressões relativamente pequenas

são aplicadas com forças paralelas à direção [110] da fase tetragonal, ou com forças paralelas na direção [100] da estrutura ortorrômbica.

5.2.2.b - A Estrutura Ortorrômbica (Fase Ferroelétrica).

Medidas Raman foram feitas com forças aplicadas na direções [001], [100] e [110], na temperatura de 109K. Todas as representações do grupo fator C_{2v} são unidimensionais. A teoria do potencial de deformação prediz que todos os efeitos de primeira ordem são somente modificações quantitativas nas frequências dos modos Raman(2). Experimentos com forças nas direções [001] e [110] estão em concordância com a teoria descrita na secção 5.2.1. As intensidades das linhas Raman não mostram efeitos não lineares e as frequências têm uma dependência linear com a pressão aplicada. Por outro lado, espectros Raman tirados com a força aplicada na direção [100] da estrutura ortorrômbica mostra fortes efeitos não lineares nas frequências de quase todos os modos estudados com o aparecimento e desaparecimento de alguns modos Raman. Isto está bem ilustrado na figura 5.3 onde os espectros Raman tirados com força paralela à direção [100] da estrutura ortorrômbica são mostrados para todas as representações possíveis do grupo fator C_{2v} , na temperatura $T = 109K$. Como pode ser visto, os espectros Raman tomados com e sem pressão aplicada são qualitativamente diferentes. Na figura 5.3(a) é visto o aparecimento de um modo em torno de 200cm^{-1} e o desaparecimento de dois modos próximos a 500cm^{-1} , dando origem a novos modos em torno de 550cm^{-1} . A

figura 5.3(b) mostra que os modos com frequência em torno de 400cm^{-1} desaparecem e que a intensidade do modo "stretching" em 915cm^{-1} decresce abruptamente. A figura 5.3(c) mostra a região com $\omega < 700\text{cm}^{-1}$. Nesta figura, é visto o surgimento dos modos com frequências em torno de 280cm^{-1} e 450cm^{-1} e o desaparecimento de um modo em 580cm^{-1} . Quando o cristal de KDP é submetido a uma força na direção [100], ele mantém sua estrutura ortorrômbica com o mesmo grupo fator C_{2v} mas com uma classe diferente do grupo espacial, isto é, C_{2v}^s com s diferente de 19. Isto caracteriza uma transição de fase que muda os sítios de simetria dos íons na célula unitária.

5.2.3 - Conclusão

Na fase tetragonal (paraelétrica), quando a força é aplicada numa direção [110] o KDP sofre uma nova transição de fase. Esta transição é reversível e não era inteiramente imprevista uma vez que a constante elástica C_{66} vai a zero quando a temperatura do cristal aproxima-se do ponto de transição. Sob estas circunstâncias, com T maior e próximo a T_c e a pressão paralela à direção [110], a estrutura do cristal muda de tetragonal para ortorrômbica, mas para sítios de simetria que são claramente diferentes dos adotados na fase ferroelétrica usual, com pressão zero. A fase ortorrômbica (ferroelétrica) também foi estudada para T menor porém próximo de T_c , sob pressão uniaxial. Quando a força está na direção [100] relativamente à direção da estrutura ortorrômbica não deformada, mudanças qualitativas abruptas são observadas nos

espectros Raman. Estas mudanças foram explicadas como devido a uma mudança nos sítios de simetria dos íons na célula unitária da estrutura ortorrômbica do KDP. Outros estudos estão em andamento, usando outras técnicas teóricas e experimentais, para se obter um melhor entendimento destas novas transições de fase e suas estabilidades. Em particular, seria interessante observar a influência da pressão uniaxial sobre o tão estudado modo central que o KDP mostra próximo à transição de fase paraelétrica \rightleftharpoons ferroelétrica.

5.3 - REVERSIBILIDADE DA TRANSIÇÃO DE FASE NO KDP SOB PRESSÃO UNIAXIAL

5.3.1 - Resultados e discussões

Foi mostrado na seção 5.2 que o KDP sofre duas novas transições de fase quando submetido a uma força aplicada em alguma direção preferencial. Discutiremos a reversibilidade destas transições de fase quando a pressão uniaxial e a temperatura estão variando nas vizinhanças da temperatura de transição $T_c = 122K$.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram os espectros Raman do KDP para $\omega < 600\text{cm}^{-1}$ como uma função da temperatura e da pressão uniaxial, com uma força aplicada na direção [110] da simetria D_{2d} da estrutura tetragonal. A geometria escolhida para o espalhamento foi (X-Y) (Z, X±Y) uma vez que ela é a simetria que mostra claramente as mudanças qualitativas nos espectros Raman quando ocorre a transição de fase. Para a obtenção dos espectros Raman das figuras 5.4 e 5.5, o cristal de KDP foi cortado ao

longo de direções de 45° com os eixos cristalinos X e Y da estrutura tetragonal. A figura 5.4(a) mostra o espectro Raman típico do KDP na fase ferroelétrica em $T = 110\text{K}$ e $P = 0\text{kbar}$. Mantendo a temperatura em 110K e aplicando uma pressão de $0,3\text{kbar}$ é obtido o espectro Raman da figura 5.4(b), que é qualitativamente diferente dos espectros das fases ferroelétrica e paraelétrica com pressão zero. Mantendo agora a pressão em $0,3\text{kbar}$ e aumentando a temperatura até 125K obtemos o espectro da figura 5.4(c). Este espectro é característico da fase paraelétrica deformada. Levando a pressão de volta a zero e mantendo a temperatura em 125K , nós ainda obtemos o espectro Raman característico da fase paraelétrica não deformada, como mostra a figura 5.4(d). Finalmente, mantendo a pressão em zero e decrescendo a temperatura para $T = 110\text{K}$, o espectro da figura 5.4(e) é obtido. Este espectro é idêntico ao da figura 5.4(a). O cristal de KDP retorna então à sua fase ferroelétrica original. É então observada que estas fases são cíclicas no sentido anti-horário, isto é, começando da fase ferroelétrica a pressão é variada primeiro e então a temperatura é variada. A figura 5.5 também mostra o espectro Raman tomado em função da temperatura e pressão, com a mesma geometria de espalhamento e a mesma direção da força aplicada como na figura 5.4. Agora, a pressão e a temperatura estão variando no sentido horário, isto é, primeiro mudamos a temperatura e depois a pressão. Como na figura 5.4, o ciclo começa em um espectro Raman que é típico da fase ferroelétrica do KDP em $T = 118\text{K}$ e $P = 0\text{kbar}$. Mantendo a pressão

constante e aumentando a temperatura até 125K, obtemos o espectro Raman que caracteriza a fase paraelétrica não deformada do KDP para a representação irreduzível E, figura 5.5(b). Agora mantendo a pressão em $P = 0,2\text{kbar}$ obtemos o espectro Raman da figura 5.5(c). Deste ponto, diminuindo a temperatura para $T = 118\text{K}$ com a pressão $P = 0,2\text{kbar}$, obtemos o espectro da figura 5.5(d), que é característico da nova fase do KDP. Mantendo a temperatura em $T = 118\text{K}$ e retornando a pressão novamente a zero é observado que o espectro Raman é ainda o mesmo da nova fase, figura 5.5(e). Podemos decrescer a temperatura para $T = 77\text{K}$, para a pressão aplicada zero, e o mesmo espectro Raman da figura 5.5(e) é obtido, mesmo quando o cristal é mantido por várias horas nesta condição. Para retornar à fase paraelétrica, a temperatura tem que ser aumentada acima de T_c . Claramente, a transição da fase ferroelétrica para a nova fase não é reversível, quando é estabelecido o sentido horário. Esta irreversibilidade pode ser entendida como o abaixamento do potencial da célula devido a um aumento nas interações dos dipolos. Aliviar a pressão não é suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela interação dipolar. A fase ferroelétrica pode ser atingida, somente quando a temperatura é aumentada acima do ponto de transição e a energia térmica é transferida aos dipolos.

Resumindo os resultados, é observado que o cristal de KDP exhibe duas novas transições de fase quando submetido à pressão uniaxial e temperatura. Quando a força é paralela à direção

[110] da estrutura tetragonal e a pressão está em torno de 0,2kbar, o cristal de KDP vai da fase tetragonal (paraelétrica) para a nova fase quando a temperatura é diminuída de 125K para 110K. Esta transição é reversível como vista nas figuras 5.4 e 5.5. Na outra transição de fase, o KDP vai da fase ortorrômbica (ferroelétrica) para a mesma nova fase que antes. Esta transição é irreversível como mostrada nas figuras 5.4 e 5.5. Esta nova fase, como mostrada na tabela 5.1, é consistente com uma estrutura ortorrômbica com um grupo fator C_{2v} . Nesta estrutura, os íons PO_4^{-3} vai dos sítios locais com simetria C_2 para sítios locais com simetria C_s , na estrutura ortorrômbica da fase ferroelétrica não deformada do cristal de KDP.

5.3.2 - Conclusão

Na fase tetragonal (paraelétrica), quando a força é aplicada na direção [110] e T é diminuído abaixo de T_c , o KDP sofre uma nova transição de fase. Sob estas circunstâncias, a estrutura do cristal muda de tetragonal para ortorrômbica, mas os sítios locais de simetria são claramente diferentes daqueles adotados na fase ferroelétrica usual, para a pressão zero. Esta transição é reversível e poderia ser prevista, uma vez que a constante elástica C_{66} vai a zero quando a temperatura do cristal aproxima-se do ponto de transição. A fase ortorrômbica (ferroelétrica) também foi estudada para T menor porém próximo de T_c , sob pressão uniaxial. Sob estas condições, mudanças foram observadas no espectro Raman. Estas mudanças foram explicadas como devido a uma modificação dos sítios de simetria dos íons na

célula unitária da estrutura ortorrômbica do KDP. Os espectros Raman da nova fase do KDP são semelhantes àqueles induzidos por um campo elétrico estático, com o mesmo processo de memória descrito acima.

5.4 - TRANSIÇÃO DE FASE NO KDP INDUZIDA POR CAMPO ELÉTRICO APLICADO

5.4.1 - Teoria

Conforme foi visto anteriormente na fase ferroelétrica o KDP tem uma estrutura ortorrômbica com duas moléculas por célula primitiva. A distribuição dos 48 modos normais entre as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} é:

$$\Gamma = 11A_1 + 11A_2 + 13B_1 + 13B_2. \quad (5.1)$$

Estes modos são separados como modos acústicos, translacionais, libracionais e vibracionais internos dos íons H^+ , K^+ e PO_4^{-3} .

Todos estes íons ocupam sítios de simetria $C_2(z)$ na estrutura ortorrômbica. Os modos de simetria A_2 são ativos no Raman e A_1 , B_1 e B_2 são modos ativos no Raman e no Infravermelho. As vibrações internas dos íons PO_4^{-3} são distribuídas entre as representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} como:

$$\Gamma_{\text{vib}}(PO_4^{-3}) = A_1(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4) + A_2(\nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4) + B_1(2\nu_3, 2\nu_4) + B_2(2\nu_3, 2\nu_4) \quad (5.2)$$

As correlações efetivas são feitas nas duas moléculas do KDP na célula primitiva. Para temperaturas abaixo de 60 K, o cristal do KDP sofre uma nova transição de fase estrutural (4). Nesta transição não existe indicação de modo "soft" ou dobramento de célula.

A nova fase é consistente com uma estrutura monoclinica com grupo fator C_2 onde os íons PO_4^{-3} têm sítios de simetria local C_1 .

A distribuição das vibrações internas dos íons PO_4^{-3} em sítios locais de simetria C_1 é consistente com um grupo fator C_2 dado por:

$$\Gamma_{\text{vib}}(PO_4^{-3}) = A'(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + A''(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) \quad (5.3)$$

5.4.2 - Resultados e discussões

F.E.A.Melo et al (4), mostraram a dependência com a temperatura dos espectros Raman e medidas piroelétricas que evidenciam uma nova transição de fase no KDP. Os espectros Raman da fase monoclinica, abaixo de 60K, são mostrados na figura 5.6. As geometrias escolhidas para o espalhamento de luz foram $X(ZZ)Y$, $X(YX)Y$, $X(YZ)Y$ e $X(ZX)Y$, em relação aos eixos cristalinos x , y e z da estrutura ortorrômbica. A figura 5.6 mostra que a distribuição das vibrações internas do íons PO_4^{-3} é consistente com a equação 5.3.

Um campo elétrico DC foi aplicado na direção $[001]$, quando o KDP estava na sua nova fase em $T = 20K$. Não observamos grandes

modificações qualitativas nas representações irreduzíveis $A'(ZZ)$ e $A'(XY)$, mesmo quando aplicamos campos da ordem de 14400V/cm . Em contraste, grandes mudanças qualitativas são observadas nos espectros Raman das representações irreduzíveis $A''(XZ)$ e $A''(YZ)$, quando aplicamos campos elétricos DC da ordem de 4700V/cm ou maiores.

A figura 5.7, mostra os espectros Raman como uma função do campo DC aplicado para a representação $A''(ZX)$, em $T = 20\text{K}$. O espectro denominado 5.7(a) corresponde a fase monoclinica do KDP sem a aplicação de um campo DC. O espectro Raman da figura 5.7(b) foi obtido com o cristal submetido a um campo elétrico DC de 4700V/cm . Para este valor mudanças qualitativas começam a aparecer nos espectros.

O aumento do campo DC acima dos 4700V/cm produz modificações qualitativas como visto na figura 5.7(c). Estas modificações são irreversíveis no seguinte sentido: todas as características vistas no espectro Raman da figura 5.7(c) permanecem presentes quando o campo elétrico é retirado ($E = 0$) e o cristal é mantido nesta condição. Estes efeitos também são vistos se forem comparadas as figuras 5.8(a), 5.8(b) e 5.8(c). Nestas figuras, apresentamos uma série semelhante à da figura 5.7 obtida porém com uma geometria de espalhamento YZ. Depois das modificações mais visíveis para campos em torno de 5500V/cm , figuras 5.7(c) e 5.8(c), somente mudanças menores são encontradas com campos tão intensos quanto 14400V/cm , figuras 5.7(d) e 5.8(d). Qualquer estrutura de domínios produzida pelo

campo elétrico estático aplicado, não mudaria os espectros Raman se os dipolos continuassem nos sítios locais de simetria C_1 da fase monoclínica. Isto pode ser interpretado como uma estabilização da rede do KDP depois de uma transição de fase difusa que começa em $E_c \cong 4700\text{V/cm}$. As figuras 5.7 e 5.8 mostram claramente o desaparecimento dos modos translacionais e modos internos para campos maiores do que E_c . As modificações na transição mostram-se mais evidentes na figura 5.9, onde apresentamos o gráfico a frequência versus campo elétrico DC para as linhas mais proeminentes dos espectros Raman. Nesta figura, os pontos e triângulos representam as regiões de estabilidade da fase monoclínica e da nova fase, respectivamente. Os pontos abertos representam estruturas fracas. A transição de fase torna-se evidente pelas descontinuidades das linhas em ω versus E , com algumas linhas desaparecendo em um lado da transição. Alguns pontos marcantes que são características da fase monoclínica persistem na região da nova estrutura (para $E > E_c$) desaparecendo gradualmente quando o campo aumenta. Isto é uma indicação de que esta nova estrutura é gradualmente estabilizada depois de E_c .

A nova transição ocorre com um aumento da simetria da estrutura cristalina. A figura 5.10 mostra os espectros Raman tirados com as geometrias $X(YZ)Y$ e $X(ZX)Y$ para campos elétricos aplicados zero e 14400V/cm . As figuras 5.10(b) e 5.10(c) são qualitativamente diferentes. Elas correspondem as diferentes representações irredutíveis que são diferentes daquelas com $E =$

0. Uma explicação plausível para esta observação, baseada na análise de teoria de grupos é a que se segue: os íons PO_4^{-3} mudam do sítio local C_1 numa estrutura monoclinica com simetria C_s para sítio de simetria local C_s numa estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} . Esta transição de fase ocorre, com o KDP em $T = 20\text{K}$, para um campo elétrico DC $E \cong 4700\text{V/cm}$.

5.4.3 - Conclusão

Estas observações mostram pela primeira vez com sucesso, usando espalhamento de luz, a existência de uma transição de fase no KDP induzida pela aplicação de um campo elétrico DC. Encontramos espectros qualitativamente distintos e diferentes dos espectros das outras duas fases em torno da transição. Os espectros da nova fase são constituídos de estruturas bem definidas, semelhantes aos espectros do KDP sob pressão, como discutido na seção 5.2 deste capítulo. A nova transição de fase não mostra qualquer dobramento da célula unitária mas a estrutura cristalina sofre uma mudança de um grupo fator C_s (fase monoclinica) para um grupo fator C_{2v} (fase ortorrômbica). Este comportamento é reminiscente das observações anteriores quando o KDP foi submetido a pressão uniaxial. O campo elétrico fornece o esforço necessário para acomodar os íons fosfatos nos seus novos sítios locais C_s , como requerido pelas observações Raman. A nova fase é irreversível no sentido de que os espectros Raman da fase monoclinica são recuperados somente quando o cristal é aquecido até a temperatura ambiente e então esfriado novamente até 20K , sem um campo externo. Este processo de

memória da nova fase é também semelhante ao observado para a transição de fase induzida por pressão uniaxial para uma temperatura em torno de 110K como discutido na seção 5.2..

5.5 - TRANSIÇÃO DE FASE NO KDP INDUZIDA POR UM CAMPO ELÉTRICO DC EM 110K.

5.5.1 - Resultados e Discussões

Nos itens anteriores discutimos os espectros Raman do KDP em função da pressão uniaxial em 110K e do campo elétrico DC em 20K. Estes experimentos mostraram que o KDP exhibe novas transições de fase quando submetido a pressão uniaxial com a força paralela a direção [100] ou com o campo elétrico DC aplicado na direção [001] da estrutura ortorrômbica (ferroelétrica). Na transição de fase no KDP induzida por pressão uniaxial em 110K, o cristal mantém a estrutura ortorrômbica, mas os íons PO_4^{-3} passam de sítios locais de simetria C_2 para sítios locais de simetria C_s na estrutura ortorrômbica deformada. Esta transição de fase não é reversível e a fase ferroelétrica não deformada é obtida somente se o cristal é aquecido acima da temperatura de Curie $T_c = 122\text{K}$ e então esfriado para temperaturas abaixo de 122K (veja item 5.3).

A transição de fase induzida pelo campo elétrico DC foi observada na temperatura de 20K (veja item 5.4). A nova fase é obtida para campos da ordem de 6000V/cm e sua estrutura é consistente com o grupo fator C_{2v} com os íons PO_4^{-3} ocupando sítios locais de simetria C_s em uma estrutura ortorrômbica. Esta transição não é reversível e apresenta as mesmas características

da estrutura induzida por pressão uniaxial.

Na presente seção, discutimos a transição de fase no KDP induzida por um campo elétrico estático na temperatura de 110K e comparamos os resultados com os resultados que o KDP exhibe quando submetido a pressão uniaxial com a força paralela a direção [100] da estrutura ortorrômbica. A geometria de espalhamento usada foi $X(Z, X \pm Y)$ da estrutura ortorrômbica. Esta geometria mostra claramente as mudanças qualitativas observadas nos espectros Raman do KDP quando a transição é efetuada. Para obtermos os espectros Raman da figura 5.11, o cristal do KDP foi cortado ao longo das direções formando um ângulo de 45° com os eixos cristalinos X' e Y' da estrutura tetragonal em 300K. A figura 5.11 mostra os espectros Raman do KDP em função do campo elétrico estático aplicado para as representações irredutíveis $B_1(XZ) + B_2(YZ)$ do grupo fator C_{2v} em 110K. O espectro rotulado por (a) pertence a fase ortorrômbica (ferroelétrica não deformada) do KDP. Para campos elétricos DC aplicados da ordem de $E = 15500V/cm$, observamos uma mudança qualitativa entre os espectros Raman das figuras 5.11(a) e 5.11(c) com o desaparecimento do modo de $562cm^{-1}$ e uma variação nas intensidades de alguns modos normais. Esta mudança é irreversível mesmo se diminuimos o campo elétrico DC para zero. Com o campo aplicado zero o espectro Raman permanece igual ao da figura 5.11(c) mesmo se o cristal é mantido nestas condições por várias horas. A figura 5.11(d) mostra o espectro Raman para $E = 19000V/cm$. Como pode ser visto, a diferença entre

os espectros das figuras 5.11(c) e 5.11(d) são pequenas mudanças quantitativas nas frequências dos modos Raman da figura 5.11(d). Isto pode ser interpretado como as frequências dos modos Raman da nova fase mudam com a variação de um campo elétrico DC aplicado na direção [001]. Os espectros das figuras 5.12(a) e 5.12(b) são idênticos aos espectros das figuras 5.11(a) e 5.11(d), respectivamente. O espectro da figura 5.12(b) permanece inalterado mesmo se diminuimos o campo elétrico DC a zero. Aplicando um campo elétrico reverso da ordem de -19000V/cm ($\vec{E} // [00\bar{1}]$) obtemos o espectro da figura 5.12(c). Este espectro é característico da representação irreduzível E pertencente a fase tetragonal do KDP que existe para temperaturas acima da temperatura de Curie 122K (veja figura 5.1). Levando o campo elétrico reverso a zero o espectro Raman observado não é o mesmo da figura 5.12(c). Esta fase é grampeada ("clamped") mesmo que abaixamos a temperatura a 20K. A figura 5.13 mostra os espectros Raman da fase tetragonal grampeada, obtida em 20K, para todas as possíveis polarizações nesta geometria. Comparando os espectros Raman da figura 5.13 com os espectros Raman da figura 4.1, observamos que estes espectros são qualitativamente idênticos e que realmente podemos obter a fase tetragonal (paraelétrica) do KDP em temperaturas tão baixas como 20K. Aquecendo agora o cristal, que originou os espectros Raman da figura 5.13, desde 20K à temperatura ambiente e depois de 48 horas baixamos novamente sua temperatura a 20K, obtemos agora o espectro Raman semelhante ao espectro Raman da figura 5.11(d) que é

característico da nova fase do KDP submetido a campos elétricos DC. Este cristal guarda a memória da fase obtida com campo elétrico DC. A figura 5.14(a) mostra o espectro Raman das representações irredutíveis $B_1(XZ) + B_2(YZ)$ na ausência de pressão uniaxial e campo elétrico DC aplicado. A figura 5.14(b) mostra o espectro Raman característico da nova fase observada de experimentos com campos elétricos estáticos aplicados na direção [001] para $E = 19000\text{V/cm}$ e $P = 0\text{kbar}$. A figura 5.14(c) apresenta o espectro Raman para pressão uniaxial da ordem $0,3\text{kbar}$ com a força aplicada na direção [100] da estrutura ortorrômbica e $E = 0\text{V/cm}$. Comparando os espectros da figura 5.14, observamos que os espectros das figuras 5.14(b) e 5.14(c) são semelhantes e diferentes do espectro da figura 5.14(a).

5.5.2 - Conclusão

Mostramos assim, que a nova fase do KDP de estrutura ortorrômbica com grupo fator C_{2v} onde os íons PO_4^{-3} ocupam sítios locais de simetria C_s , pode ser obtida tanto aplicando um campo elétrico estático como uma pressão uniaxial quando são aplicados em direções preferenciais.

Mostramos também que podemos obter a fase tetragonal grampeada para temperaturas abaixo da temperatura de Curie 122K quando o campo aplicado na amostra é revertido para valores acima de 15000V/cm .

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO V

- 01 - D.K.Agrawal and C.H.Perry, in Light Scattering in Solids, edited by M.Balkanski (Flamarion, Paris, 1971), p.401.
- 02 - V.Lemos, F.Cerdeira, M.A.F.Scarparo and R.S.Katyar, Phys. Rev. B16, 5560 (1977).
- 03 - E.M.Brody and H.Z.Cummins, Phys.Rev.Lett., 21, 1263 (1968).
- 04 - F.E.A.Melo, K.C.Serra, R.C.Souza, S.G.C.Moreira, J.Mendes Filho and J.E.Moreira, Brazilian J.Phys. 22, 95 (1992).

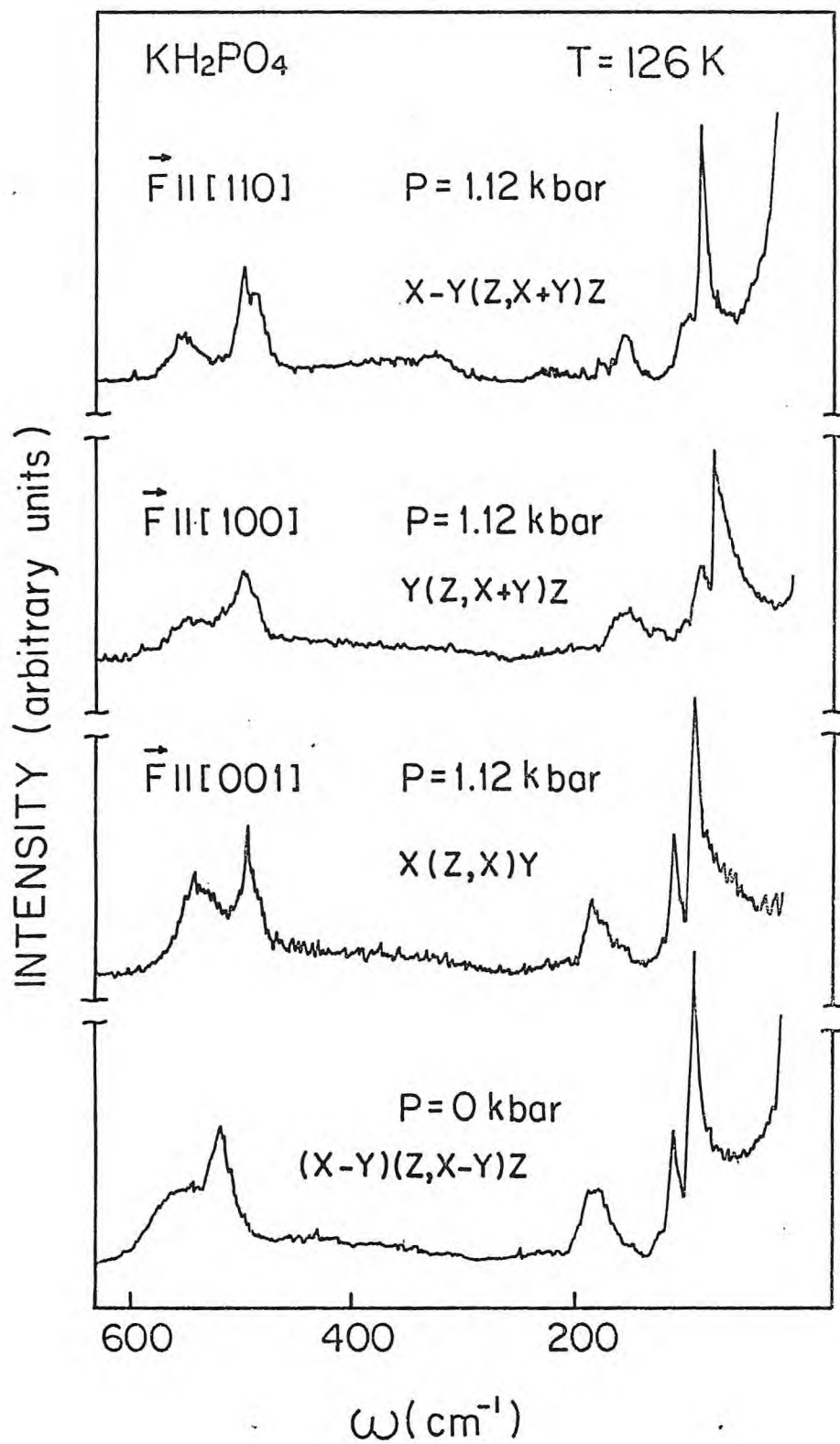


Figura 5.1 - Espalhamento Raman de baixa freqüência da representação E do KDP em 126K. (a) Cristal não deformado. (b) Força na direção [001]. (c) Força na direção [100]. (d) Força na direção [110].

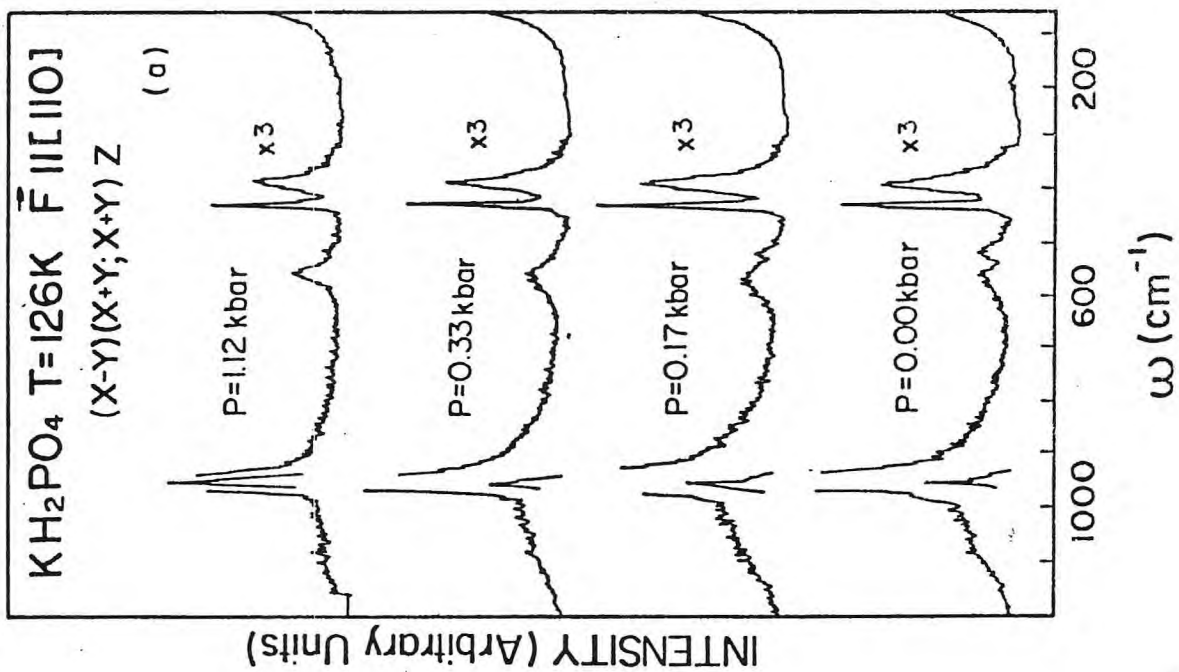
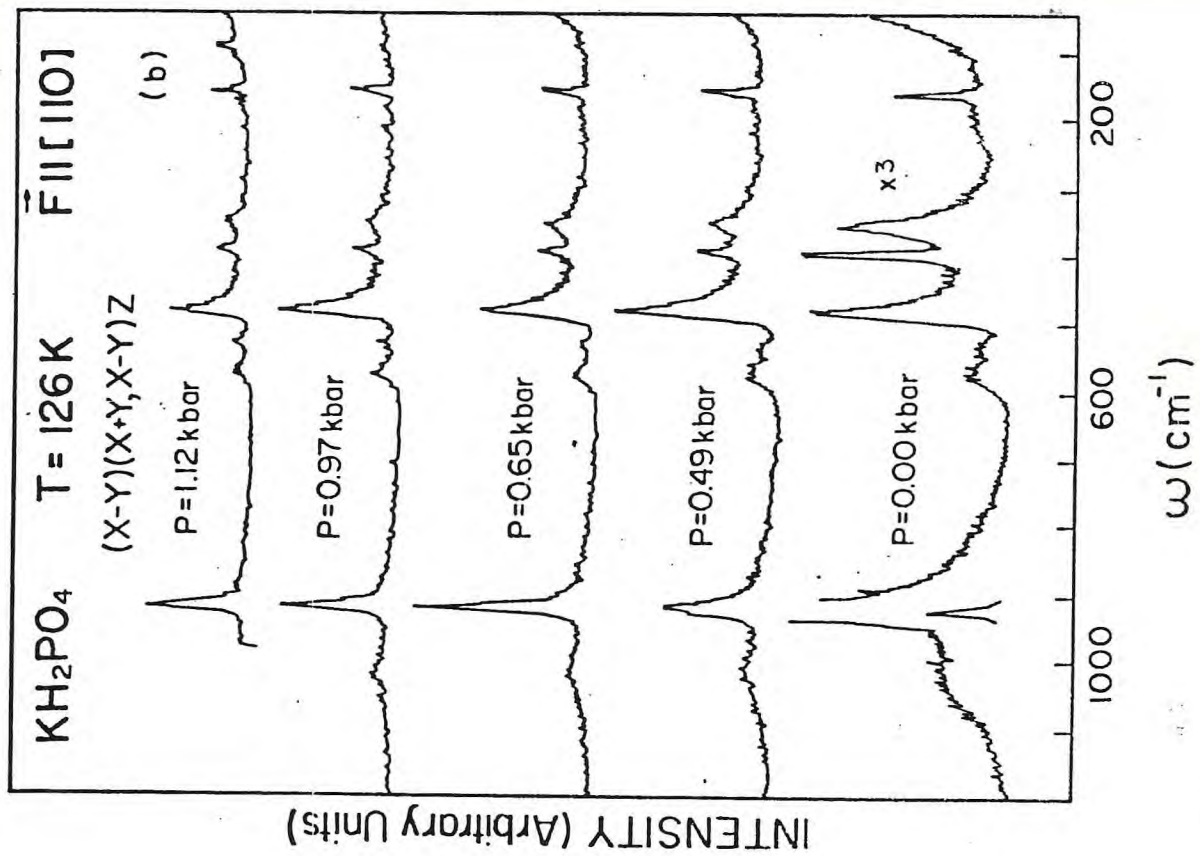


Figura 5.2 - Espectros Raman de baixa frequência do KDP em 126K e submetido a pressão com a força aplicada na direção [110], para as representações unidimensionais

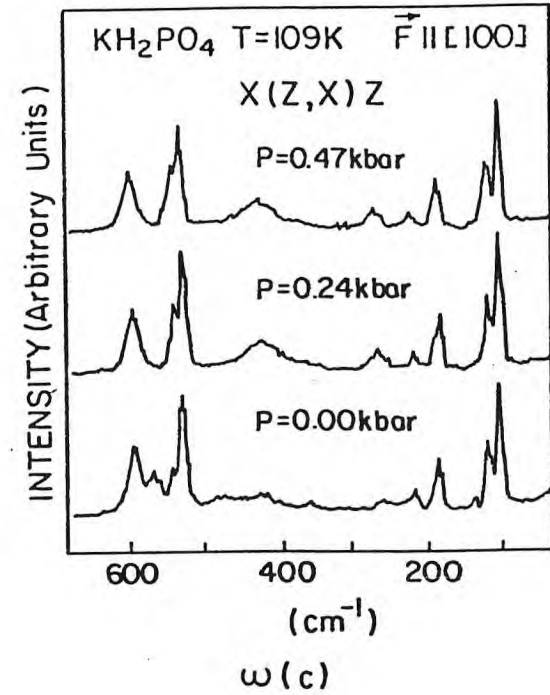
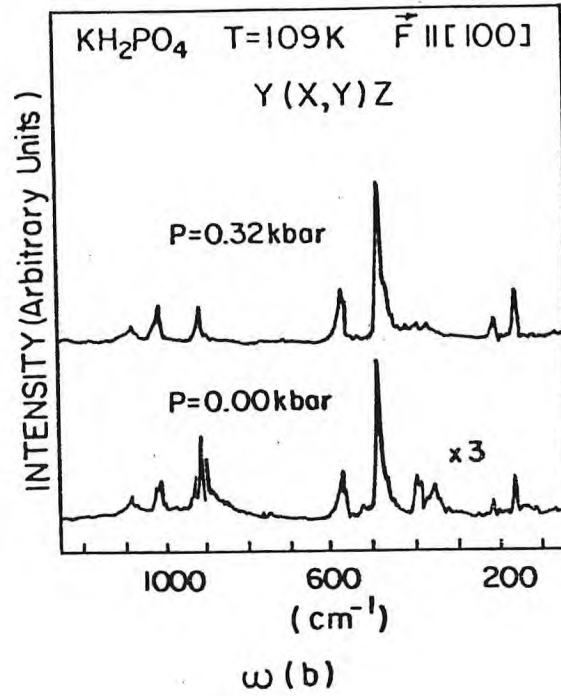
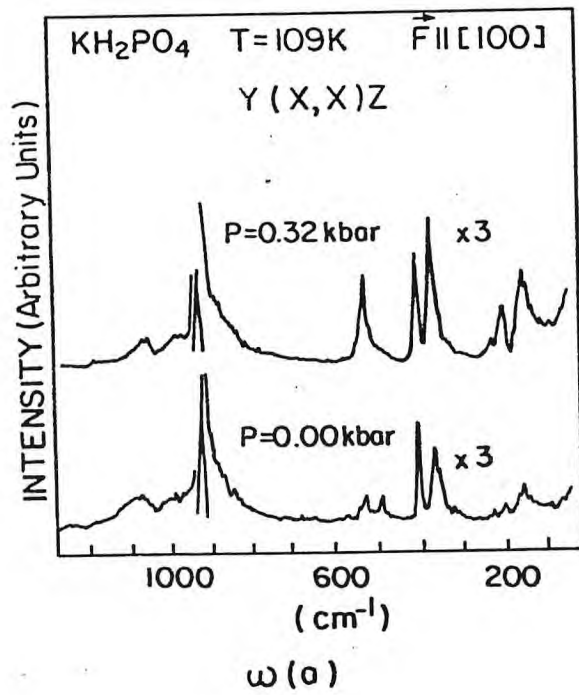


Figura 5.3 - Espectros Raman do KDP na fase ferroelétrica em 109K em função da pressão uniaxial. A força está aplicada na direção [100] da estrutura ortorrômbica.

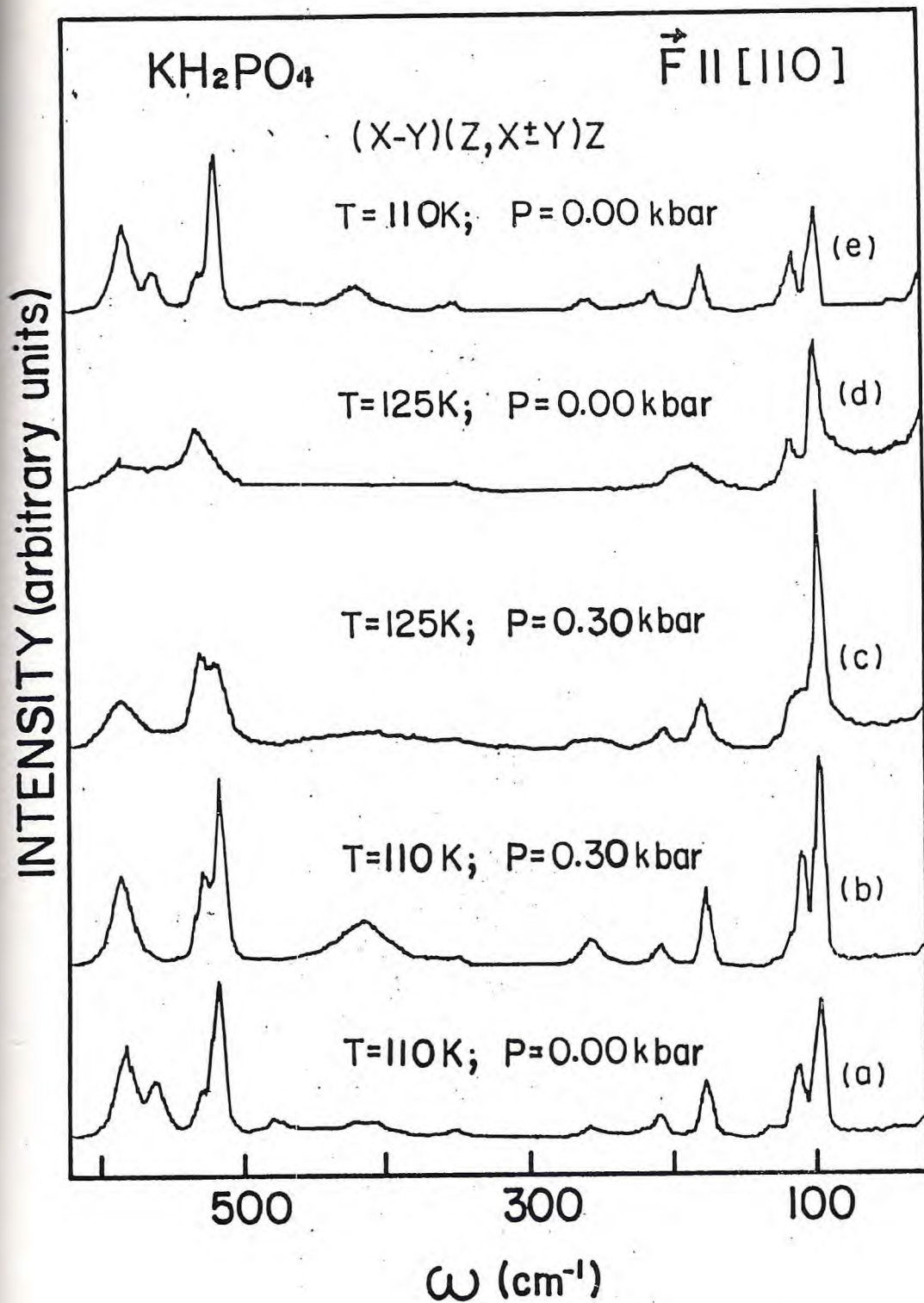


Figura 5.4 - Espectros Raman do KDP da representação E em função da temperatura e pressão uniaxial. A força aplicada está na direção $[110]$ da estrutura tetragonal, sentido contrário dos ponteiros do relógio (veja texto).

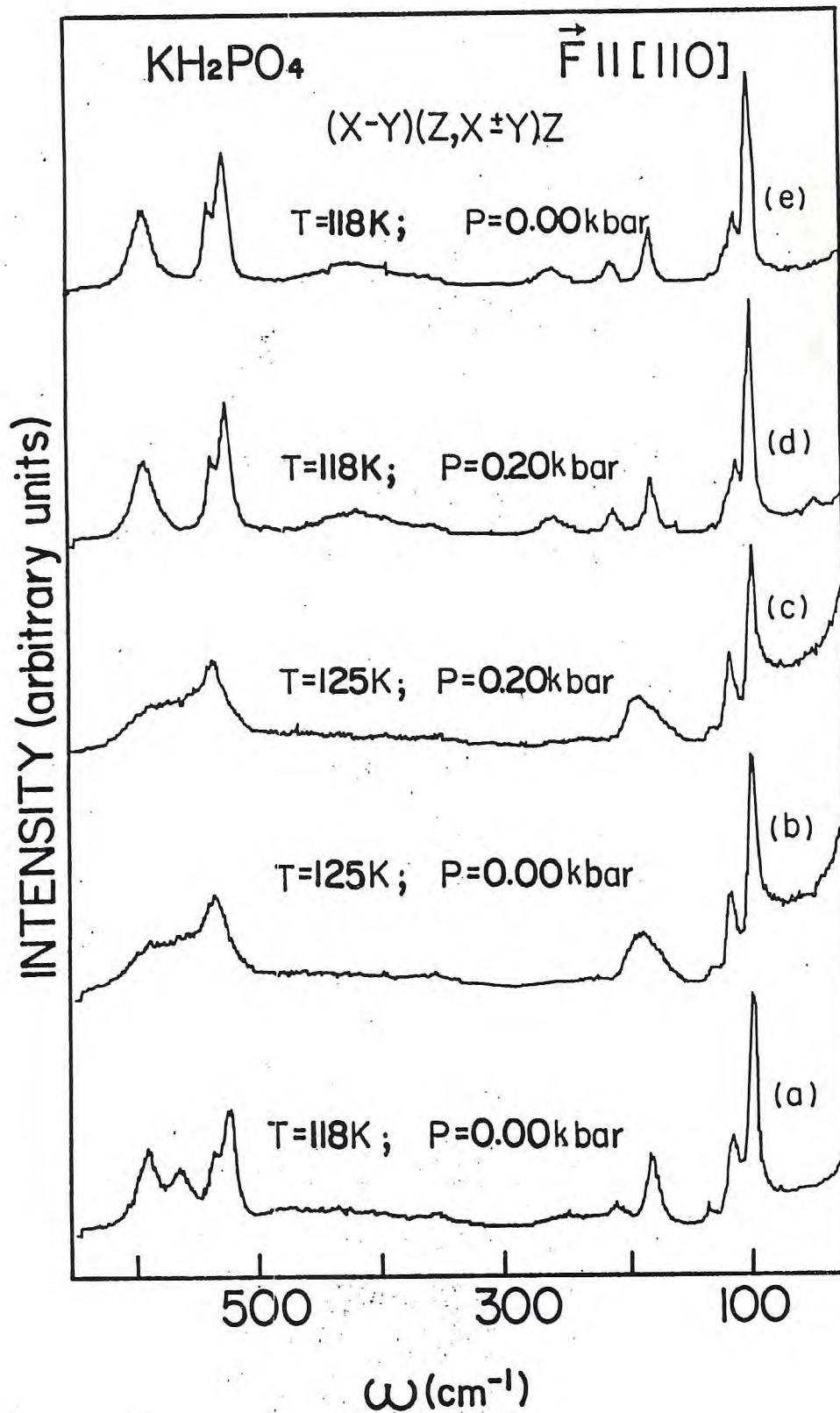


Figura 5.5 - Espectros Raman do KDP da representação E em função da temperatura e pressão uniaxial. A força aplicada está na direção [110] da estrutura tetragonal, sentido dos ponteiros do relógio (veja texto).

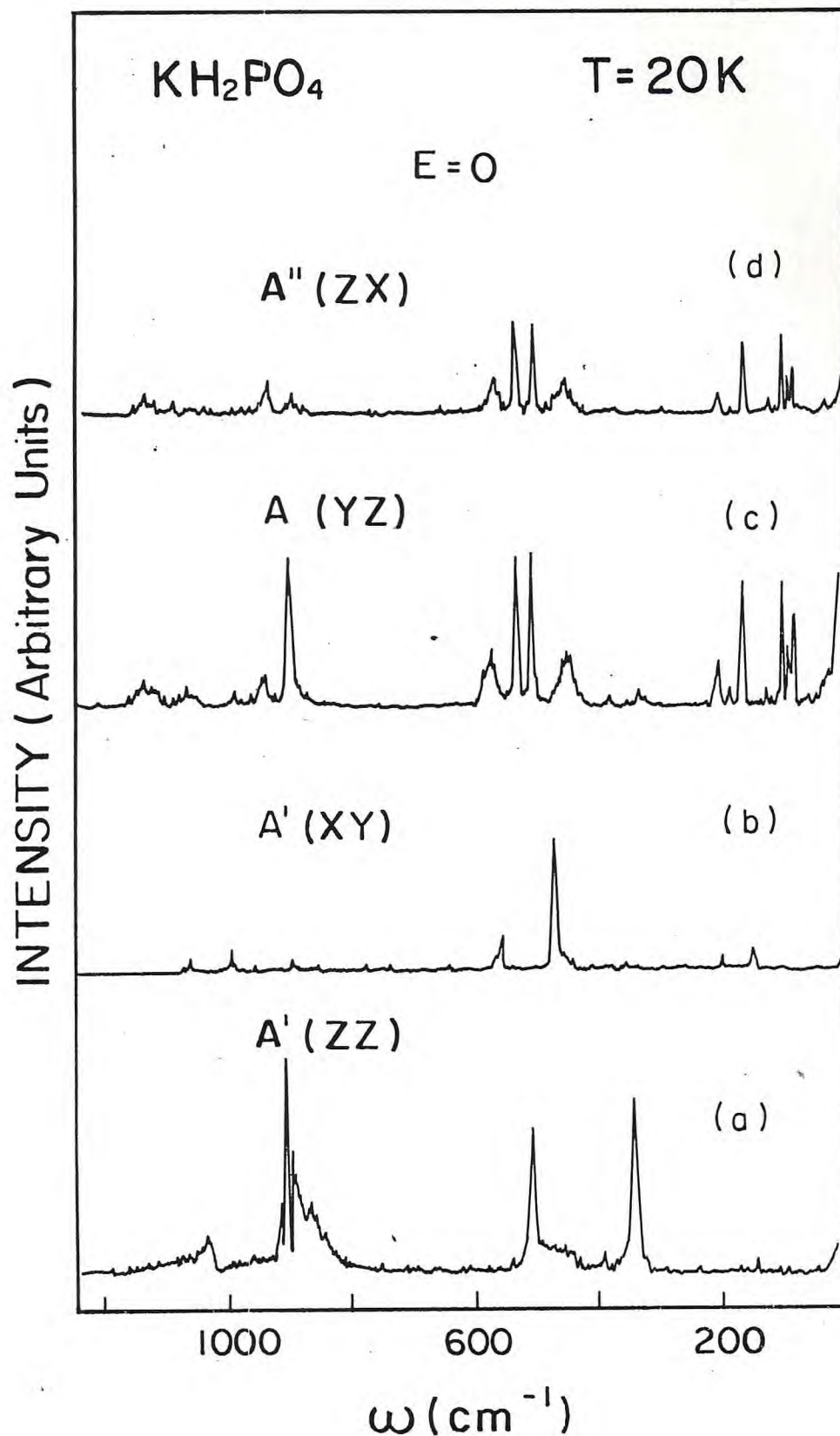


Figura 5.6 - Espectros Raman do KDP na fase monoclinica, em 20K na ausência de um campo elétrico estático. (a) e (b) correspondem a representação irreduzível A' . (c) e (d) correspondem a representação A'' .

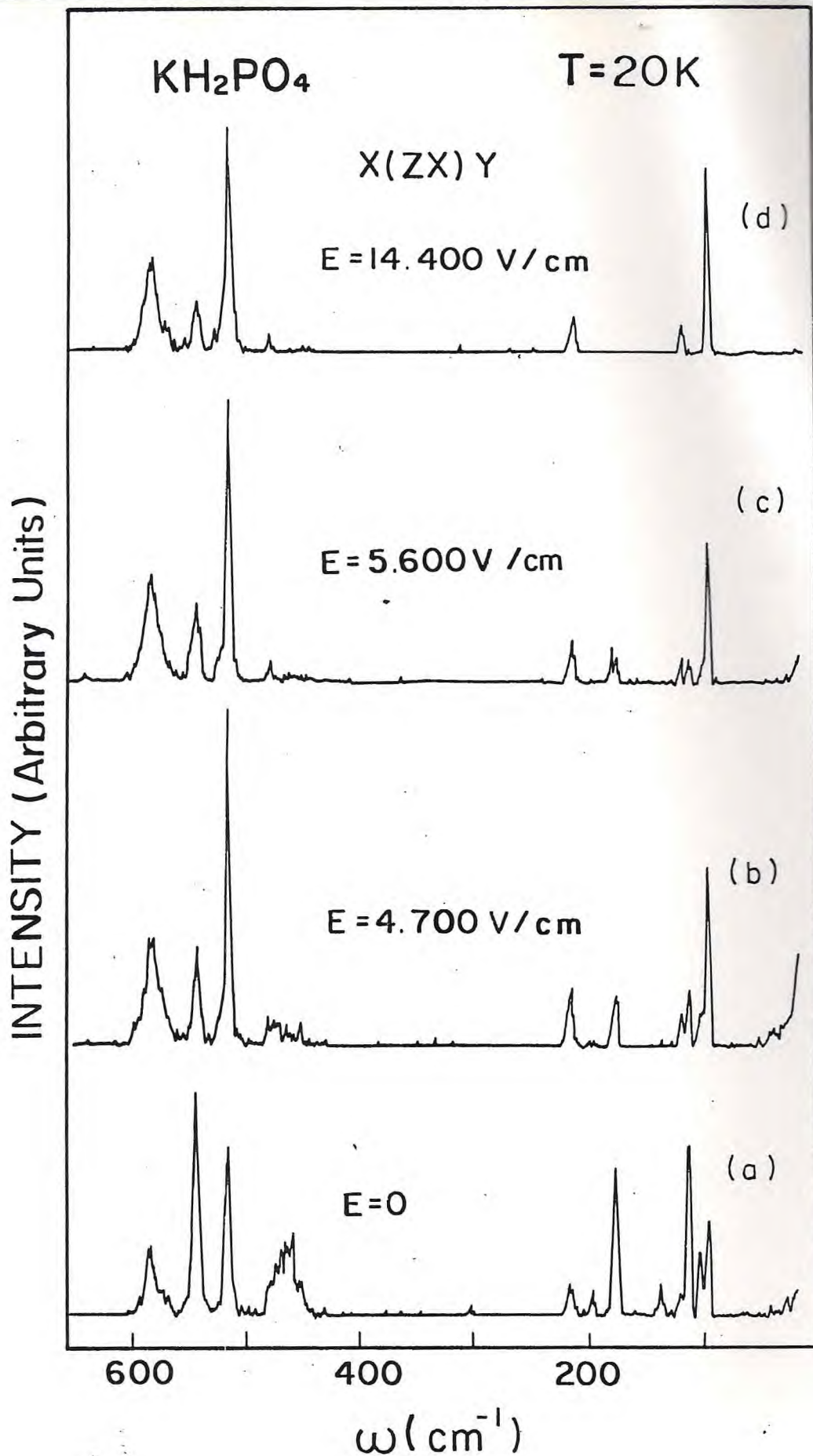


Figura 5.7 - Espectros Raman da representação A''(ZX) do KDP submetido a um campo elétrico estático na direção [001].

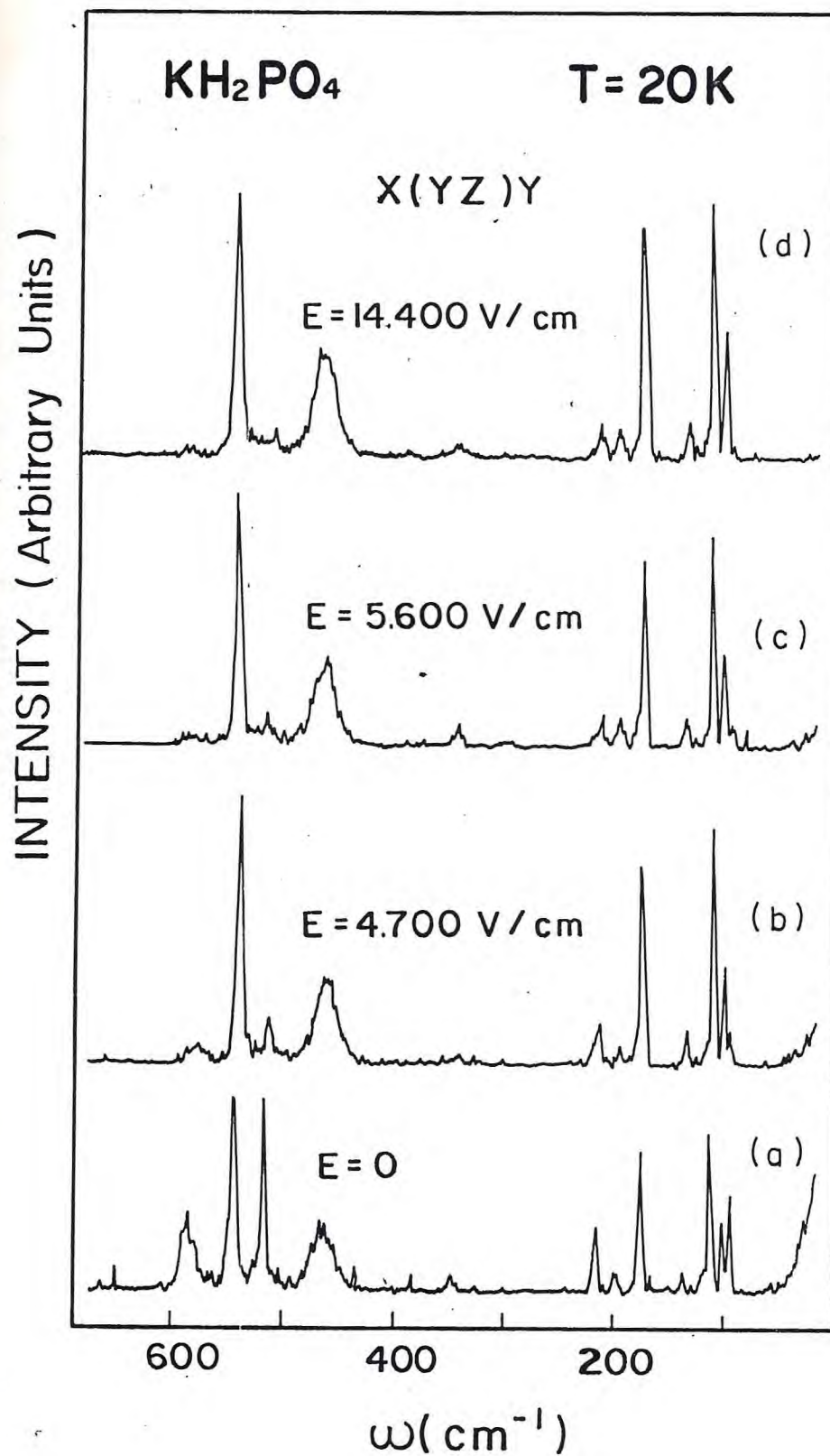


Figura 5.8 - Espectros Raman da representação A''(YZ) do KDP submetido a um campo elétrico estático na direção [001].

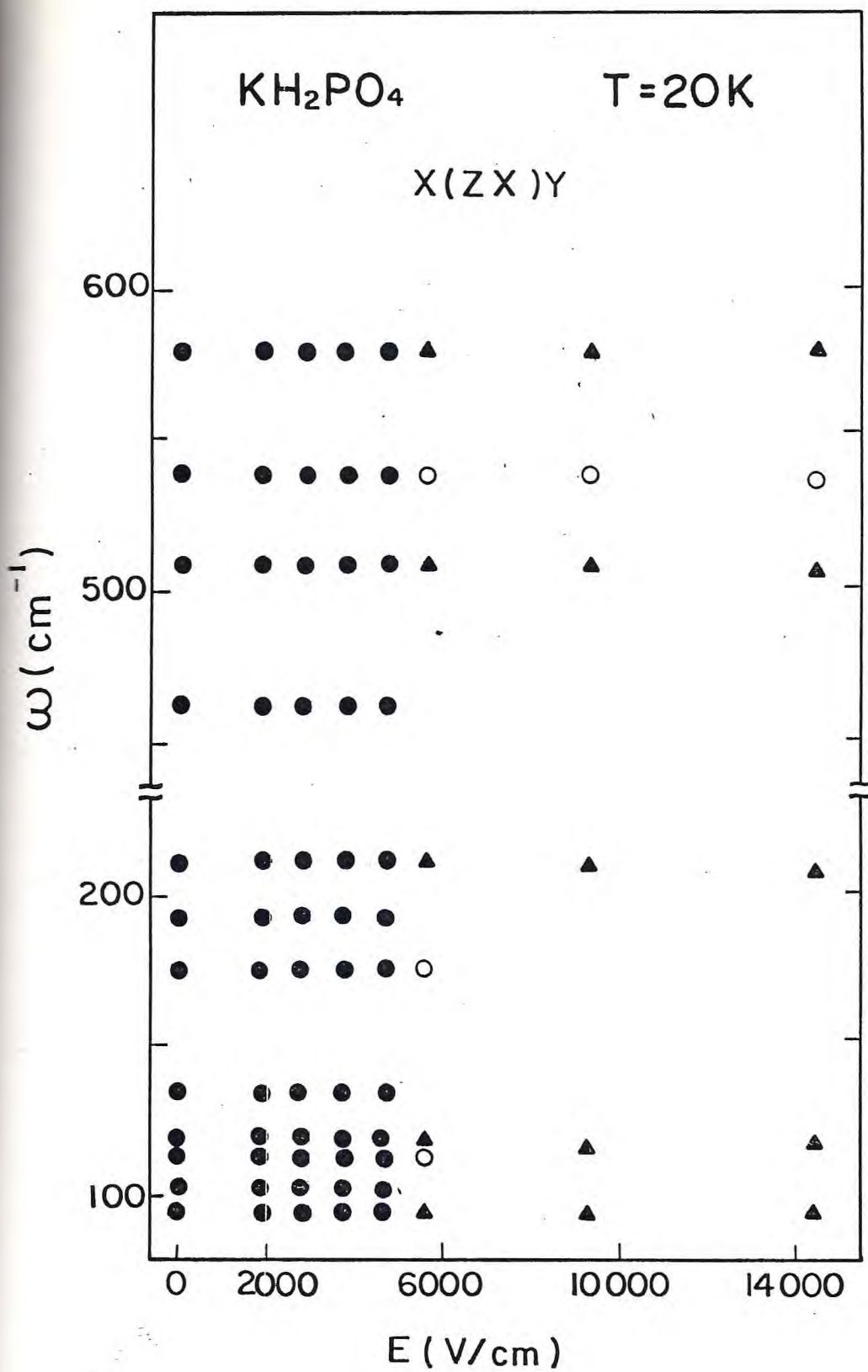


Figura 5.9 - Frequência versus campo elétrico estático para os modos mais proeminentes da representação $A''(ZX)$ da fase monoclinica.

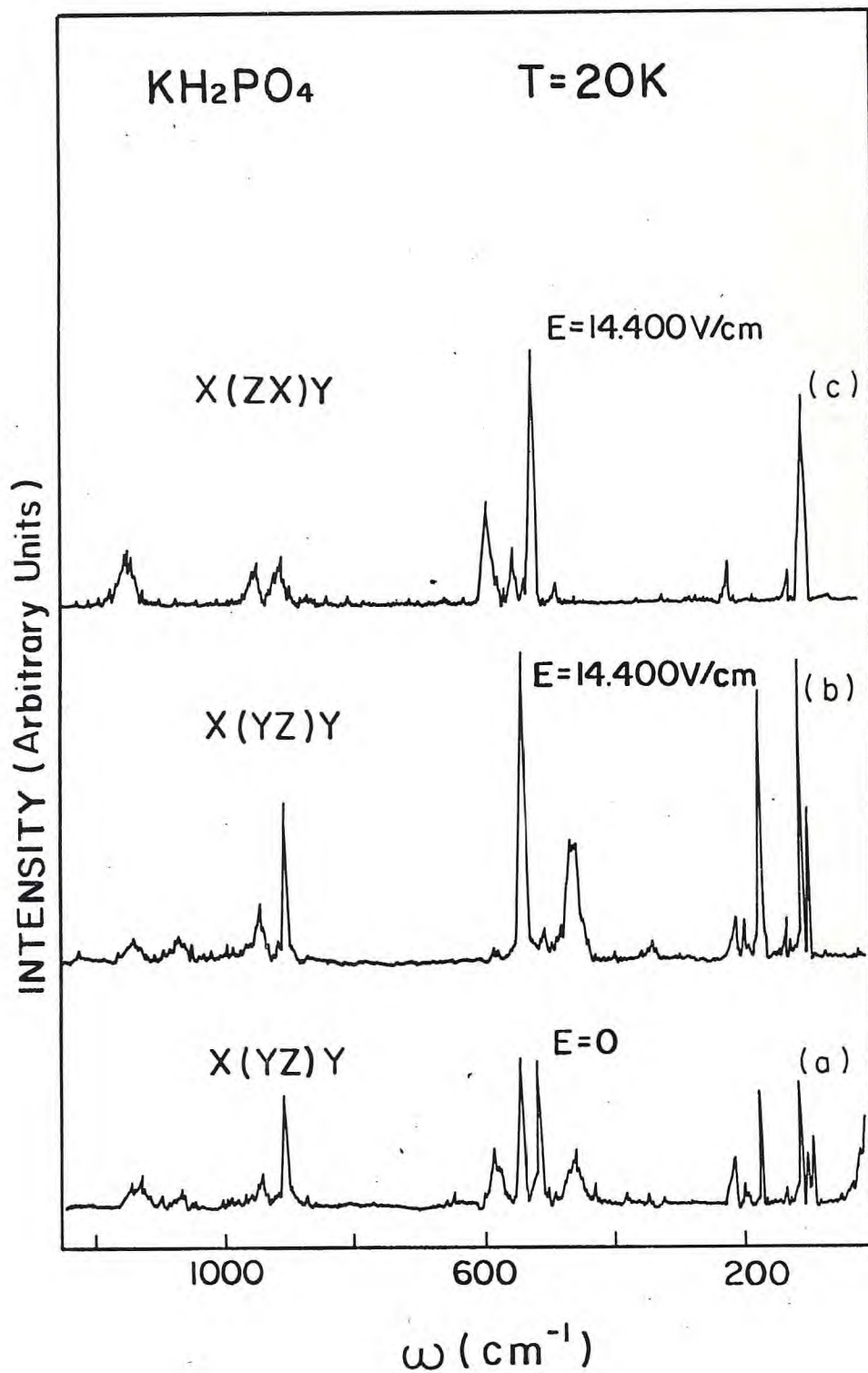


Figura 5.10 - Espectros Raman da representação A''. (a) na ausência de um campo elétrico estático. (b) e (c) cristal submetido a um campo elétrico estático de 14400V/cm.

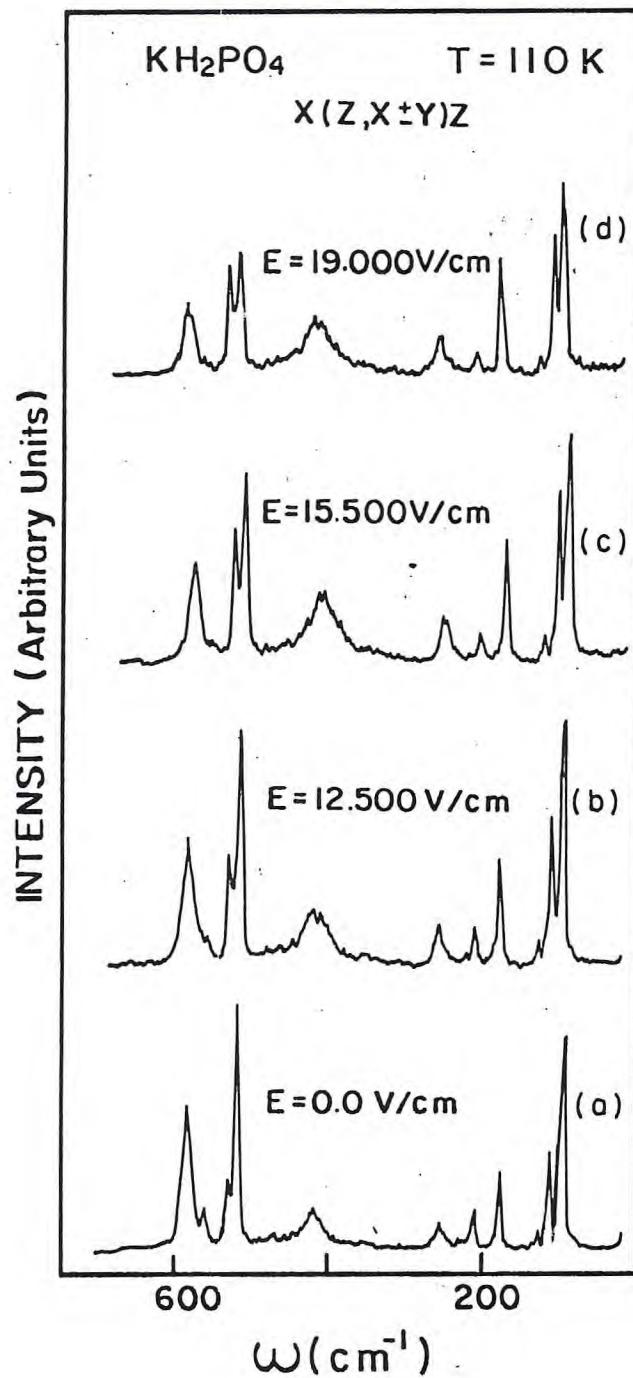


Figura 5.11 - Espectros Raman do KDP das representações ($B_1 + B_2$) em função do campo elétrico estático aplicado na direção $[001]$ da estrutura ortorrômbica.

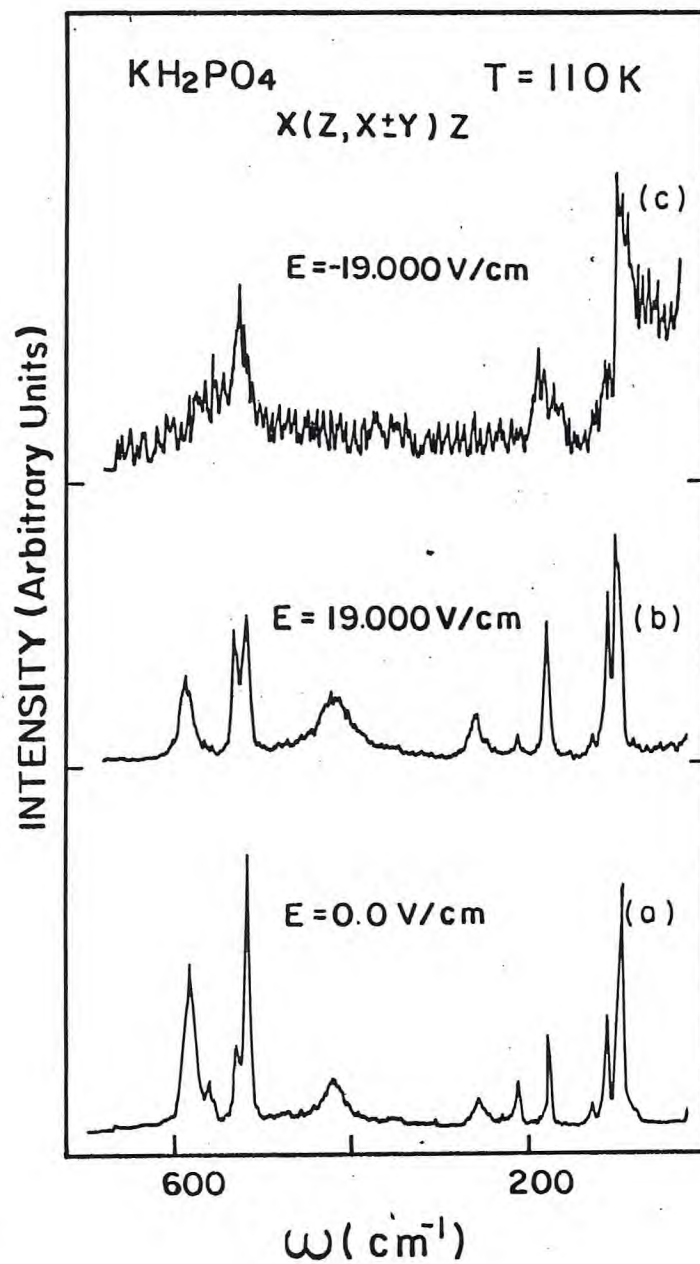


Figura 5.12 - Espectros Raman do KDP das representações ($B_1 + B_2$) (a) na ausência de campo aplicado. (b) e (c) máximos campos elétricos estáticos aplicados nas direções $[001]$ e $[00\bar{1}]$, respectivamente.

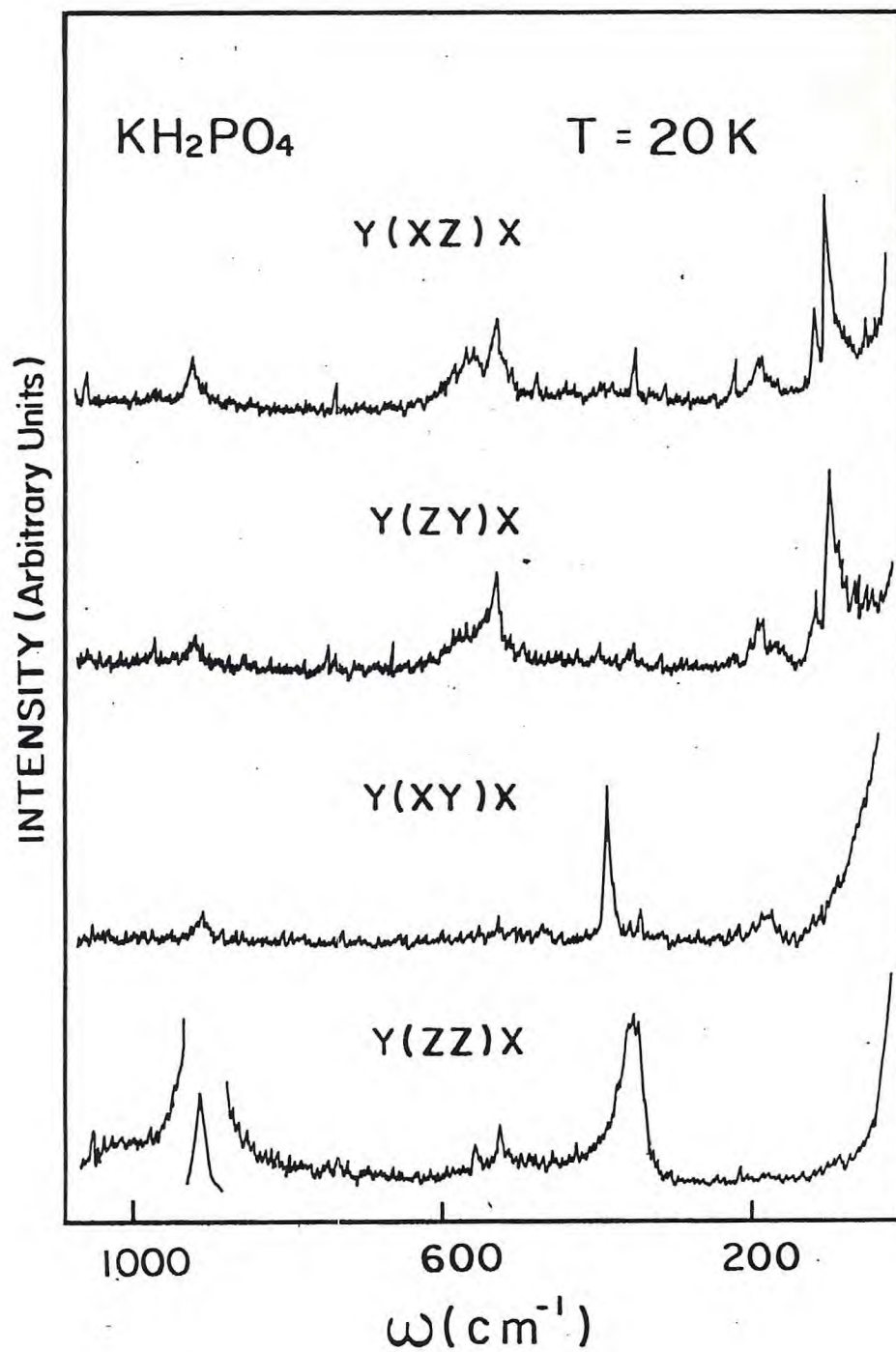


Figura 5.13 - Espectros Raman característicos da fase tetragonal ($T > T_c = 122\text{K}$) obtidos na temperatura de 20K.

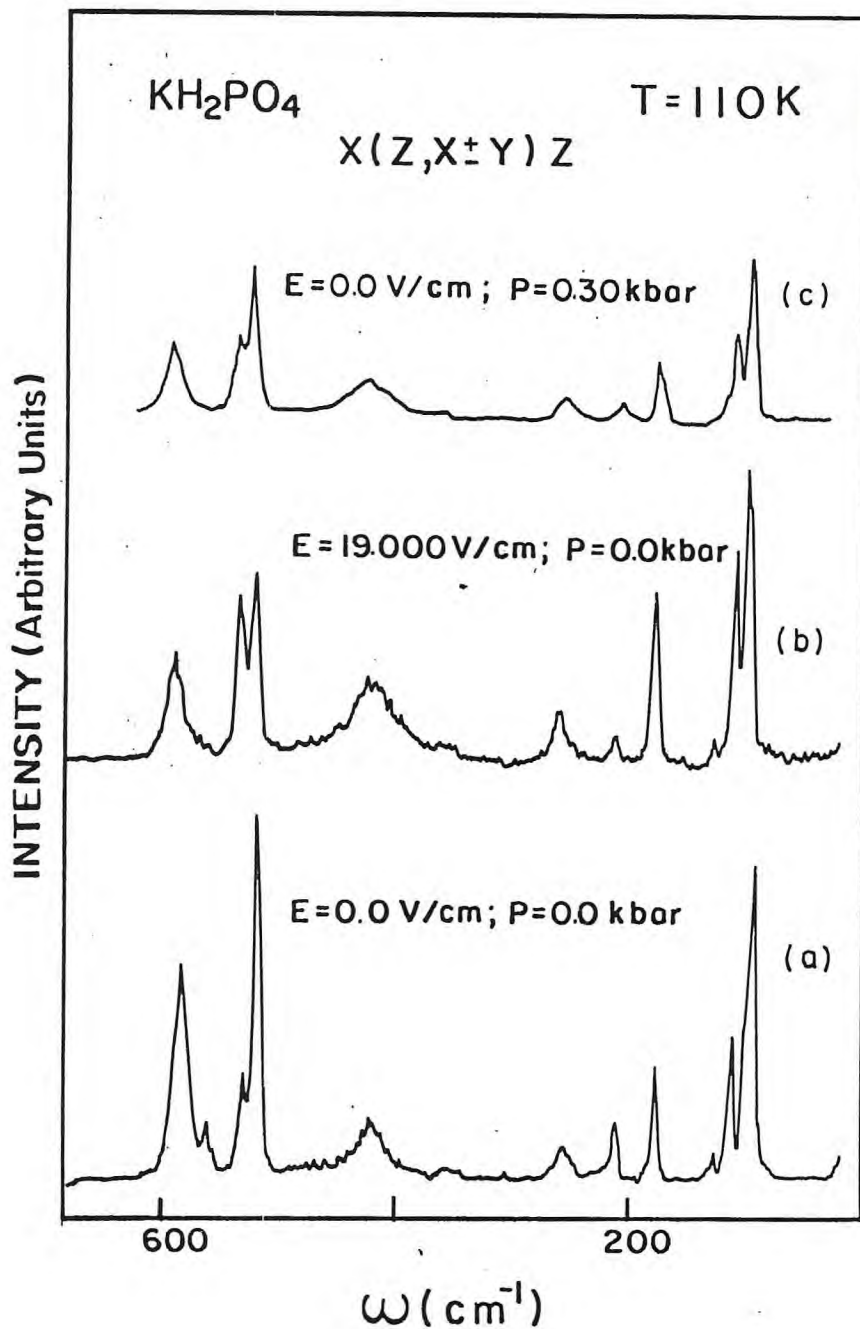


Figura 5.14 - Espectros Raman do KDP das representações ($B_1 + B_2$) da estrutura ortorrômbica (ferroelétrica). (a) na ausência de pressão e campo elétrico aplicados. (b) $P = 0,0\text{kbar}$ e $E = 19000\text{V/cm}$ com $\vec{E} // [001]$; (c) $P = 0,03\text{kbar}$ com $\vec{F} // [100]$ e $E = 0,0\text{V/cm}$.

CAPÍTULO VI

MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO UNIAXIAL E CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO.

6.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo discutimos as mudanças observadas na constante dielétrica do KDP em função da temperatura, sob pressão uniaxial ou campo elétrico estático.

Resultados da constante dielétrica ϵ_3 em função de um campo elétrico estático aplicado na direção [001], em temperaturas diferentes, confirmam as transições de fase observadas por medidas de espalhamento Raman com campo elétrico estático.

Discutimos a dependência das constantes dielétricas ϵ_3 e ϵ_1 com temperatura em várias pressões fixas com a força aplicada nas direções [001] e [100]. Medidas de ϵ_3 em função da temperatura em várias pressões fixas, com a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal, foram realizadas com o objetivo de estudarmos a transição de fase induzida por pressão observada nas medidas de espalhamento Raman.

Estudamos a dependência das constantes dielétricas em função da pressão uniaxial em diferentes temperaturas mantidas fixas à luz da lei de Curie-Weiss.

O restante deste capítulo está esquematizado como se segue: no item 2 discutimos as dificuldades experimentais, no item 3 apresentamos as medidas de constante dielétrica em função

do campo elétrico estático. As medidas de constante dielétrica em função da temperatura em várias pressões fixas são discutidas no item 4. No item 5 discutimos as medidas de constante dielétrica em função da pressão uniaxial. Finalmente, as conclusões são apresentadas no item 6 deste capítulo.

6.2 - CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

Os cristais usados em todas as experiências de medidas dielétricas têm dimensões próximas dos cristais usados nas medidas de ressonâncias piezoelétricas (Cap.VII). Como discutimos no capítulo III deste trabalho, ressonâncias piezoelétricas podem produzir grandes dispersões nas medidas de constante dielétrica, principalmente na direção ferroelétrica [001] do KDP. Campos elétricos intensos aplicados nas amostras também contribuem negativamente nestas medidas como pode ser observado na figura 3.3 do capítulo III. Na figura 7.4 (capítulo VII), observamos que o cristal de KDP exhibe frequências ressonantes em torno de 10KHz. Nossas medidas de constante dielétrica foram realizadas para campo aplicado da ordem de 600V/cm com frequência de 10KHz. Esta pode ser a explicação de não termos reproduzido os resultados experimentais publicados por Bush (1). Esta discrepância entre as nossas medidas e as medidas de Bush (1), não invalida as conclusões obtidas de nossos resultados experimentais.

6.3 - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO

As medidas de ϵ_3 versus E foram realizadas nas temperaturas de 119K e 77K, mantidas fixas. A figura 6.1 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_3 com o campo elétrico E para campos máximos da ordem de 3500V/cm. As figuras 6.1(a) e 6.1(b) mostram que ϵ_3 apresenta comportamentos qualitativamente diferentes com o aumento do campo elétrico estático. Esta discrepância pode evidenciar que o cristal de KDP apresenta-se em estruturas cristalinas diferentes nas temperaturas de 119K e 77K. Este resultado viria a reforçar nossas conclusões (2) tiradas das medidas Raman com campo elétrico estático, discutidas na seção 5.4 do capítulo V.

6.4 - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM VÁRIAS PRESSÕES FIXAS

As experiências de constante dielétrica em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 110K a 130K, com pressão uniaxial mantida constante para a força aplicada nas direções [001], [100] e 110] da estrutura tetragonal do KDP.

A figura 6.2 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_3 do KDP no intervalo de 110K a 130K em várias pressões com a força aplicada na direção [001] da estrutura tetragonal do KDP. Os círculos fechados, círculos abertos, triângulos, cruzes e quadrados, representam as medidas com pressões 0,0kbar, 0,2kbar, 0,4kbar, 0,6kbar e 1,0kbar, respectivamente. Como podemos observar nesta figura, para uma dada temperatura, os valores de

ϵ_3 são menores à medida que a pressão aumenta. Este efeito é mais acentuado para temperaturas próximas da temperatura de transição $T_c = 122K$. Observamos também nesta figura, uma forte dependência da temperatura de transição T_c com a pressão. Como podemos observar, a figura 6.3 mostra a variação da temperatura de transição, T_c , com a pressão para a força aplicada na direção [001]. Os pontos representam dados experimentais obtidos da figura 6.2 e a reta é um ajuste linear. Deste ajustes, obtivemos $dT_c/dP_3 = -4,62K/kbar$. Para a direção [100], obtivemos $dT_c/dP_1 \cong 0$, como veremos posteriormente. Estes resultados estão em excelente acordo com os resultados publicados por SAMARA e PEERCY (3), para pressão hidrostática que $dT_c/dP_3 = -4,6K/kbar$.

A figura 6.4 mostra os pontos experimentais e os ajustes lineares para o comportamento do inverso da constante dielétrica com a temperatura, obtidos dos resultados da figura 6.2. Os círculos fechados, círculos abertos, triângulos e quadrados representam as pressões 0,0kbar, 0,4kbar, 0,6kbar, e 1kbar, respectivamente

Do ajuste linear, obtivemos os valores das constantes de Curie-Weiss, $\xi(P)$, para cada pressão mantida fixa na fase paraelétrica. A figura 6.5 mostra a dependência de $\xi(P)$ com a pressão onde os pontos representam o inverso dos coeficientes angulares das retas apresentadas na figura 6.4. A reta é um ajuste linear dado por:

$$\xi(P) = 898,7P + 2340,87 \quad (6.1)$$

A figura 6.6 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_1 com a temperatura no intervalo de 115K a 130K, em várias pressões fixas com a força aplicada na direção [100]. Os círculos fechados, círculos abertos, triângulos, quadrados e cruces representam pressões de 0,0kbar, 0,2kbar, 0,4kbar, 0,6kbar e 1,0kbar, respectivamente. Como podemos observar nesta figura, para uma dada temperatura, ϵ_1 tem um comportamento contrário a ϵ_3 com o aumento da pressão. Observamos também uma pequena dependência da temperatura de transição com a pressão. Assim, temos que $dT_C/dP_1 \approx 0$. Então concluímos que toda mudança na variação da temperatura de transição está na direção do eixo ferroelétrico [001] do KDP.

A figura 6.7 mostra a dependência da constante dielétrica ϵ_3 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.

Como podemos observar, as curvas de ϵ_3 versus T mudam com o aumento da pressão. Em particular, para pressões da ordem de 0,2kbar, observamos que ϵ_3 exibe um comportamento qualitativo diferente em relação àquele da pressão anterior.

A constante dielétrica da figura 3.4, capítulo III, apresenta um comportamento qualitativamente semelhante ao da figura 6.7 com o aumento da pressão uniaxial (4). Observamos nesta figura, uma forte dependência da constante dielétrica com a pressão uniaxial para temperaturas próximas da temperatura de transição do DTGSe₂.

O comportamento anômalo da constante dielétrica ϵ_3 com a pressão uniaxial indica que o KDP exibe uma transição de fase para a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal. Estes resultados estão em total acordo com nossos resultados de espalhamento Raman discutidos nas seções 5.2 e 5.3 do capítulo V.

Comparando as curvas da figura 6.7, dependência de ϵ_3 com T para várias pressões fixas, com as curvas da figura 3.3 do capítulo III (5), dependência de ϵ_3 com T para vários campos elétricos estáticos, observamos que estas curvas apresentam comportamentos qualitativamente semelhantes. Podemos pensar que os autores (5) observaram a transição de fase que o KDP exibe com o campo elétrico estático, como discutido na seção 5.5 do capítulo V. Na seção 5.5 (capítulo V) mostramos que a nova fase do KDP, de estrutura ortorrômbica, pode ser obtida tanto por um campo elétrico estático (BIAS) como uma pressão uniaxial aplicados em direções preferenciais.

6.5. - MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO UNIAXIAL COM TEMPERATURA FIXA.

As medidas de ϵ versus P a temperatura constante foram realizadas em 118K e 125K com a força aplicada nas direções [001] e [100] da estrutura tetragonal do KDP. Em todas as figuras os círculos são pontos experimentais e as linhas sólidas são ajustes polinomiais. As figuras 6.8 e 6.9 mostram a dependência de ϵ_3 com a pressão para a força aplicada nas direções [001] e [100] nas temperaturas 94K e 125K.

Como podemos observar na figura 6.8, a constante dielétrica ϵ_3 na fase ferroelétrica ($T = 94K$), cresce linearmente enquanto que ϵ_3 na fase paraelétrica ($T = 125K$), decresce linearmente com o aumento da pressão uniaxial para a força aplicada na direção [001]. A figura 6.9, mostra o comportamento de ϵ_3 com a força aplicada na direção [100], onde observamos que ϵ_3 decresce monotonicamente com o aumento da pressão nas fases paraelétrica e ferroelétrica do KDP.

6.6 - CONCLUSÕES

As medidas de constante dielétrica em função do campo elétrico estático mostraram que o KDP apresenta-se em estruturas diferentes nas temperaturas de 118K e 77K, confirmando nossos resultados obtidos anteriormente por espalhamento Raman e medidas piroelétricas.

Das medidas de ϵ_3 em função da temperatura em várias pressões fixas com força aplicada na direção [001], obtivemos o comportamento da constante de Curie-Weiss com a pressão. A dependência da temperatura de transição T_c com a pressão está em bom acordo com os resultados obtidos com pressão hidrostática e é observado que a direção ferroelétrica é a responsável pela dependência de T_c com a pressão. A transição de fase com a pressão observada com medidas Raman é confirmada nas medidas de ϵ_3 em função de T para várias pressões fixas com a força aplicada na direção [110] da estrutura tetragonal do KDP.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO VI

- 01 - G.Bush, *Helv.Phys.Acta*, 11, 269 (1938).
- 02 - F.E.A.Melo, K.C.Serra, R.C.Souza, S.G.C.Moreira, J.Mendes Filho and J.E.Moreira, *Brazilian J.Phys.*, 22, 95 (1992).
- 03 - G.A.Samara and P.S.Peercy, *Phys.Rev. B*7, 1131 (1973).
- 04 - A.E.Hamed, *Phase Transitions*, 38, 43 (1992).
- 05 - E.Nakamura and K.Kukamoto, *J.Phys.Soc.Jpn.*, 57, 2128 (1988).

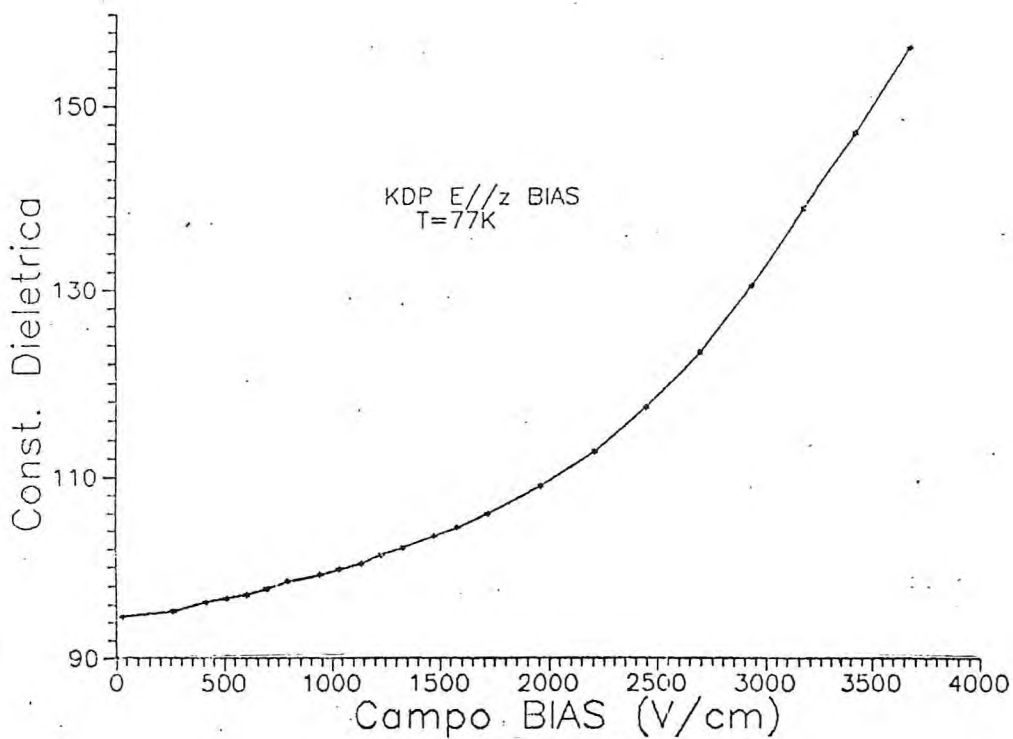
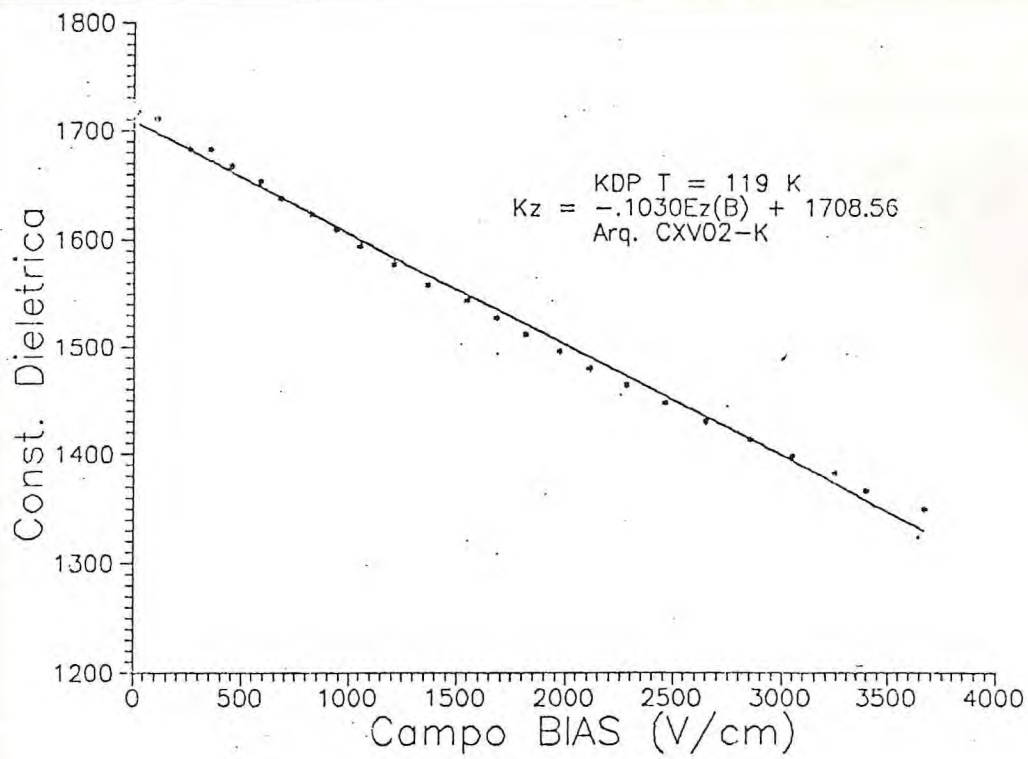


Figura 6.1 - Dependência da constante dielétrica ϵ_3 com o campo elétrico estático aplicado na direção [001] da estrutura ortorrômbica. (a) T = 119K; (b) T = 77K.

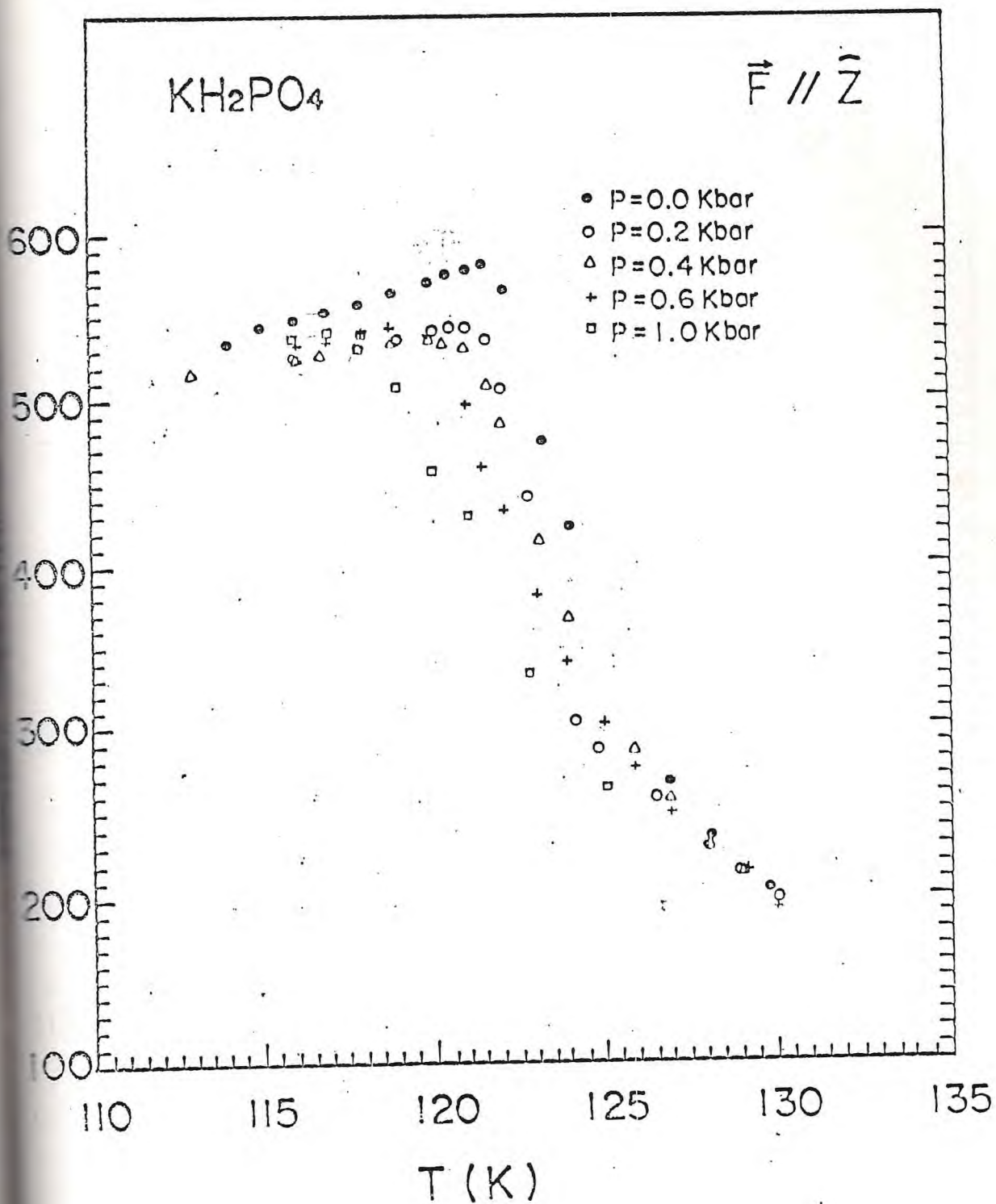


Figura 6.2 - Medidas da constante dielétrica ϵ_3 em função da temperatura para pressões com $\vec{F} // [001]$.

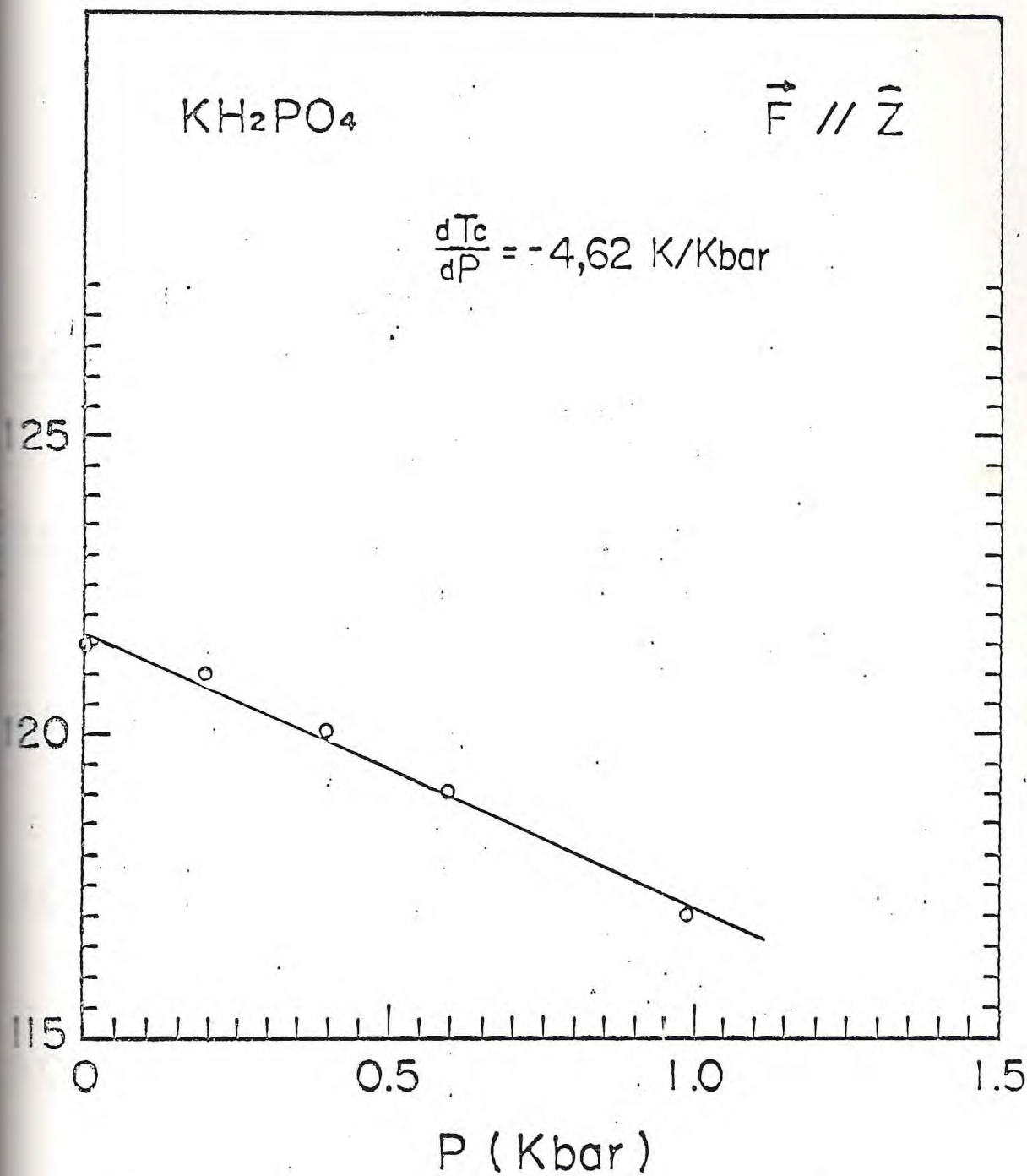


Figura 6.3 - Variação da temperatura de Curie, T_c , com a pressão uniaxial para $\vec{F} // [001]$.

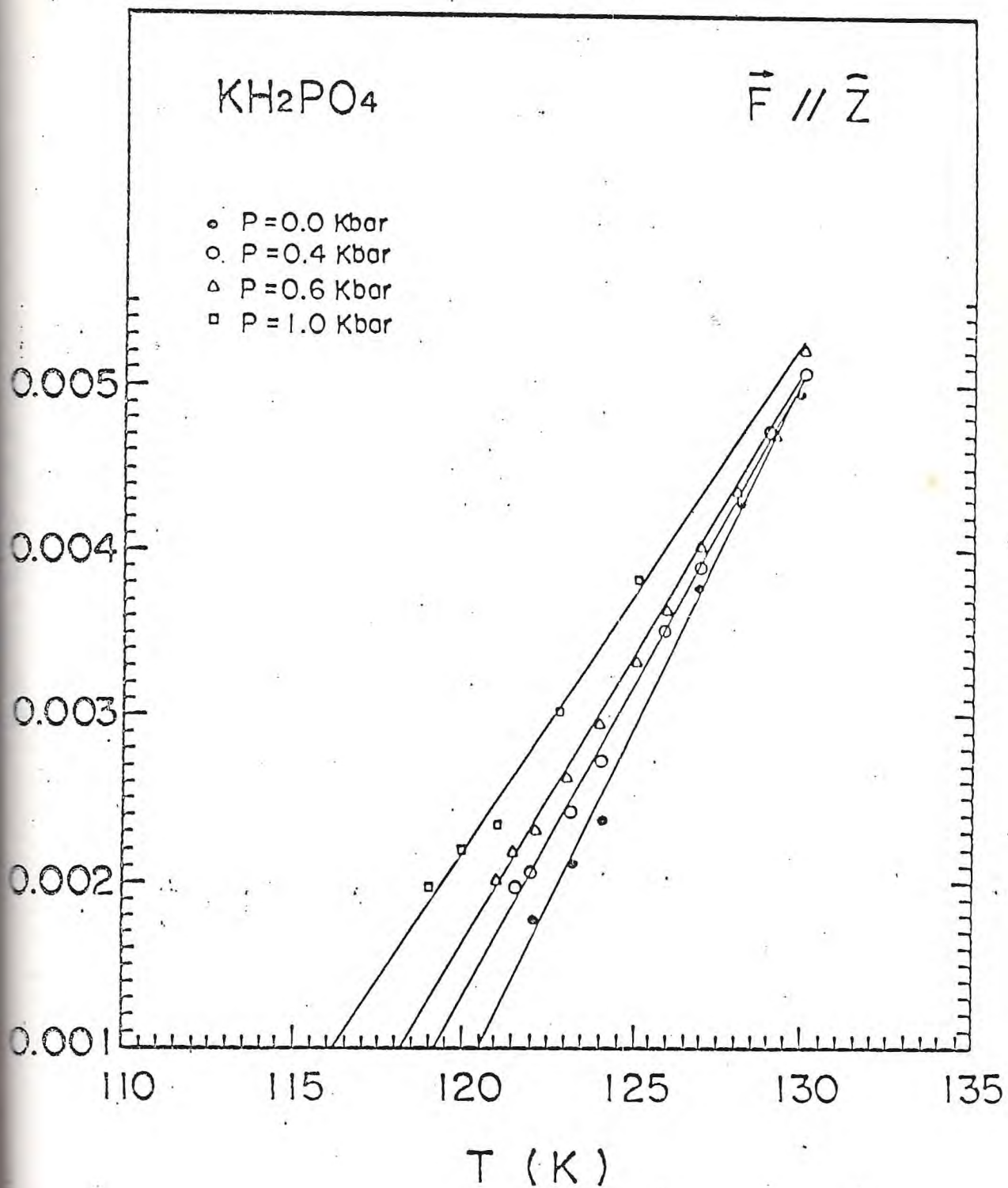


Figura 6.4 - Inverso da constante dielétrica em função da temperatura em várias pressões com $\vec{F} // [001]$ na fase ferroelétrica do KDP. As linhas sólidas são ajustes lineares.

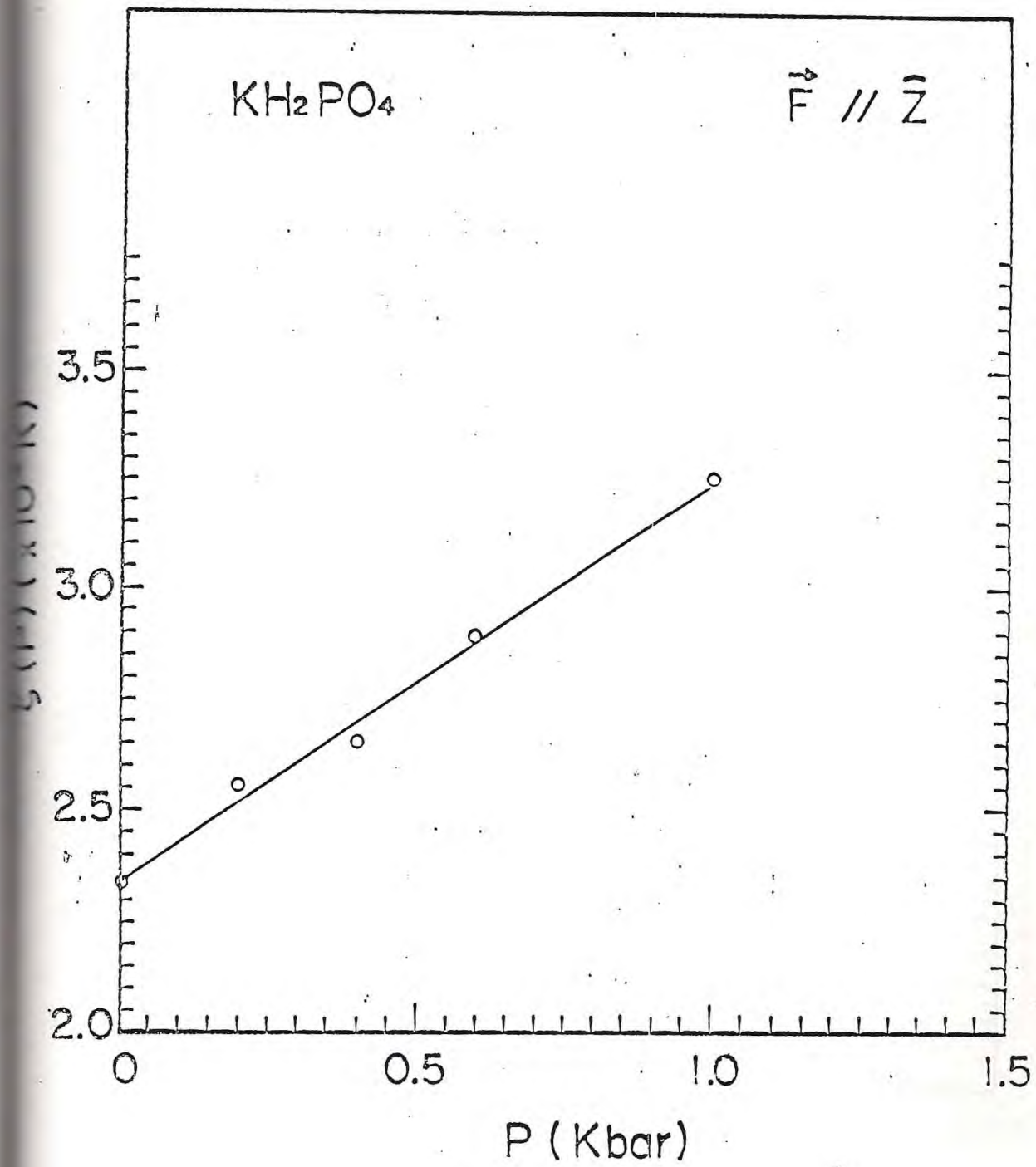


Figura 6.5 - Variação da constante de Curie, $\xi(P)$, com a pressão uniaxial para $\vec{F} // [001]$.

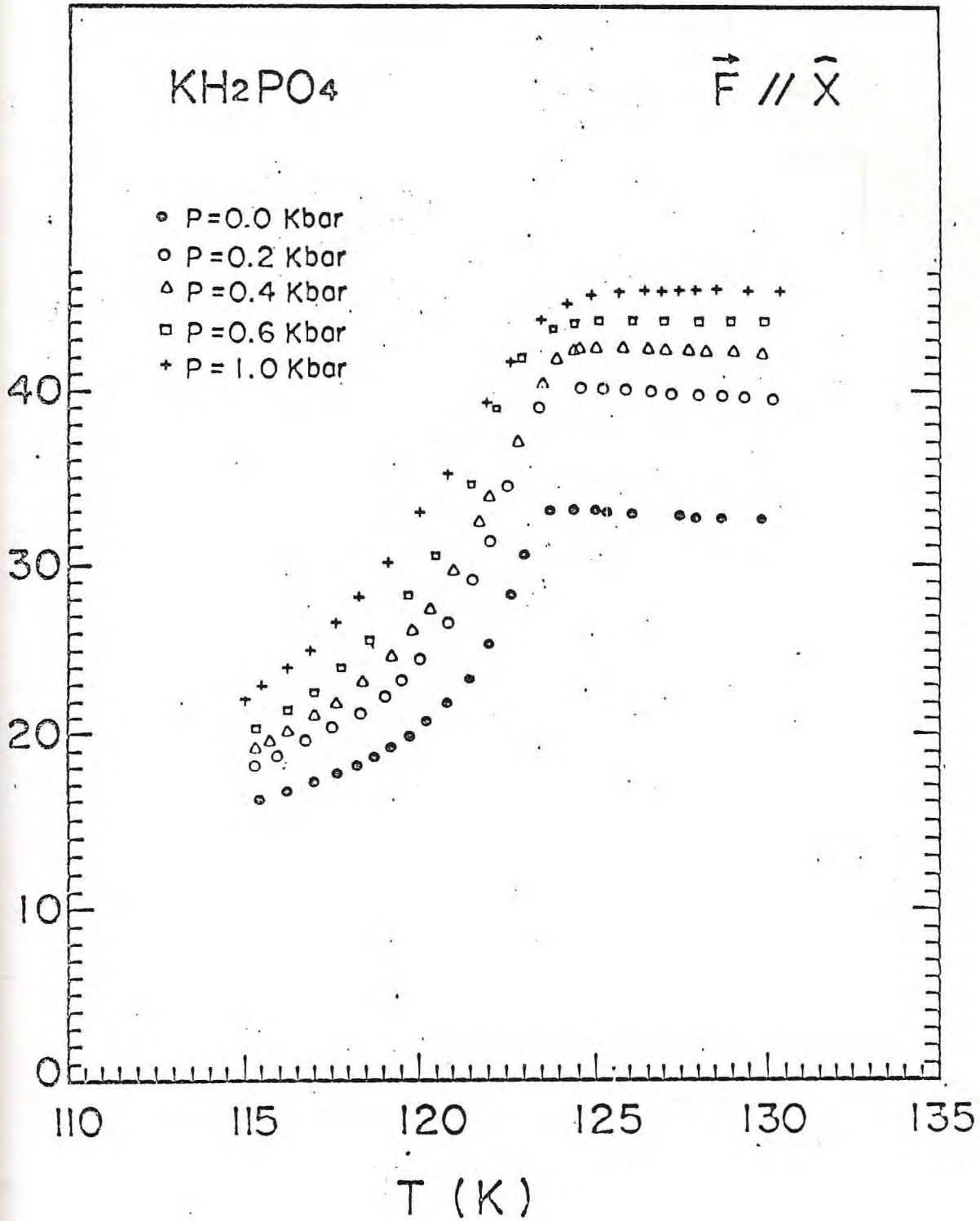


Figura 6.6 Medidas da constante dielétrica ϵ_1 em função da temperatura para várias pressões com $\vec{F} // [001]$ da estrutura tetragonal do KDP.

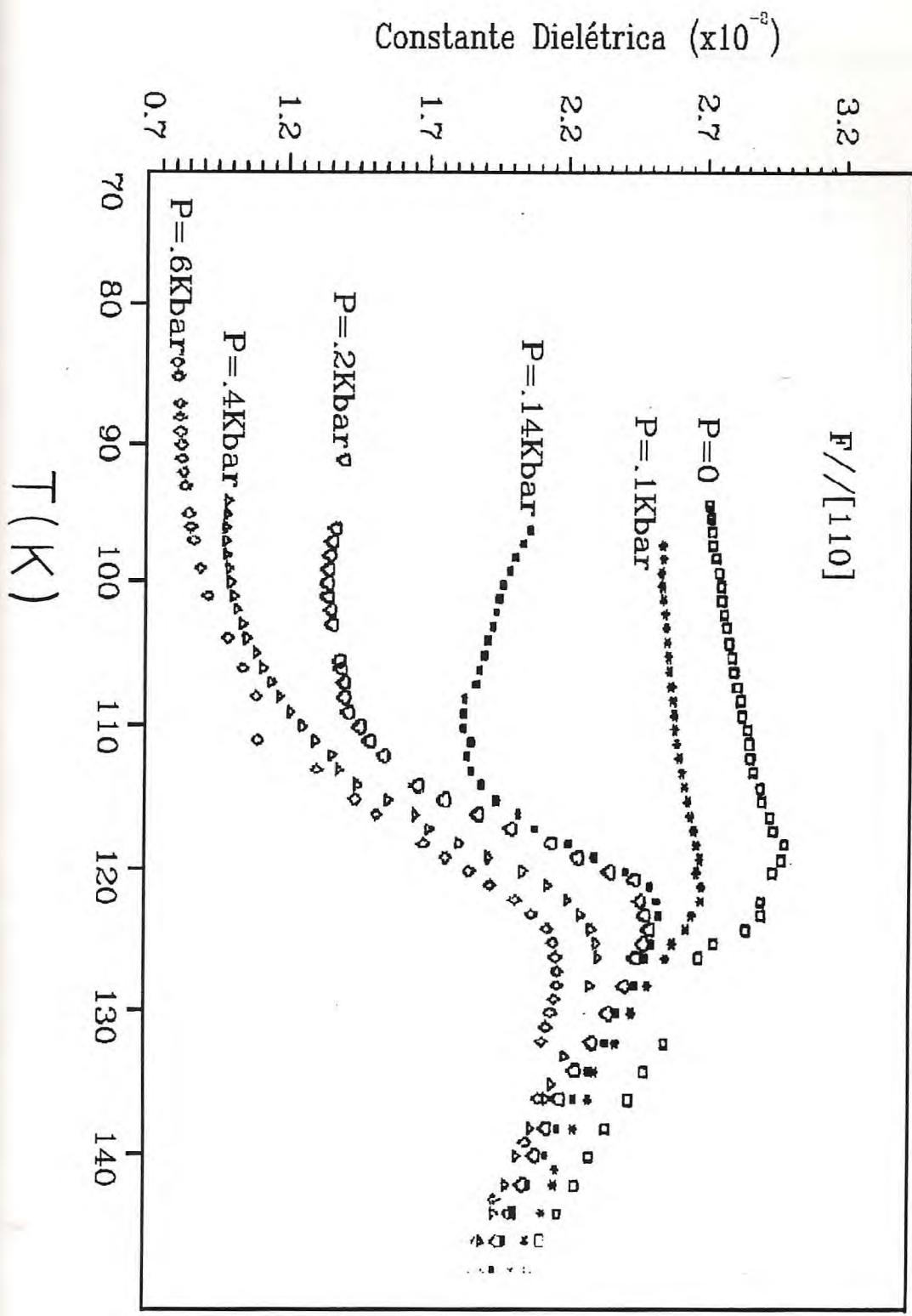


Figura 6.7 Medidas da constante dielétrica ϵ_3 em função da temperatura para várias pressões com $\vec{F} // [110]$ da estrutura tetragonal do KDP.

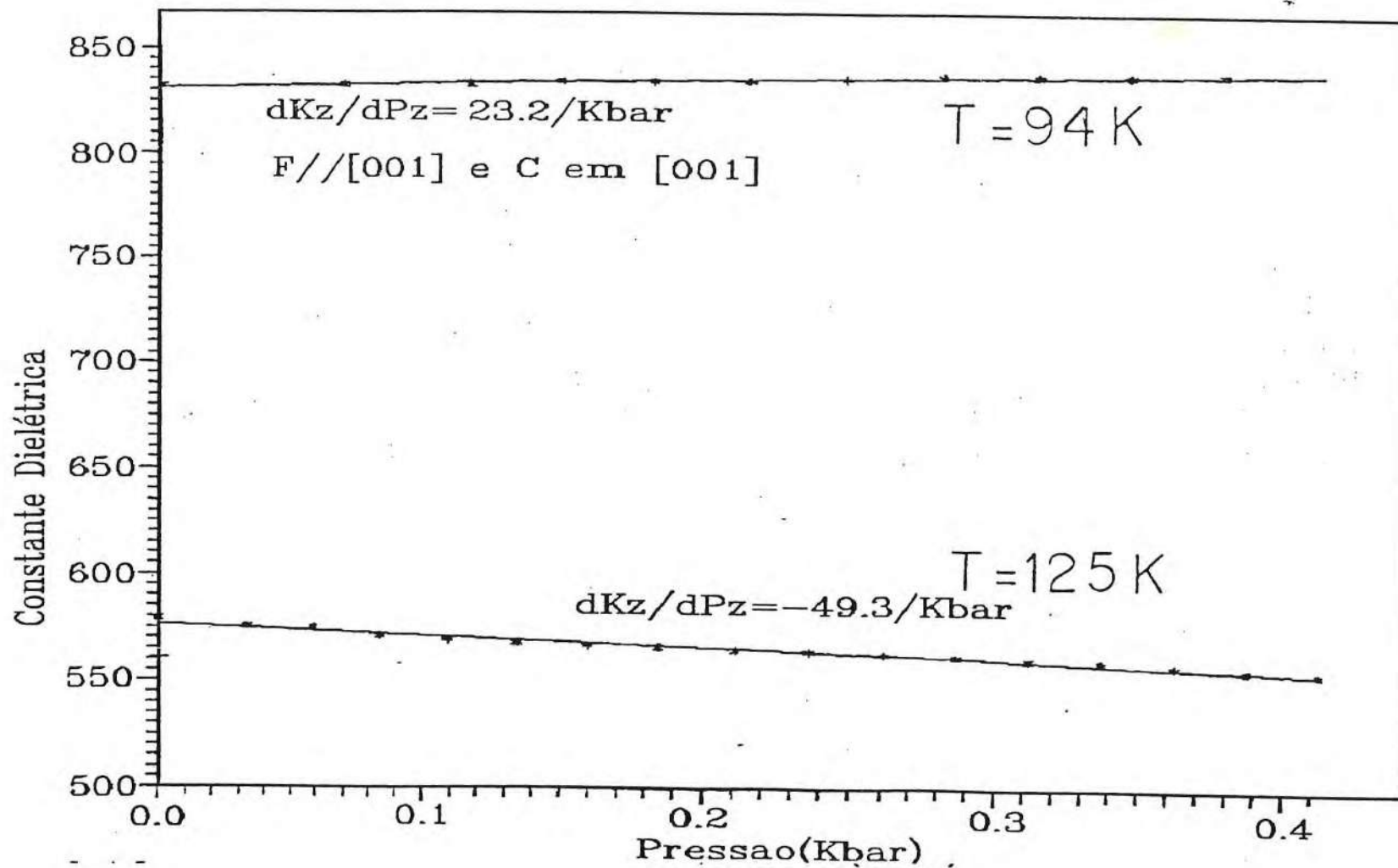


Figura 6.8 Dependência de ϵ_3 em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[001]$.

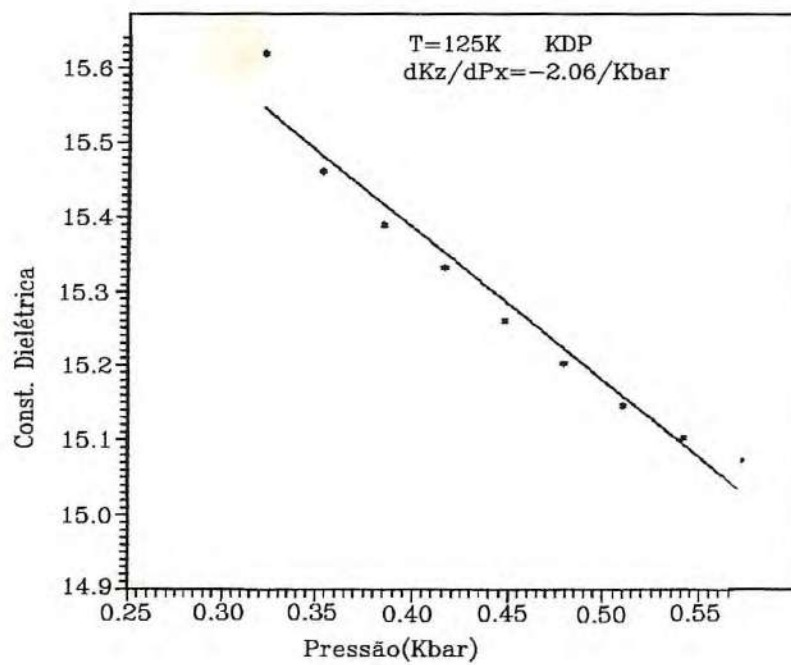
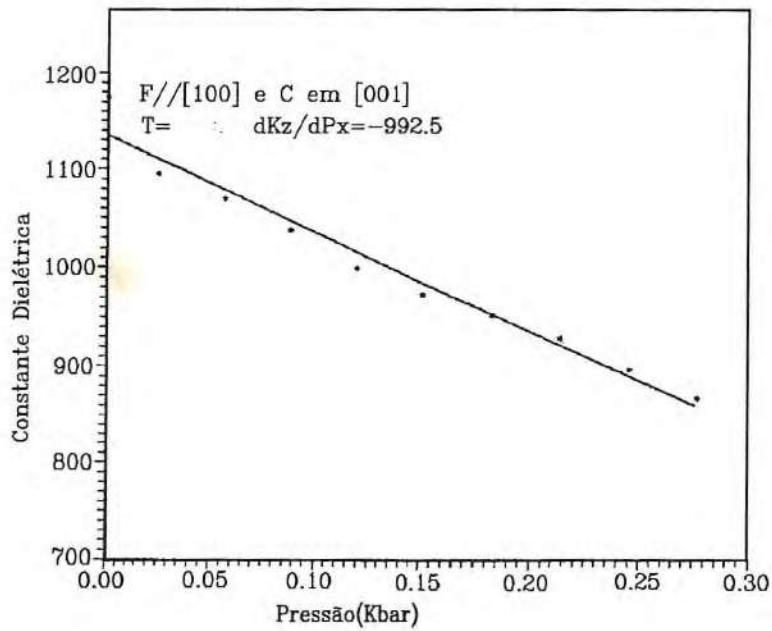


Figura 6.9 Dependência de ϵ_3 em função da pressão uniaxial com a força aplicada na direção [100].

CAPÍTULO VII

EFEITOS LINEARES E EFEITOS NÃO LINEARES NO KDP

7.1 - INTRODUÇÃO

As constantes elásticas de materiais piezoelétricos são modificadas pelo acoplamento eletromecânico. Quando uma deformação ou tensão é aplicada em um cristal piezoelétrico alguma constante elástica pode acoplar-se com um campo elétrico macróscopico ou deslocamento elétrico (1). O fator de acoplamento eletromecânico depende das constantes piezoelétricas e das constantes dielétricas. Em cristais ferroelétricos, próximo à transição de fase (especialmente pelo lado não ferroelétrico), a constante dielétrica depende fortemente do campo elétrico (2). Assim podemos esperar que as constantes elásticas sejam dependentes do campo elétrico. Isto foi observado experimentalmente pela primeira vez em cristais de LTT (Lithium Thallium Tartrate monohidrate), para temperaturas próximas de 10K (3). Jefferies (4) observou um efeito semelhante no Sal de Rochelle (Sodium Potassium Tartrate) para temperaturas justamente acima da transição ferroelétrica em 397K. Efeitos de ressonâncias piezoelétricas em cristais de ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e KDP (KH_2PO_4) foram observadas por Haff and Stadnik (5). Cristais piezoelétricos usados como moduladores de feixes de laser são usualmente cortados em forma de barras ou placas. As formas destes materiais, usados como modulador, às vezes causam fortes ressonâncias piezoelétricas, não permitindo assim a modulação da

luz em certas bandas de frequência da voltagem aplicada, chegando a causar a destruição mecânica do cristal modulador para uma dada voltagem. As ressonâncias piezoelétricas dependem da amplitude, direção e frequência da voltagem aplicada, bem como das dimensões do cristal.

O estudo de ressonâncias piezoelétricas com a temperatura constitui uma poderosa técnica para se estudar transições de fase ferroelétrica. Hidaka et al (6) estudaram as transições de fase estruturais no BaMnF_4 por meio da observação de ressonâncias piezoelétricas. Estes autores mostraram que as ressonâncias piezoelétricas que o BaMnF_4 exhibe, podem ser entendidas com base no oscilador harmônico amortecido forçado. A dependência da frequência ressonante, largura de linha e amplitude do modo ressonante piezoelétrico, mostram um comportamento anômalo com a temperatura para temperaturas próximas à temperatura de transição do BaMnF_4 .

Propriedades não lineares de materiais são de grande importância tanto pelas suas aplicações práticas (7-8) como nos problemas relacionados com as transições de fase (9-10). Existem poucas informações a respeito de propriedades não lineares de materiais, principalmente as propriedades não lineares eletromecânicas de materiais piezoelétricos. Isto é devido a dificuldades experimentais causadas pelo fato que muitos tipos de não linearidades (elásticas, dielétrica, piezoelétrica, eletrostritiva, etc.) são responsáveis pelos efeitos não lineares observados. Em processos de medidas de uma propriedade

específica, o primeiro problema consiste em separar a contribuição linear da não-linear. Sysoev et al (11), descobriram um método eficiente para medir propriedades eletromecânicas não lineares (NEMP) em cristais piezoelétricos usando a técnica de ressonância piezoelétrica. Os autores (11) estudaram os efeitos de campos polarizantes sobre osciladores piezoelétricos de KDP e mediram vários coeficientes não lineares devido a piezoefeitos neste material.

Um sistema dinâmico não-linear largamente investigado é o oscilador Duffing (12-17) que mostra uma grande variedade de bifurcações. Um modelo experimental de um oscilador Duffing é constituído por um circuito ressonante-série, consistindo de uma indutância linear e um capacitor não-linear. Vários cristais ferroelétricos (e.g, TGS, Sal de Rochelle, betaine orsenate, KDP) têm sido usados como capacitores não lineares. As transições de fase estruturais nestes cristais mostram a possibilidade de apresentar uma grande variação nas propriedades dielétricas do ressoador, simplesmente variando-se a temperatura nestes materiais ferroelétricos.

Um ressoador não-linear é conhecido por exibir bifurcações sequenciadas de dobramento de período levando o movimento para o caos (18). A noção de caos determinístico pode ser usada para encontrar algum movimento irregular ou caótico que é gerado por um sistema não-linear. Feigenbaum (19) mostrou que uma rota para o caos é governada por um comportamento universal. Klöpperpier et al (20) observaram experimentalmente, seqüências de

dobramento de períodos em um circuito-série ressonante onde um cristal de "betaine arsenate" era usado como capacitor não linear. Recentemente, em uma revisão sobre caos próximo a transição estrutural, Beige et al (21) estudaram um circuito-série ressonante usando cristais de TGS como capacitor não-linear. O modelo teórico usado para explicar os fenômenos não lineares está baseado no oscilador Duffing e na Teoria de Landau para densidade de energia livre. A comparação entre os diagramas de fase ("phase portrait") observados e calculados por computador mostram-se em bom acordo, para medidas na fase paraelétrica. Estes autores (21) apresentam um método para caracterizar sinais caóticos.

7.2 - RESONÂNCIAS PIEZOELÉTRICAS NO KDP EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO.

O estudo da instabilidade estrutural no KDP, próxima à transição de fase ferroelétrica, foi feito por meio de ressonâncias piezoelétricas, usando a técnica descrita no item 2 deste capítulo. Voltagens de saída do sistema tão intensas quanto a voltagem de entrada, são observadas para algumas ressonâncias, quando a voltagem é aplicada na direção [001] com corte Z. Não observamos ressonâncias piezoelétricas para cristais com corte X ou Y. Em geral, o carácter das ressonâncias piezoelétricas é o mesmo para todas as placas com corte Z, mesmo que tenham tamanhos diferentes.

Um campo elétrico aplicado na direção [001] corresponde a uma deformação piezoelétrica que induz uma oscilação dos íons

PO_4^{-3} , H^+ e K^+ ao longo do plano perpendicular a direção [001] (veja capítulo III).

A transição de fase ferroelétrica do KDP é induzida por um modo "soft" acústico acoplado com um modo ótico (23). Na temperatura de Curie, $T_c = 122\text{K}$, é observado que a constante elástica C_{66} vai a zero (24), causando assim uma instabilidade na rede cristalina do KDP. Como é conhecido (22), um modo "soft" relacionado com uma transição de fase estrutural, induz uma deformação na rede cristalina na vizinhança da transição de fase que pode alterar uma dada deformação piezoelétrica. Este efeito altera as amplitudes e as frequências piezoelétricas ressonantes medidas na voltagem de saída do sistema mostrado na figura 2.7 no capítulo II.

A figura 7.1 mostra curvas representativas de ressonâncias piezoelétricas obtidas no intervalo de frequência de 100 a 200KHz com a temperatura variando de 93K a 126K, para o cristal de KDP com dimensões $7,84 \times 3,95 \times 0,66\text{mm}^3$. Os pontos representam medidas experimentais enquanto que as linhas sólidas que unem os pontos são guias para nossos olhos. Como pode ser visto na figura, as curvas de ressonâncias piezoelétricas são compostas, em geral, de estruturas bem definidas dependendo fortemente da temperatura. Observamos somente mudanças quantitativas nas curvas das figuras 7.1(a), 7.1(b) e 7.1(c) quando variamos a temperatura de 93K a 120K na fase ferroelétrica do KDP. Em contraste, uma pequena variação na temperatura ($\Delta T = 2\text{K}$) produz uma mudança qualitativa entre as curvas das figuras 7.1(c) e

7.1(d). A evolução das curvas de ressonâncias piezoelétricas entre as figuras 7.1(d) a 7.1(f), mostram que estas curvas mudam tanto quantitativamente quanto qualitativamente quando aumentamos a temperatura de 122K a 124K. Isto pode ser interpretado como uma estabilização da rede cristalina do KDP onde a constante elástica C_{66} é muito pequena e cresce rapidamente quando a temperatura aumenta na fase paraelétrica (24). Esta instabilidade da rede, próximo à transição de fase ferroelétrica, já tinha sido observada por nós mesmo no estudo de medidas piroelétricas no KDP (25) e por outros autores (26). As variações das curvas de ressonâncias piezoelétricas com a temperatura são evidenciadas na figura 7.2, onde representamos as freqüências ressonantes versus a temperatura para as freqüências mais proeminentes das curvas de ressonâncias piezoelétricas. Os pontos representam ajustes de curvas Lorentzianas no modelo de osciladores harmônicos amortecidos desacoplados e forçados e as linhas são guias para os nossos olhos. Como podemos observar, todas as freqüências ressonantes apresentam o mesmo padrão de variação com a temperatura. Próximo à temperatura de transição, $T_c = 122K$, todas as freqüências exibem anomalias de forma semelhante com a temperatura. A dependência destas freqüências com a temperatura para $T > T_c$ pode ser facilmente ajustada por uma curva de expoente 1/2 em T.

Na transição ferroelétrica, o modo "soft" acústico provoca distorções na estrutura cristalina por meio de deformações na rede que induzem deformações piezoelétricas no cristal. Estas

deformações são responsáveis pelo mesmo padrão de variação com a temperatura apresentado por todas as freqüências piezoelétricas ressonantes dos modos que oscilam no plano perpendicular à direção [001] do cristal de KDP. A figura 7.3 mostra o gráfico da dependência da freqüência ressonante $\nu_0(T = 122K) = 390KHz$ em função da temperatura. A amostra usada nesta medida era uma placa cristalina de KDP com dimensões $7,84 \times 3,95 \times 0,66 mm^3$ onde o menor comprimento é paralelo a direção cristalográfica [001]. Os pontos são dados experimentais e a linha pontilhada representa um ajuste teórico da função;

$$\nu(T) = 390,03 + 2,93907(T - 122)^{1/2} \quad (1)$$

Como podemos observar, a curva da figura 7.3 mostra que a freqüência ressonante na região de 400KHz, apresenta a mesma dependência com a temperatura observada para as freqüências ressonantes da figura 7.2, independente da região de freqüência ressonante. Este comportamento mostra que as freqüências ressonantes do cristal de KDP apresentam o mesmo comportamento com a temperatura que o seu modo "soft" acústico (24). Isto mostra que as deformações piezoelétricas são fortemente modificadas pelas deformações estruturais, sugerindo que existe uma relação íntima entre as freqüências piezoelétricas ressonantes e o modo "soft" acústico próximo à transição de fase ferroelétrica que o KDP apresenta em 122K. Como as deformações estruturais afetam fortemente as deformações piezoelétricas,

podemos esperar uma forte dependência das frequências piezoelétricas ressonantes com a pressão uniaxial.

A figura 7.4 mostra as curvas de ressonâncias piezoelétricas em função da pressão uniaxial para o intervalo de frequência de 1KHz a 50KHz. Estas curvas foram obtidas na temperatura de 105K e a força aplicada era na direção [100] da estrutura ortorrômbica do KDP para placas com corte z de dimensões $7,84 \times 3,95 \times 0,66 \text{mm}^3$. Em todas as curvas, a variação de frequência foi feita por um "lock in" com saída de 1V rms e o sinal de saída era emitido pelo "lock in" para um computador que armazenava os dados das medidas. Como podemos observar na figura 7.4(a), a curva de ressonâncias piezoelétricas para pressão zero é composta de estruturas bem definidas mostrando acoplamento nas frequências ressonantes menores do que 15KHz. Estas frequências ressonantes desacoplam gradualmente com o aumento da pressão uniaxial como mostram as curvas das figuras 7.4(a) e 7.4(b). Observamos também nas figuras 7.4(b) a 7.4(d) o rápido decréscimo nas intensidades de algumas frequências ressonantes no intervalo de 1KHz a 15KHz e o desdobramento da frequência ressonante em torno de 35KHz além de uma grande dependência quantitativa destas frequências com o aumento da pressão uniaxial com a força aplicada na direção [100] da estrutura ortorrômbica do KDP. Uma pressão na direção [100] está relacionada com uma deformação na direção [001] (27,28) conforme a equação:

$$\epsilon_{33} = - S_{13}^E \sigma_{11} \quad (7.2)$$

onde: $\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{33} \text{ é a deformação na direção } [001] \\ \sigma_{11} \text{ é a pressão mecânica aplicada na direção } [100] \\ S_{13}^E \text{ é a constante de compressibilidade elástica para campo constante.} \end{array} \right.$

A deformação estrutural ϵ_{33} afeta as deformações piezoelétricas resultando na forte dependência das frequências ressonantes com a pressão uniaxial, com $\vec{F} // [100]$.

A figura 7.5 mostra a variação das frequências ressonantes com a pressão uniaxial obtidas das curvas da figura 7.4. Como podemos confirmar, as frequências ressonantes dependem fortemente da pressão mecânica aplicada apresentando as mesmas variações com a pressão. A relação entre as frequências ressonantes (ν_j) com a pressão mecânica pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \nu_j}{\partial \sigma_{11}} = - S_{13}^E \frac{\partial \nu_j}{\partial \epsilon_{33}} \quad (7.3)$$

onde usamos a equação (7.2).

Como mostrado anteriormente (veja figura 7.1), uma deformação estrutural modifica uma deformação piezoelétrica afetando igualmente todas as frequências piezoelétricas (ν_j) como foi observada na transição de fase ferroelétrica, que o KDP exhibe na temperatura de 122K.

7.3 - RESSONÂNCIAS PIEZOELÉTRICAS NO SAL DE ROCHELLE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Motivados pela descoberta de um novo e eficiente método para observação de transições de fase em cristais ferroelétricos via ressonâncias piezoelétricas, estudamos a transição de fase ferroelétrica do cristal de Sal de Rochelle com a temperatura, no intervalo de temperatura envolvendo a temperatura de Curie de 297K.

O Sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é um cristal que apresenta duas transições de fase ferroelétrica nas temperaturas de 297K e 255K. Entre estas temperaturas o cristal é ferroelétrico com uma estrutura monoclínica ordenada, pertencendo ao grupo espacial C_2^2 (P_21). Para temperaturas abaixo de 255k e acima de 297K o Sal de Rochelle apresenta uma mesma estrutura ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial D_2^3 (P_21212). (29)

A figura 7.6 mostra as curvas de ressonâncias piezoelétricas do sal de Rochelle obtidas pelo método descrito no capítulo II.

O campo elétrico aplicado era paralelo ao eixo ferroelétrico [100]. A amostra usada era uma placa de corte X com dimensões $6,24 \times 1,14 \times 4,58 \text{mm}^3$ onde a menor dimensão é paralela ao eixo ferroelétrico. A variação na frequência do sinal de entrada foi feita da mesma maneira que as medidas das curvas ressonantes da figura 7.4.

Como podemos observar nas figuras 7.6(a) a 7.6(d), as

curvas de freqüências piezoelétricas ressonantes mudam quantitativamente quando a temperatura cresce desde 292K a 297K. A figura 7.6(e) em 299K, mostra uma curva de ressonâncias qualitativamente diferente da figura 7.6(d). Da figura 7.6(d) a 7.6(g) observamos, novamente, apenas mudanças quantitativas que é normal quando variamos a temperatura no cristal de aproximadamente $\Delta T \approx 10K$. As mudanças quantitativas observadas nas figuras 7.1 e 7.6 quando variamos a temperatura do cristal, podem ser entendidas com base na expansão térmica que é inerente a qualquer material e está relacionada com anormonicidades de 3ª ordem no potencial cristalino. A transição de fase no cristal de Sal de Rochelle em 297K é uma transição ferroelétrica na qual o cristal é paraelétrico para temperaturas acima da temperatura de Curie. Esta transição é comandada por um modo "soft" ótico acoplado com um modo "hard" ótico (30). Como as deformações piezoelétricas são afetadas somente por modos acústicos, é de se esperar que as curvas de ressonâncias piezoelétricas não sejam afetadas diretamente pelo amolecimento do modo "soft" ótico. Esta observação pode ser vista comparando as curvas das figuras 7.6(d) com a figura 7.6(e). As curvas apresentam pequenas mudanças qualitativas devido a variação dos coeficientes piezoelétricos que acompanham uma mudança estrutural cristalina. A figura 7.7 mostra a variação das freqüências piezoelétricas ressonantes (ν_j) com a temperatura. Observamos que todas as freqüências exibem o mesmo comportamento com a temperatura tanto à direita como à esquerda da temperatura de Curie $T_C = 297K$.

Este comportamento está intimamente ligado com a variação piezoelétrica induzida pela deformação nas estruturas cristalinas do Sal de Rochelle quando variamos a temperatura próximo à temperatura de Curie $T_c = 297K$.

7.3.1 - Conclusão

Em conclusão, mostramos que o método descrito no capítulo II é um método eficiente para estudarmos ressonâncias piezoelétricas em cristais piezoelétricos, ou para estudarmos transições de fase que cristais piezoelétricos eventualmente possam exibir.

O estudo das ressonâncias piezoelétricas no KDP em função da temperatura, mostra claramente que as ressonâncias piezoelétricas exibem o mesmo comportamento anômalo do seu modo "soft" acústico próximo à temperatura de Curie.

As medidas de ressonâncias piezoelétricas em função da pressão uniaxial, mostraram que as deformações piezoelétricas são fortemente afetadas por uma deformação mecânica aplicada no cristal com a força paralela à direção [100] da estrutura ortorrômbica (fase ferroelétrica) do KDP.

As curvas de ressonâncias piezoelétricas do Sal de Rochelle em função da temperatura, mostraram uma pequena mudança qualitativa na transição de fase ferroelétrica que o cristal exibe na temperatura de 297K. As mudanças quantitativas nas frequências piezoelétricas ressonantes nestes materiais com a temperatura, são bem entendidas via expansão térmica que afeta as piezoeletricidades destes materiais quando são submetidos a

variações de temperatura, para temperaturas próximas à temperatura de Curie.

7.4 - EFEITOS NÃO LINEARES NO KDP

7.4.1 - Introdução

As ressonâncias piezoelétricas são produzidas por efeitos lineares em materiais ressoadores piezoelétricos. As ressonâncias piezoelétricas são explicadas pelo modelo do oscilador harmônico amortecido forçado. Alguns materiais piezoelétricos exibem transições de fase ferroelétrica na qual, o material apresenta uma polarização espontânea para uma dada temperatura crítica chamada temperatura de Curie. Para temperaturas próximas da temperatura de Curie, muitas de suas propriedades físicas apresentam uma dependência anômala com $T \approx T_c$. Em particular, os coeficientes piezoelétricos podem exibir um comportamento fortemente não linear com a temperatura. Os efeitos não lineares de geração de harmônicos e dobramentos de período (geração de sub-harmônicos) que um ressoador pode apresentar, são agora explicados pelo modelo do oscilador anarmônico amortecido forçado. Em geral, os efeitos não lineares são menos intensos que os efeitos lineares. Assim, é praticamente impossível observarmos efeitos não lineares para frequências próximas das frequências ressonantes de um dado ressoador. Na prática, os efeitos não lineares são observados nas frequências anti-ressonantes, com a amplitude do campo aplicado relativamente intensa, onde a resposta dos efeitos lineares é praticamente nula. Os efeitos não lineares obtidos

experimentalmente são observados em circuitos ressonantes RLC - série, no qual o capacitor é feito com o material piezoelétrico não linear. Para um dado circuito RLC - série, observamos apenas uma frequência ressonante ω_0 . Se a frequência ω do campo aplicado ao circuito é diferente de ω_0 , a resposta ao estímulo é muito pequena, mas não necessariamente ω é a frequência anti-ressonante do circuito RLC - série em questão. Para estes circuitos, encontramos frequentemente na literatura, trabalhos experimentais sobre dobramento de período observados em materiais ferroelétricos não lineares. Efeitos não lineares de geração de harmônicos e bifurcações de ordem superior a 2, são muitos escassos na literatura devido as dificuldades experimentais inerentes à técnica usada para a observação de efeitos não lineares nestes materiais.

7.4.2 - Considerações Teóricas

a) - Oscilador Harmônico Forçado:

A equação do movimento para um oscilador harmônico simples unidimensional forçado é escrita como (31):

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{F(t)}{m} \quad (7.4)$$

onde ω_0 é a frequência natural de oscilação e $F(t)$ é uma função do tempo.

Como sabemos, a solução da equação linear (7.4) pode ser escrita como a soma

$$x(t) = x_0(t) + x_1(t) \quad (7.5)$$

onde $x_0(t)$ é a solução da equação homogênea (7.4), com $F(t) = 0$, que representa as oscilações livres e $x_1(t)$ é a solução particular com $F(t) \neq 0$.

Considerando o caso em que $F(t)$ é uma função periódica simples do tempo com frequência ω :

$$F(t) = f \cdot \cos(\omega t + \beta) \quad (7.6)$$

A solução particular $x_1(t)$ de (7.4) é escrita como:

$$x_1(t) = b \cdot \cos(\omega t + \beta) \quad (7.7)$$

Substituindo $x_1(t)$ na equação (7.4) encontramos:

$$b = \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (7.8)$$

A solução geral da equação (7.4) vem escrita como:

$$x(t) = a \cdot \cos(\omega_0 t + \alpha) + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos(\omega t + \beta) \quad (7.9)$$

as constantes a e α são determinadas pelas condições iniciais.

A equação (7.9) não se aplica na ressonância onde $\omega = \omega_0$.

Na ressonância a equação (7.9) vem escrita como:

$$x(t) = a \cdot \cos(\omega_0 t + \alpha) + \frac{f}{2m\omega} \cdot t \cdot \sin(\omega t + \beta) \quad (7.10)$$

depois de levantarmos a indeterminação (31).

Colcando $\omega = n\omega_0$, $n \neq 1$ na equação (7.9), obtemos:

$$x(t) = a \cdot \cos(\omega_0 t + \alpha) + \frac{f}{m\omega_0^2(1 - n^2)} \cdot \cos(n\omega_0 t + \beta) \quad (7.11)$$

onde n é número positivo.

Se n é inteiro, então a equação (7.11) fornece uma onda composta da onda com frequência ω_0 mais uma onda com frequência ($n\omega_0$). A onda resultante é vista como um aparecimento de um harmônico de ordem n de ω_0 .

Se n é o inverso de um número inteiro, então a equação (7.11) fornece uma onda composta da onda com frequência ω_0 mais uma onda com frequência $\frac{\omega_0}{n}$. A onda resultante é vista como o aparecimento de um sub-harmônico de ordem $\frac{1}{n}$ de ω_0 . A figura 7.8 ilustra teoricamente o movimento $x(t)$ da equação (7.11) onde consideramos superposições de ondas. A figura 7.8(a) mostra a solução de um oscilador harmônico livre. As figura 7.8(b) e 7.8(c) mostram as soluções de $x(t)$ na equação (7.11) para $n = 2$ (harmônico) e $n = \frac{1}{2}$ (sub-harmônico), respectivamente.

Escrevendo a frequência ω da força externa $F(t)$ na equação (7.6) como $\omega = \omega_0 + \varepsilon$ com $\varepsilon \ll \omega_0$, a solução geral da equação (7.4) vem escrita como:

$$x(t) = \left[a + be^{i\epsilon t} \right] e^{i\omega t} \quad (7.12)$$

com $|a - b| \leq |a + be^{i\epsilon t}| \leq a + b \quad (7.13)$

onde podemos observar o fenômeno de batimento.

b) - Oscilador Anarmônico:

A equação do movimento de um oscilador anarmônico unidimensional de terceira ordem é dada por (31):

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -\alpha x^2 - \beta x^3 \quad (7.14)$$

A solução da equação (7.14) pode ser encontrado pelo método de aproximações sucessivas (31), assim:

$$x(t) = x_1 + x_2(t) + x_3(t) \quad (7.15)$$

onde $x_1(t) = a \cdot \cos(\omega t)$

$$x_2(t) = -\frac{\alpha a^2}{2\omega_0^2} + \frac{\alpha a^2}{2\omega_0^2} \cdot \cos(2\omega t) \quad (7.16)$$

$$x_3(t) = \frac{a^3}{16\omega_0^2} \cdot \left(\frac{\alpha^2}{3\omega_0^2} - \frac{\beta}{2} \right) \cdot \cos(3\omega t)$$

Como podemos observar, a solução $x(t)$ da equação (7.14) exibe harmônicos de 2ª ordem e 3ª ordem. Este é um fenômeno estritamente não linear.

O oscilador anarmônico amortecido forçado unidimensional pode ser escrito (31), como:

$$\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{f}{m} \cdot \cos(\omega t) - \alpha x^2 - \beta x^3 \quad (7.17)$$

Esta expressão corresponde precisamente a um oscilador Duffing e é usada para explicar efeitos não lineares harmônicos e sub-harmônicos em muitos trabalhos encontrados na literatura especializada, como os citados na introdução deste capítulo.

7.4.3 - Efeitos não lineares de Geração de Harmônicos:

Como visto no ítem anterior, para um dado oscilador, podemos encontrar efeitos lineares que podem ser confundidos com efeitos não lineares. Como dito na introdução deste capítulo: "em processos de medidas de uma propriedade específica, o primeiro problema consiste em separar a contribuição linear da contribuição não linear".

Usando a técnica descrita no capítulo II deste trabalho, podemos observar facilmente efeitos não lineares tais como, geração de harmônicos, dobramento de períodos de ordem superior a dois e caos em cristais de KDP, quando aplicamos campos elétricos com amplitude máxima da ordem de 147V/cm.

O método para a observação destes efeitos consiste em

identificarmos, a priori, todas as frequências ressonantes e frequências anti-ressonantes do material usado, através da curva de frequências piezoelétricas ressonantes no intervalo de frequência desejado, em uma dada temperatura mantida fixa. A frequência do campo elétrico aplicado deve coincidir com uma dada frequência anti-ressonante identificada anteriormente na curva de ressonâncias piezoelétricas. Agindo desta maneira, efeitos não lineares são facilmente observados no osciloscópio (figura 2.7) no qual, medimos a resposta ao estímulo aplicado no material estudado.

A figura 7.9 mostra a curva de ressonâncias piezoelétricas, no intervalo de frequência de 40KHz a 600KHz na temperatura de 89K mantida constante. O cristal de KDP tinha a forma de uma placa com dimensões $7,80 \times 3,99 \times 0,68 \text{mm}^3$ com a menor dimensão coincidindo com a direção cristalográfica [001], onde o campo elétrico foi aplicado (veja figura 2.7). Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são guias para os olhos. A figura 7.9 mostra que existe um grande número de frequências ressonantes onde cada frequência ressonante pode representar um oscilador. A placa cristalina de KDP pode ser interpretada como um conjunto de osciladores Duffing acoplados. Os efeitos lineares de dobramento de frequência (período) podem aparecer quando a frequência ressonante (ν_0) de um dado oscilador coincide com um sub-múltiplo (múltiplo) da frequência do campo aplicado, respectivamente, [Veja equações (7.4) e (7.17)]. Este oscilador deve apresentar um amortecimento muito pequeno e os

termos não lineares devem ser desprezíveis na equação (7.17). Os vales (figura 7.8) ao lado de cada frequência ressonante, representam as frequências anti-ressonantes do sistema. Os fenômenos de dobramento de frequência (período), são observados facilmente quando a frequência do campo elétrico aplicado coincide com algumas destas frequências anti-ressonantes na curva da figura 7.9.

A figura 7.10 mostra fotografias com os harmônicos observados em nossos experimentos, para várias frequências do campo aplicado em várias temperaturas mantidas fixas. Em todas, as fotos, com exceção das figura 7.10(a) e 7.10(c), o cristal usado foi a placa cristalina com a qual foi levantada a curva de frequências ressonantes da figura 7.9. A amplitude do campo elétrico aplicado na direção [001] foi de 147V/cm para as figuras 7.10(b), 7.10(d) e 7.10(e). Na figura 7.10(f), a amplitude do campo elétrico foi de 1756V/cm. Nas figuras 7.10(a) e 7.10(c) o cristal tinha dimensões $5,73 \times 4,10 \times 0,84 \text{mm}^3$ e a amplitude do campo elétrico foi de 119V/cm. Como podemos observar nestas figuras, a geração de harmônicos pode ser obtida para diferentes valores do campo aplicado, temperatura, frequência do campo aplicado e para cristais com dimensões diferentes.

As figuras (7.11) a (7.13) apresentam, respectivamente, fotos de geração de 3º, 5º e 7º harmônicos para diferentes temperaturas, frequências e amplitude do campo aplicado em diferentes amostras. Como podemos observar em cada figura, os

harmônicos exibem padrões diferentes dependendo fortemente da frequência e amplitude do campo aplicado.

As figuras (7.14) a (7.17) mostram respectivamente, a geração de 2º, 3º, 4º e 5º harmônicos em função do campo aplicado. Podemos notar nestas figuras, que as intensidades dos harmônicos aumentam com o aumento da amplitude do campo elétrico aplicado, nas várias frequências do campo aplicado e temperaturas mantidas fixas, em amostras diferentes.

A figura 7.18 mostra duas curvas de 3º harmônicos (figuras 7.15(b) e figura 7.15(c)) com suas respectivas transformadas de Fourier (FFT). O cristal usado foi o mesmo no qual foi obtido a curva de ressonâncias piezoelétricas da figura 7.9. A amplitude do campo elétrico aplicado foi 147V/cm. A figura 7.18(a) mostra um 3º harmônico observado na temperatura de 105,4K com frequência do campo aplicado de 47KHz, que coincide com uma anti-ressonância mostrada na figura 7.9. A FFT da figura 7.18(a) mostra que a potência média transferida para o 3º harmônico é maior do que a potência média transferida para o 1º harmônico. A frequência do 3º harmônico é 141KHz e coincide com uma das frequências ressonantes do cristal como mostrada na figura 7.9. Observando a teoria apresentada no item anterior, podemos concluir que fortes efeitos lineares aparecem, juntamente com os efeitos não lineares, neste fenômeno. A figura 7.18(b) mostra um 3º harmônico observado na temperatura de 118K com frequência do campo aplicado de 120KHz, que está próxima de uma frequência ressonante do cristal mostrada na figura 7.9. A FFT da figura

7.18(b) mostra agora que a potência média transferida para os osciladores é maior para o 1º harmônico. A frequência deste 3º harmônico é de 360KHz e está muito próxima de uma frequência anti-ressonante do cristal, como mostrado na figura 7.9. Assim, os efeitos lineares na geração do 3º harmônico são mais fracos que os efeitos não lineares. Desta maneira, podemos separar os fenômenos que apresentam efeitos não lineares puros dos fenômenos não lineares mixtos, nos quais os efeitos lineares participam fortemente em nossas experiências.

A figura 7.19 mostra o 2º harmônico da figura 7.14(e) juntamente com sua FFT. Como podemos observar o 1º harmônico é mais intenso do que o 2º harmônico. A frequência do campo elétrico aplicado é 59KHz enquanto que a frequência do 2º harmônico é de 118KHz. Observando a curva de ressonâncias piezoelétricas da figura 7.9, vemos que a frequência do campo aplicado está próxima de uma frequência ressonante do cristal e a frequência de 118KHz se encontra em uma região anti-ressonante. Assim, concluímos que o 2º harmônico é gerado por efeitos não lineares de acordo com a teoria apresentada no item anterior.

A figura 7.20 mostra a curva ressonante do 5º harmônico da figura 7.12(b) juntamente com sua FFT. Observamos que a FFT desta curva é composta de 1º, 3º e 5º harmônicos. As intensidades dos 1º e 3º harmônicos são praticamente iguais enquanto que a intensidade do 5º harmônico é da ordem do dobro do 1º e 3º harmônicos. A frequência do campo aplicado é de

26,5KHz. As frequências do 3º e 5º harmônicos são 79,5Kz e 132,5KHz, respectivamente. Da curva de ressonâncias piezoelétricas da figura 7.9, observamos que a frequência do 3º harmônico se encontra em uma região anti-ressonante e a frequência do 5º harmônico coincide com a frequência ressonante do ressoador cristalino. Então, o 3º harmônico é devido a efeitos puramente não lineares enquanto que, existe uma forte participação de efeitos lineares no 5º harmônico da figura 7.20. Devido aos fortes efeitos lineares, observamos uma maior transferência de potência para o 5º harmônico.

7.4.4 - Efeitos não lineares de Geração de Sub-harmônicos.

Usando o mesmo procedimento descrito na seção anterior, podemos observar facilmente sub-harmônicos e figuras que não apresentam período definido (caos?) no KDP. Esses efeitos não lineares são observados para diferentes temperaturas, frequências e amplitudes do campo elétrico aplicado, independentes das dimensões da amostra.

Nosso objetivo, nesta seção, é apresentar e discutir qualitativamente os diversos tipos de sub-harmônicos observados em condições diferentes.

Em todas as figuras desta seção, as curvas do campo elétrico aplicado aparecem na parte de baixo na tela do osciloscópio.

A figura 7.21 mostra fotografias apresentando sub-harmônicos desde o período 2 ao período 5 relativos à frequência do campo elétrico aplicado. Podemos observar facilmente nestas

fotografias, que aparecem na tela do osciloscópio, um mínimo de dois períodos completos de um dado sub-harmônico, como mostrado na figura 7.21(d). A tabela 7.1 apresenta as condições que estes sub-harmônicos foram obtidos. Nesta tabela, mostramos que podemos observar sub-harmônicos em várias condições diferentes de frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, temperatura e dimensões da amostra.

Tabela 7.1 - Condições requeridas para a observação dos sub-harmônicos apresentados na figura 7.21. ν_0 , E_0 , D e T representam frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, dimensões da amostra e temperatura, respectivamente.

Sub-harmônicos	ν_0 (KHz)	E_0 (V/cm)	D(mm ³)	T(K)
(a) 2T	373,3	147,0	7,80×3,99×0,68	94,0
(b) 3T	82,3	455,0	5,26×4,12×0,22	112,0
(c) 4T	400,0	455,0	5,26×4,12×0,22	130,0
(d) 5T	264,1	455,0	5,26×4,12×0,22	120,0

É interessante notar que o sub-harmônico 4T (figura 7.21(c)) foi obtido na temperatura de 130K, que está acima da temperatura de transição ferroelétrica ($T_c = 122K$) do KDP. Assim, mostramos que podemos encontrar efeitos não lineares de sub-harmônicos tanto na fase ferroelétrica como na paraelétrica do KDP. A figura 7.22 mostra as FFT (Fast Fourier Transform) relativas aos sub-harmônicos da figura 7.21. As FFT foram feitas por computador usando pontos tirados diretamente das fotografias apresentadas na figura 7.21. Todas as FFT foram obtidas por este

método e a linha vertical próxima do zero em cada figura é produzida pelo computador. Observamos várias imperfeições nas formas de linhas nas FFT inerentes aos erros cometidos na aquisição dos pontos. Estas imperfeições não invalidam nossos resultados experimentais. A figura 7.22(a) mostra o espectro de potência do sub-harmônico 2T, onde observamos claramente dois picos com frequências ν_0 e $\nu_0/2$. A figura 7.22(b) mostra o espectro de potência 3T. Infelizmente não observamos o pico $\nu_0/3$ por ser muito fraco e estar muito próximo da linha vertical centrada no zero. Uma amplitude do campo elétrico aplicado, E_0 , maior do 455V/cm poderia produzir uma maior intensidade do pico de frequência $\nu_0/3$. Infelizmente, este era o máximo valor da amplitude do campo fornecida por nossos equipamentos nestas condições. Podemos observar facilmente nesta figura, picos com frequências ν_0 e picos que são múltiplos (harmônicos) de $\nu_0/3$: um ombro em $2\nu_0/3$, e picos em $5\nu_0/3$, $8\nu_0/3$ e $3\nu_0$. Os picos em $8\nu_0/3$ e $3\nu_0$ aparecem muito fracos e largos podendo ser erros na aquisição dos dados. A figura 7.22(c) mostra picos em $\nu_0/4$, $3\nu_0/4$, ν_0 , $5\nu_0/4$ e $6\nu_0/4$. A figura 7.22(d) mostra picos com frequências ν_0 , $\nu_0/5$ e os harmônicos de $\nu_0/5$ centrados em $3\nu_0/5$, $7\nu_0/5$, $2\nu_0$ e $16\nu_0/5$. Os harmônicos $3\nu_0/5$ e $2\nu_0$ aparecem com intensidade razoável enquanto que os harmônicos $7\nu_0/5$ e $16\nu_0/5$ são fracos.

A figura 7.23 mostra dois dobramentos de períodos típicos que aparecem juntamente com harmônicos. A amplitude do campo elétrico foi de 147V/cm nestas medidas. A figura 7.23(a) foi

obtida na temperatura de 86K e frequência do campo elétrico aplicado, $\nu_0 = 84\text{KHz}$ enquanto que, a figura 7.23(c) foi obtida na temperatura de 83K com $\nu_0 = 56\text{KHz}$ para o cristal de KDP com dimensões de $7,80 \times 3,99 \times 0,68\text{mm}^3$. A figura 7.23(a) mostra um dobramento de período juntamente com um harmônico de ordem 3. A FFT desta figura é apresentada na figura 7.23(b). Como podemos observar, a FFT mostra picos na frequência fundamental ν_0 e $\nu_0/2$ (período 2) juntamente com harmônicos centrados em $3\nu_0/2$, $5\nu_0/2$ e $3\nu_0$. A figura 7.23(c) mostra um período 2 juntamente com um harmônico de ordem 6, enquanto sua FFT é apresentada na figura 7.23(d). A FFT mostra picos com frequências em $\nu_0/2$, ν_0 , $3\nu_0/2$, $2\nu_0$, $4\nu_0$, um pico intenso centrado em $\nu_1 = 182\text{K}$ e um fraco centrado em $\nu_2 = 294\text{KHz}$. ν_1 e ν_2 não são múltiplos de ν_0 .

A figura 7.24 mostra vários períodos 2 fotografados em condições diferentes. A tabela 7.2 apresenta as condições em que estes sub-harmônicos foram obtidos. A figura 7.25 mostra vários períodos 3 fotografados em condições diferentes. A tabela 7.3 apresenta as condições em que estes sub-harmônicos foram obtidos.

Como podemos observar, as figuras 7.25(c) e 7.25(d) e tabela 3 foram obtidas nas mesmas condições com exceção da diferença de apenas 2K na temperatura. A figura 7.25(c) mostra um período 3 juntamente com um harmônico enquanto que a figura 7.25(d) apresenta um período 3 puro.

Tabela 7.2 - Condições requeridas para a observação dos sub-harmônicos de período 2 apresentados na figura 7.24 ν_0 , E_0 , D e T representam frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, dimensões da amostra e temperatura respectivamente.

2T	ν_0 (KHz)	E_0 (V/cm)	D(mm ³)	T(K)
(a)	371,40	147,0	7,80×3,99×0,68	94,0
(b)	82,35	455,0	5,26×4,12×0,22	117,0
(c)	260,00	455,0	5,26×4,12×0,22	117,0
(d)	325,00	455,0	5,26×4,12×0,22	118,0
(e)	819,60	455,0	5,26×4,12×0,22	119,6

Tabela 7.3 - Condições requeridas para a observação dos sub-harmônicos de período 3 apresentados na figura 7.25 ν_0 , E_0 , D e T representam frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, dimensões da amostra e temperatura respectivamente.

3T	ν_0 (KHz)	E_0 (V/cm)	D(mm ³)	T(K)
(a)	560,40	147,0	7,80×3,99×0,68	87,3
(b)	200,00	147,0	7,80×3,99×0,68	130,0
(c)	72,20	455,0	5,26×4,12×0,22	115,0
(d)	72,20	455,0	5,26×4,12×0,22	117,0

A figura 7.26 apresenta um período 8 em relação a frequência do campo elétrico aplicado de $\nu_0 = 475$ KHz, com $E_0 = 103$ V/cm e $T = 90,44$ K. Infelizmente, não fizemos a FFT desta curva por ela apresentar somente um período na tela do osciloscópio.

A figura 7.27 mostra sub-harmônicos de alta ordem. As condições em que foram obtidas estão especificadas na tabela 7.4. Observamos nas figuras 7.27(a) e 7.27(e), respectivamente, curvas com período 10, período 11, período 12, período 13 e

período 14. Todos estes sub-harmônicos apresentam apenas um período na tela do osciloscópio, não sendo possível fazer suas respectivas FFT. A figura 7.27(f) apresenta-se na tela do osciloscópio sem período. Caos? Infelizmente não dispomos de analisador de espectro (spectrum analyse) para decidir definitivamente o carácter destas curvas.

Tabela 7.4 - Condições requeridas para a observação dos sub-harmônicos apresentados na figura 7.27. ν_0 , E_0 , D e T representam frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, dimensões da amostra e temperatura, respectivamente.

Sub-harmônicos	ν_0 (KHz)	E_0 (V/cm)	D(mm ³)	T(K)
(a) 10T	520,0	107,0	7,80×3,99×0,68	101,5
(b) 11T	116,7	455,0	5,26×4,12×0,22	118,0
(c) 12T	650,0	117,7	7,80×3,99×0,68	94,0
(d) 13T	475,0	104,5	7,80×3,99×0,68	90,0
(e) 14T	108,3	455,0	5,26×4,12×0,22	119,9
(f) sem período	475,0	118,0	7,80×3,99×0,68	90,0

A figura 7.28 mostra curvas que se apresentam sem período na tela do osciloscópio. As condições em que foram obtidas encontram-se na tabela 7.5. Como pode ser visto na figura 7.28 e na tabela 7.5, observamos curvas sem período definido, tanto na fase ferroelétrica como na fase paraelétrica do KDP.

Tabela 7.5 - Condições requeridas para a observação das curvas sem período apresentadas na figura 7.28. ν_0 , E_0 , D e T representam frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, dimensões da amostra e temperatura, respectivamente.

Sem período	ν_0 (KHz)	E_0 (V/cm)	D (mm ³)	T (K)
(a)	475,0	118,0	7,80×3,99×0,68	90,0
(b)	100,0	455,0	5,26×4,12×0,22	119,8
(c)	180,5	147,0	7,80×3,99×0,68	125,0

A figura 7.29 mostra a evolução da voltagem de saída do nosso sistema em função do campo elétrico aplicado. A temperatura e a frequência do campo elétrico aplicado foram mantidas fixas em 90K e 475KHz. A placa cristalina usada tinha dimensões 7,80×3,99×0,68mm³. A figura 7.29(a) mostra um período 1 para $E_0 = 74$ V/cm. A figura 7.29(b) apresenta período 8 (o mesmo da figura 7.26) para $E_0 = 103$ V/cm. A figura 7.29(c) mostra um período 13 (o mesmo da figura 7.27(d)) para $E_0 = 104,5$ V/cm. Finalmente, a figura 7.29(d) mostra uma curva sem período para $E_0 = 118$ V/cm, como já apresentada nas figuras 7.27(f) e 7.28(a). Esta dependência da resposta do sistema com a amplitude do campo aplicado poderia indicar que o KDP exhibe uma rota para o caos. Estas medidas serão refeitas com maior precisão quando montarmos o equipamento adequado para a aquisição dos dados.

7.5 - MODELO MICROSCÓPICO

Finalmente, a figura 7.30 apresenta a resposta do nosso sistema em função da temperatura, para temperaturas próximas da temperatura de transição ferroelétrica do KDP. A amplitude do campo elétrico foi 455V/cm aplicado na amostra com dimensões $5,26 \times 4,12 \times 0,22 \text{mm}^3$. Na tabela 7.6 estão representadas as temperaturas e freqüências do campo elétrico aplicado relativamente a figura 7.30.

Variamos a freqüência no sentido de sempre encontrarmos um efeito não linear em cada temperatura. Isto foi feito porque as curvas de ressonâncias piezoelétricas modificam-se quando a temperatura da amostra varia (veja seção 7.2 deste capítulo).

Como podemos observar, nas figura 7.30 e tabela 7.6, os efeitos não lineares são mais fáceis de serem observados nas temperaturas que ficam nos extremos do intervalo de temperatura estudado, período 5 na temperatura de 120K e período 4 na temperatura de 130K.

Tabela 7.6 - Condições requeridas para a observação de efeitos não lineares na figura 7.30. T e ν_0 são temperatura e freqüência do campo elétrico aplidado, respectivamente.

Resposta do sistema	T(K)	ν_0 (KHz)
(a) 5T	120,0	700,0
(b) sem período	120,9	118,2
(c) 1T	121,6	118,2
(d) 1T	121,7	118,2
(e) 1T + 2H	123,1	118,2
(F) 4T	130,0	400,0

Os efeitos não lineares diminuem drasticamente a medida que aproximamos o sistema da temperatura de transição ferroelétrica do KDP em 122K. Surpreendentemente, o sistema apresenta um período 1 na temperatura de 121,6K. Esta é a nossa temperatura de transição determinada pelo termopar, que poderia não estar aferido corretamente. Nesta temperatura, variamos a frequência e a amplitude do campo elétrico aplicado em todo o intervalo de frequência (2Hz a 2MHz) e voltagem do oscilador (0 a 10V) permitido no nosso equipamento. Em nenhuma situação encontramos efeitos não lineares de harmônicos ou sub-harmônicos. Em contraste, observamos facilmente efeitos lineares de ressonâncias piezoelétricas com voltagens de saídas tão intensas quanto a voltagem de entrada do sistema para temperaturas próximas de $T_c = 122K$ (veja figura 2.10 do capítulo II e figura 7.1 deste capítulo).

Para o cristal da figura 7.9 (curvas de ressonâncias piezoelétricas obtidas em 89K) observamos um efeito altamente não usual quando sintonizamos o sistema na frequência de 141KHz e variamos sua temperatura através da transição ferroelétrica. O efeito de ressonância na temperatura de 121,6K pode ser descrito pelo oscilador amortecido forçado. O que não é bem entendido, é que para esta temperatura a voltagem de saída do sistema se estabiliza em 14V enquanto a voltagem de entrada do sistema fornecida pelo oscilador, varia de 10V e estabiliza-se em 6V.

Afortunadamente, sabemos que o KDP exhibe um modo transversal acústico "soft" cuja frequência vai a zero na temperatura de transição $T_c = 122K$ (24). É razoável pensarmos em um modelo microscópico simples, no qual exista um acoplamento entre este modo acústico "soft" e os modos ressonantes piezoelétricos. Observamos uma evidência deste acoplamento nas figuras 7.2 e 7.3, onde mostramos que as variações das frequências ressonantes exibem um comportamento "soft" como apresentado na equação (7.1). Este comportamento já foi previsto e observado anteriormente por Mason (1). Levando em consideração este acoplamento, podemos escrever empiricamente, a equação do movimento para um dado modo ressonante como;

$$\ddot{Z} + \gamma\dot{Z} + \omega_0^2 Z = A \sin(\omega t) - B u Z - C Z^2 - f(u) Z^3 - g(u) Z^4 \quad (7.18)$$

onde Z é amplitude do modo ressonante;
 u é amplitude do modo acústico;
 γ é o amortecimento do sistema;
 ω_0 é a frequência natural de vibração do modo ressonante;
 A e ω são respectivamente, amplitude e frequência do estímulo do sistema;
 B é uma constante;
 $f(u)$ e $g(u)$ são funções da amplitude do modo acústico.

A equação (7.18) é semelhante à equação do oscilador Duffing (equação (7.17)). Efeitos não lineares podem ser facilmente explicados pela equação (7.18) para temperaturas diferentes da temperatura de transição do KDP.

Na temperatura de transição, a equação (7.18) reduz-se para:

$$\ddot{Z} + \gamma \dot{Z} + \omega_0^2 Z = A \sin(\omega t) - CZ^2 \quad (7.19)$$

Se considerarmos γ e $C \ll 1$ em $T = T_c$, a equação (7.19) é praticamente a equação (7.4) para o oscilador harmônico simples forçado. Assim, podemos explicar, teoricamente, os efeitos lineares e não lineares que observamos experimentalmente, como discutidos nas seções 7.2 e 7.4 deste capítulo.

7.6 - CONCLUSÃO

Usando o método descrito no capítulo II deste trabalho, mostramos que podemos observar facilmente efeitos lineares e não lineares no KDP.

Os efeitos lineares foram discutidos anteriormente na seção 7.2 deste capítulo.

Nos efeitos de geração de harmônicos, separamos a parte linear da parte não linear que aparece nestes processos. Observamos harmônicos de 2ª ordem a 3ª ordem em diferentes condições experimentais.

Nos efeitos de geração de sub-harmônicos observamos dobramentos de períodos 2 a 5 juntamente com suas FFT. Curvas de períodos de ordem mais alta foram observadas, mas não foi possível fazermos suas FFT por elas apresentarem apenas um período na tela do osciloscópio.

Curvas sem períodos (caos?) foram observadas em diferentes condições experimentais.

Observamos também, fortes efeitos lineares de ressonâncias piezoelétricas para temperaturas próximas da temperatura de transição do KDP.

Finalmente, descrevemos um modelo fenomenológico microscópico simples, empírico, à luz de modos ressonantes piezoelétricos acoplados com o modo acústico transversal "soft" do KDP. Baseado neste modelo, explicamos todos os efeitos lineares e não lineares que observamos experimentalmente no KDP.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO VII

- 01 - W.P.Mason, Piezoelectric crystal and their application to ultrasonics (Von Nstrand, Princeton 1950).
W.P.Mason, Phys.Rev. 69, 173 (1946).
- 02 - L.D.Landau and E.M.Lifhitz, Electrodynamics of constinuous media (Pergamon, New Uork, 1960).
- 03 - E. Swaguchi and L.E.Cross, Appl.Phys.Lett. 18, 1 (1971)
- 04 - D.J.Jefferies, Phys.Lett. 90A, 316 (1982).
- 05 - F.Hoff and B.Sadmik,
- 06 - M.Hidaka, A.Noda, S.Yasmashita, K.Imanga, K.Maki and T.Ohumura, Phase Transition 28, 107 (1990).
- 07 - B.V.Sobolev, B.G.Bochkov, V.S.Bondorenko and V.E.Zuev, Zarubehnaya Elektronika, 6 (1977).
- 08 - A.K.Gouguly and K.A.Davis, J.Appl.Phys. 51, 920 (1980).
- 09 - N.P.Zagrai, L.K.Zarembo, N.R,Ivanov, O.Yu. Serdobolskaya and L.a.Shuvolov, Kristallografiya, 25, 787 (1980).
- 10 - G.Sorge, H.Beige and C.Scheding, Ferroelectrics, 41, 51 (1982).
- 11 - A.M.Sysoev, M.P.Zaitseva, Yu.I.Kokorin and K.S. Aleksandrov, Ferroelectrics, 71, 247 (1987).
- 12 - A.H.Nayfeh and D.T.Mook, Nonlinear Oscillations, Willey Interscienc Publication, New York (1979).
- 13 - Y.Veda, J.Stat.Phys. 20, 181 (1979).
- 14 - R.Seydel, Physica D17, 308 (1985).
- 15 - S.Martin, H.Leber and W.Martienssen, Phys.Rev.Letter. 53 303 (1984).

- 16 - T.Klinker, W.Meyer-Ilse and W.Louterborn, Phys.Letter. 101A, 371 (1984).
- 17 - V.Parlita and W.Laoyterborn, Z.Naturforsch 1A, 605 (1986)
- 18 - P.B.Koch, R.W.Leven, B.Pompe and C.Wilke, Phys.Lett A96, 219 (1983).
- 19 - M.J.Feigenbaum, J.Stat.Phys. 19, 25 (1978).
- 20 - A.Klöpffer, H.J.Rother, J.Albers and K.H.Ehse, Ferroelectrics Lett., 44, 115 (1982).
- 21 - H.Beige, M.Diestelhorst, R.Forster and T.Krietsch, Phase Transition, 37, 213 (1992).
- 22 - M.Hidaka, T.Nakayama, J.F.Scott and J.S.Storey, Physica 133B, 1 (1985).
- 23 - K.Kobayashi, J.Phys.Soc.Jpn., 24, 3, 497 (1986).
- 24 - E.M.Brody and H.Z.Cummings, Phys.Rev.Lett, 21, 1263 (1968).
- 25 - F.E.A.Melo, K.C.Serra, R.C.Souza, S.G.C.Moreira, J.Mendes Filho and J.E.Moreira, Brazilian J.Phys, 22, 95 (1992).
- 26 - V.V.Gladkii, I.S.Zheludev and E.V.Sidnenko, Bull.Aca.Sci. USSR, Phys.Ser. 33, 276 (1969).
- 27 - J.F.Nye, Physical Properties of Crystals (Oxford Science Publications - Oxford, 1985).
- 28 - E.Ftuzzo and W.J.Merz, Ferroelectricity - Selected Topics in Solid State Physics Vol.VII (Nort-Holland Publishing Company, 1967)
- 29 - S.Mitani, S.Fukui, I.Sibuya, Y.Shiozaki, K.Toyoda and R.Pepinky, Ferroelectrics 8, 477 (1974).

W.Taylor D.J.Lockwood an H.J.Labbé, J.Physc.C: Solid State
Phys., 17, 3685 (1984).

- 30 - A.A.Volkov, G.V.Kozlov, E.B.Kryukova and A.A.Sobyamin,
Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 28, 797 (1986) [Sov.Phys.
Solid State 28, 444 (1986)]. Veja também
G.V.Kozlov, E.B.Kryukova, S.P.Lebedev and A.A.Sobyamin,
Sov.Phys.JETP 67 (8), 1689 (1988)

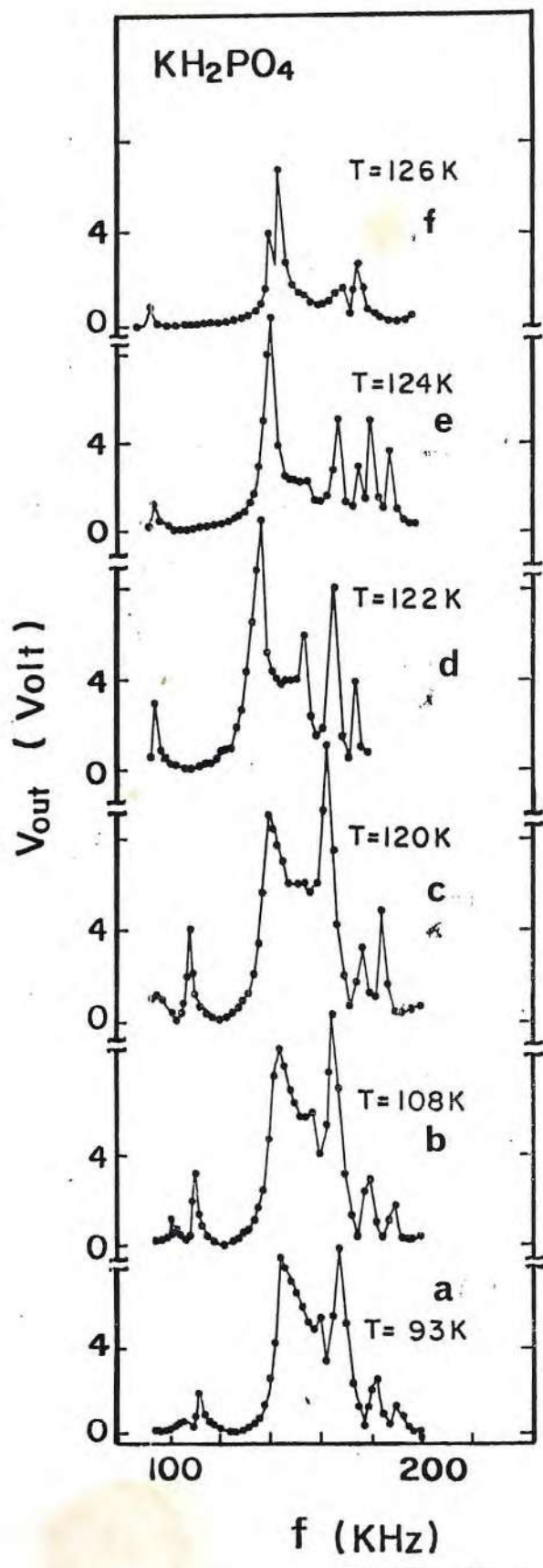


Figura 7.1 - Curvas de ressonâncias piezoelétricas do KDP em função da temperatura.

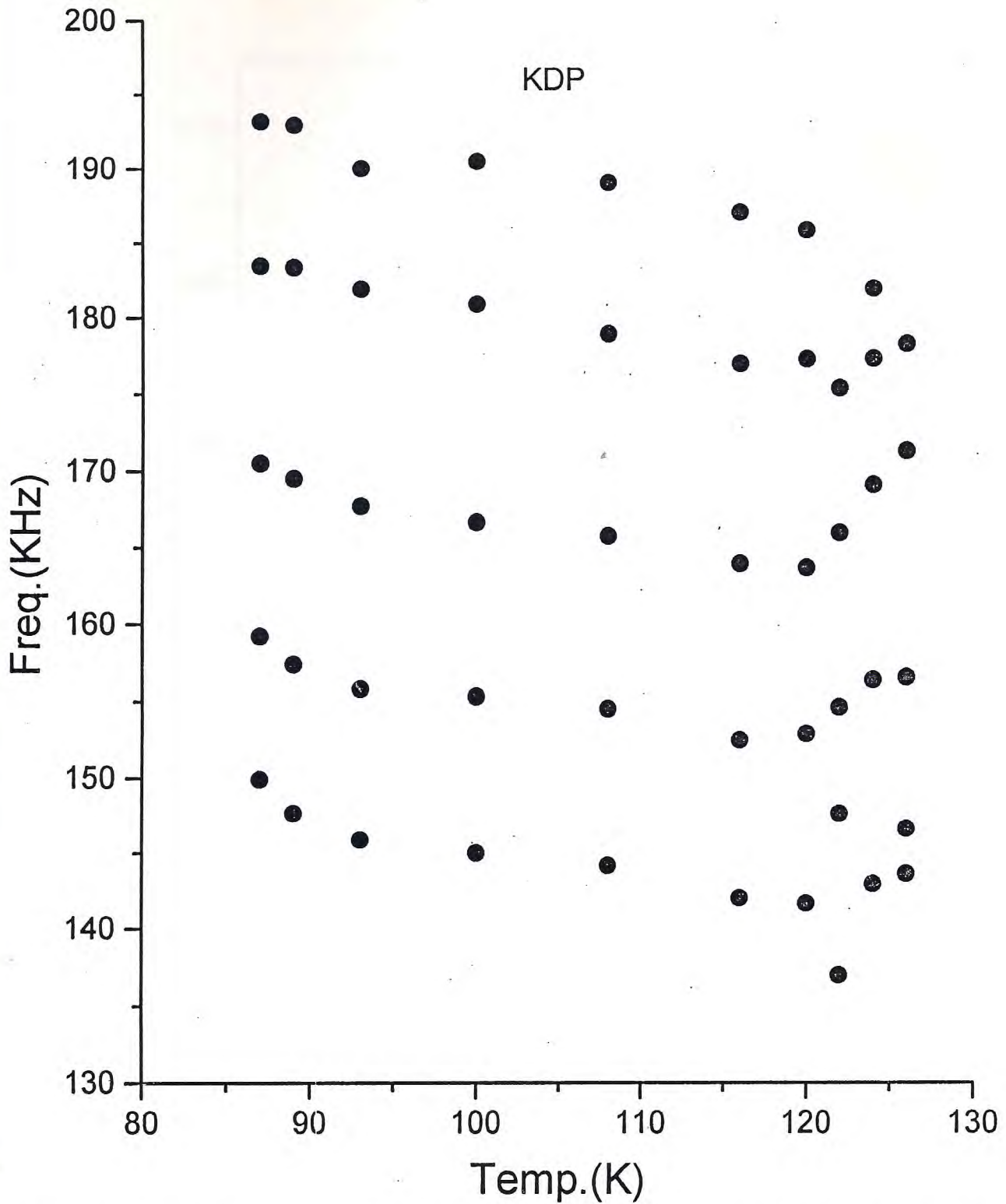


Figura 7.2 - Dependência das frequências ressonantes piezoelétrica do KP com a temperatura, obtidas da figura 7.1. Os pontos são dados experimentais e as linhas sólidas são guias para os nossos olhos.

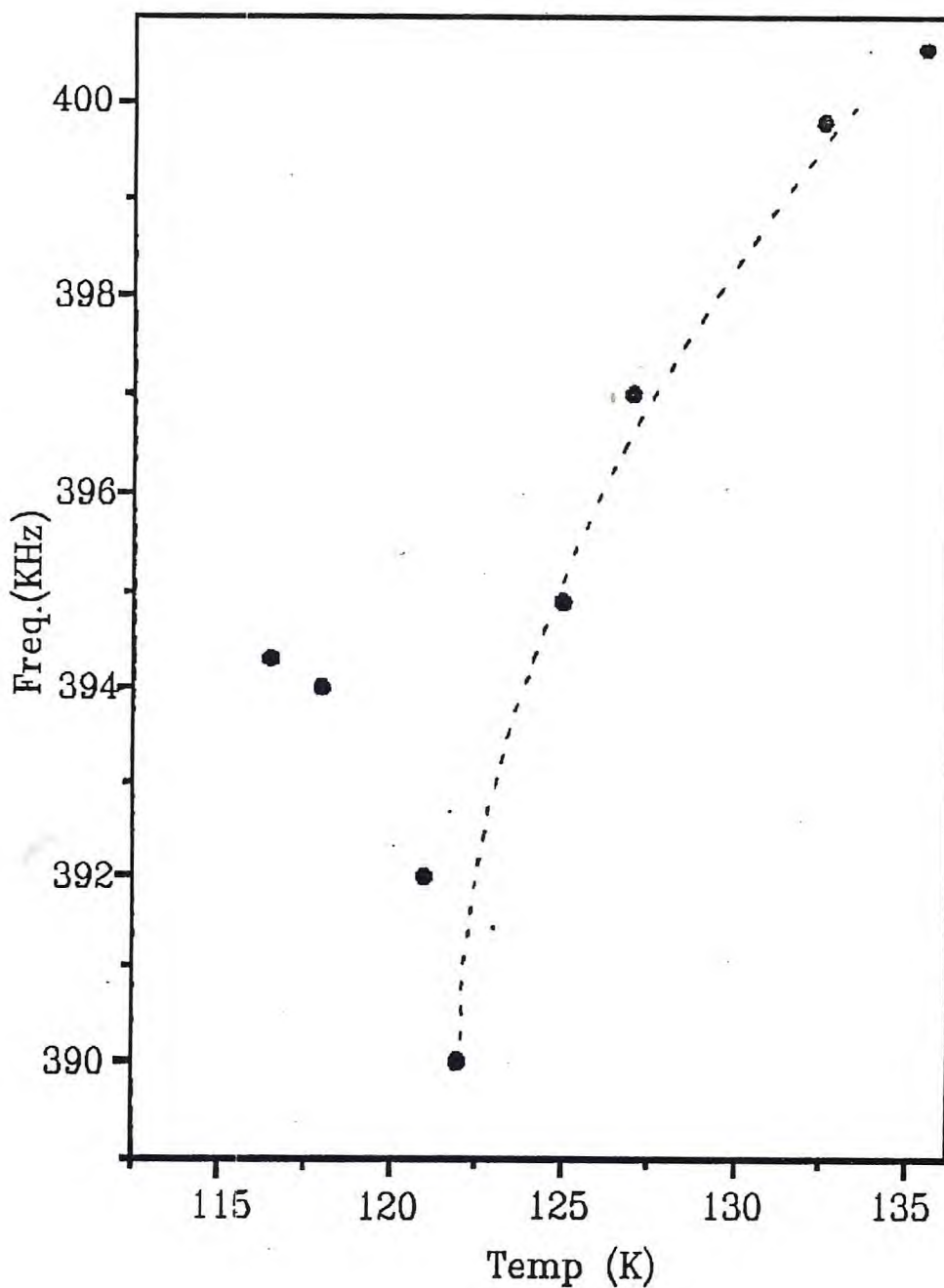


Figura 7.3 - Dependência das frequências ressonantes piezoelétrica (390KHz) do KP com a temperatura. Os pontos são dados experimentais e as linhas pontilhadas é o ajuste teórico discutido no texto.

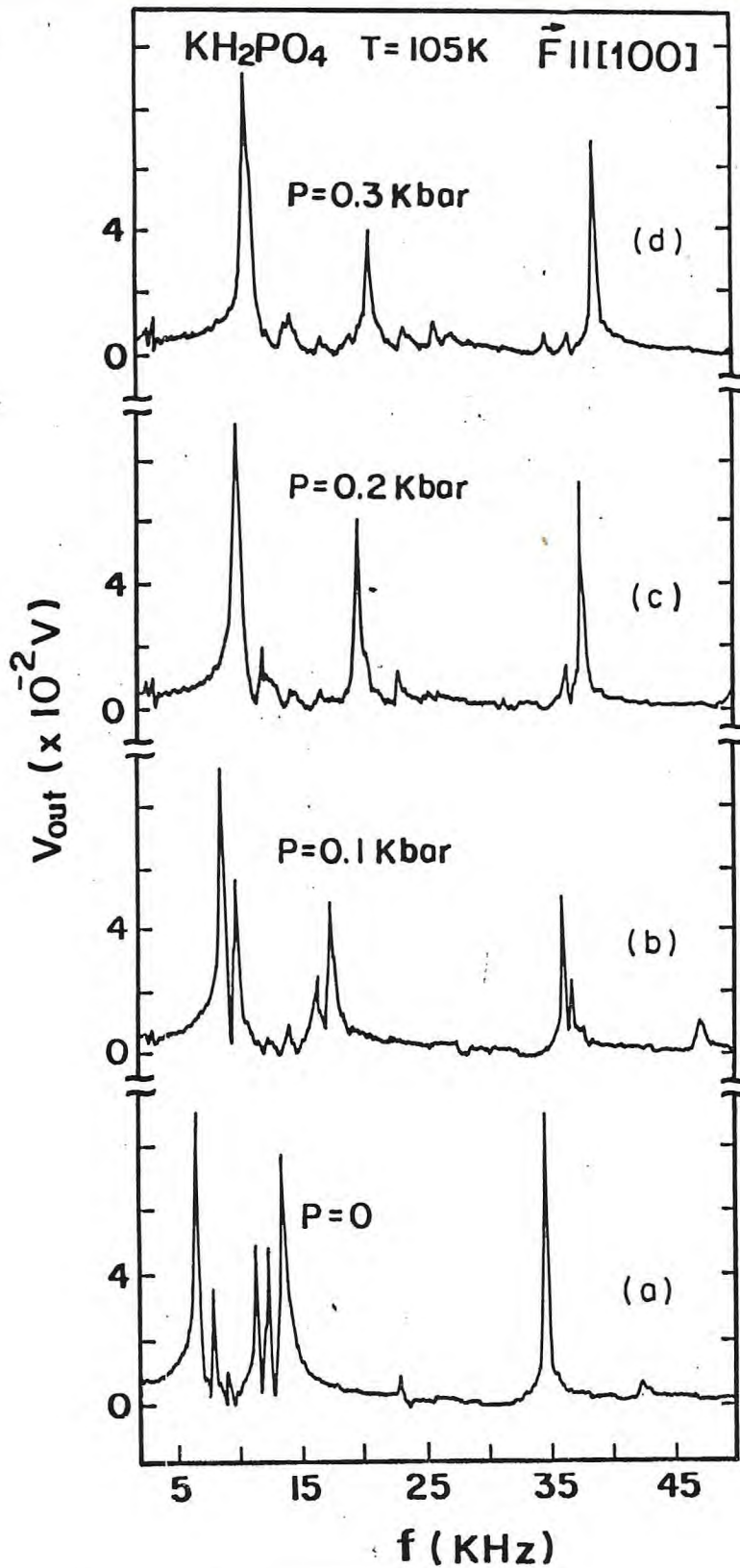


Figura 7.4 - Curvas de ressonâncias piezoelétricas do KDP em função de pressão uniaxial com força aplicada na direção $[100]$ da estrutura ortorrômbica.

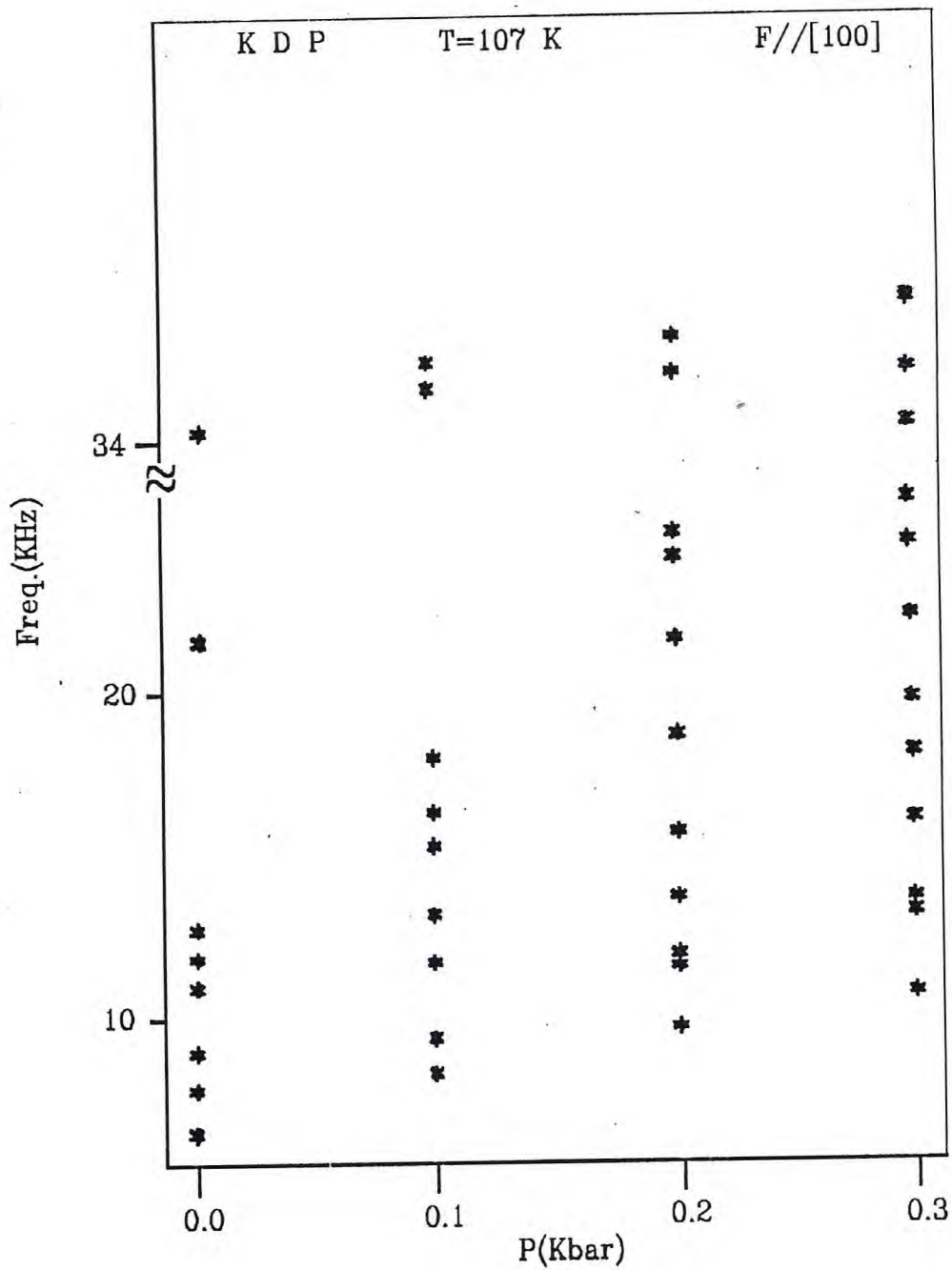


Figura 7.5 - Dependência das freqüências ressonantes piezoelétrica do KP em função da pressão obtidas da figura 7.4.

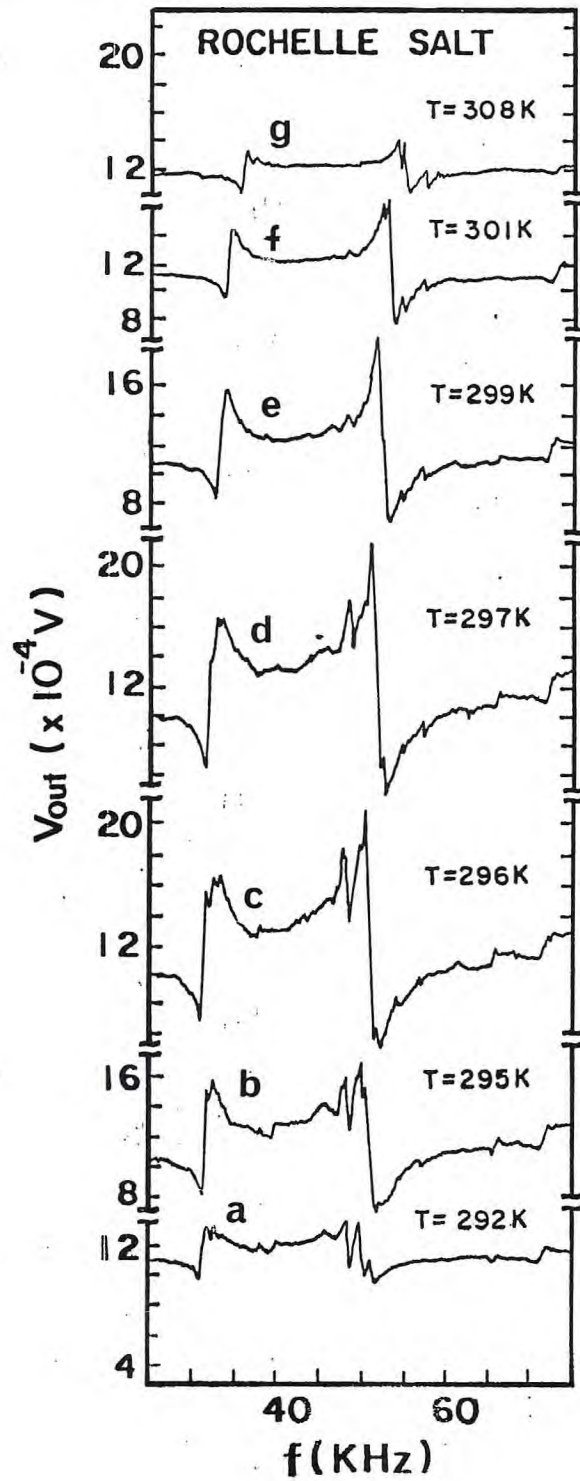


Figura 7.6 - Curvas de ressonâncias piezoelétricas do Sal de Rochelle em função da temperatura.

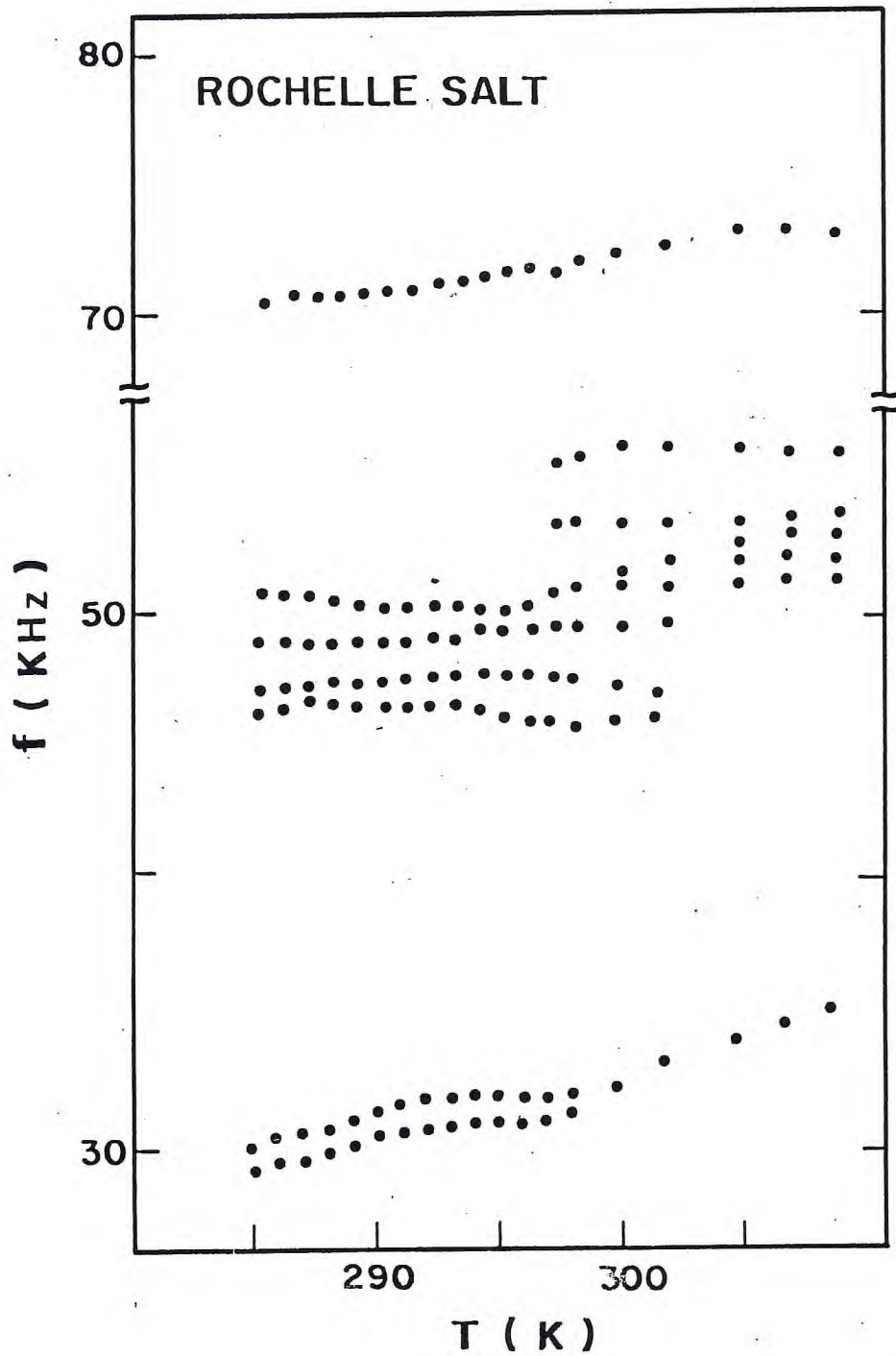


Figura 7.7 - Dependência das frequências ressonantes piezoelétrica do Sal de Rochelle com a temperatura, obtidas da figura 7.6.

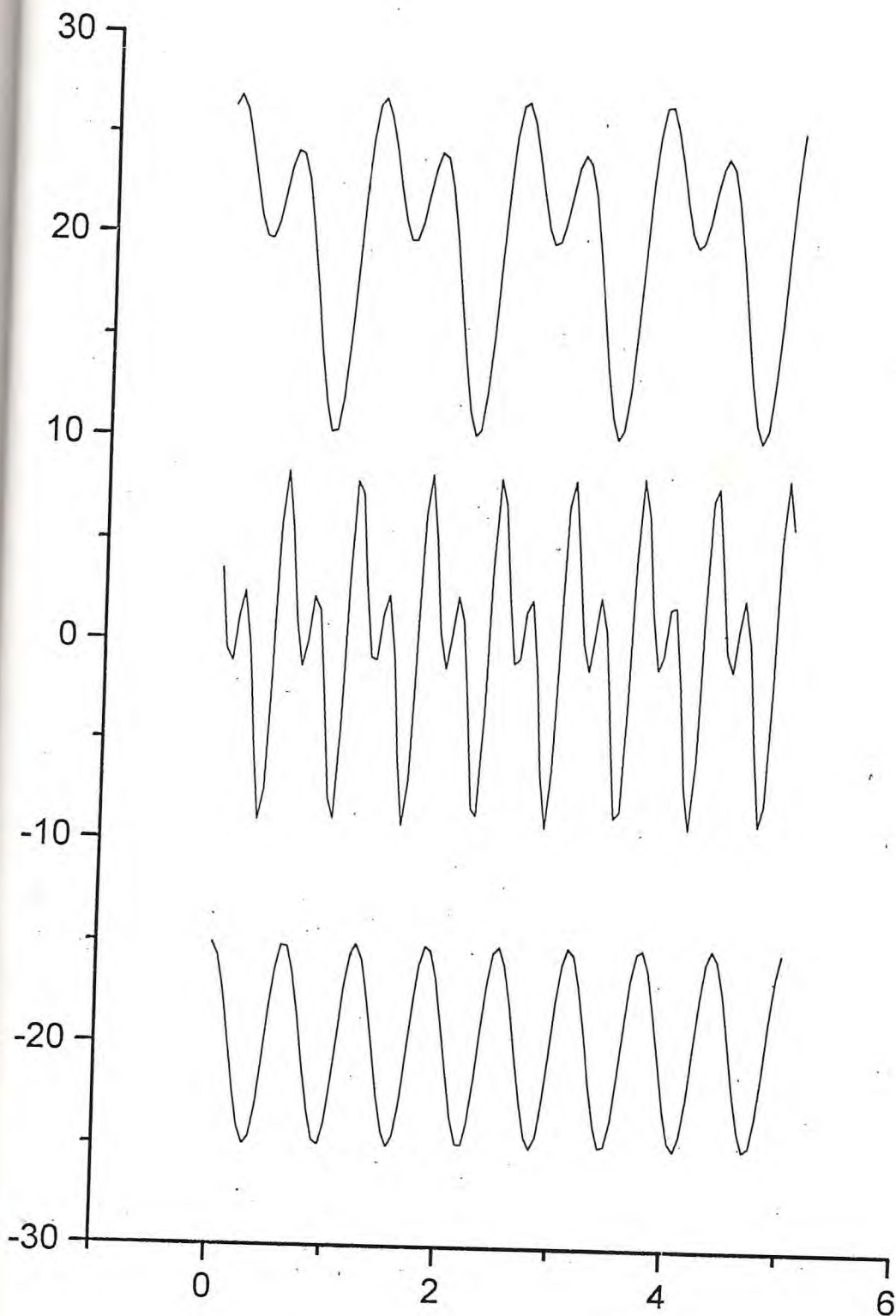


Figura 7.8 - Curvas teóricas representando possíveis soluções para o oscilador harmônico forçado da equação 7.4.

(a) $F(t) = f \cdot \cos(\omega_0 t + \beta)$; (b) $F(t) = f \cdot \cos(2\omega_0 t + \beta)$;

(c) $F(t) = f \cdot \cos\left(\frac{\omega_0}{2} t + \beta\right)$, onde ω_0 é a frequência natural de oscilação.

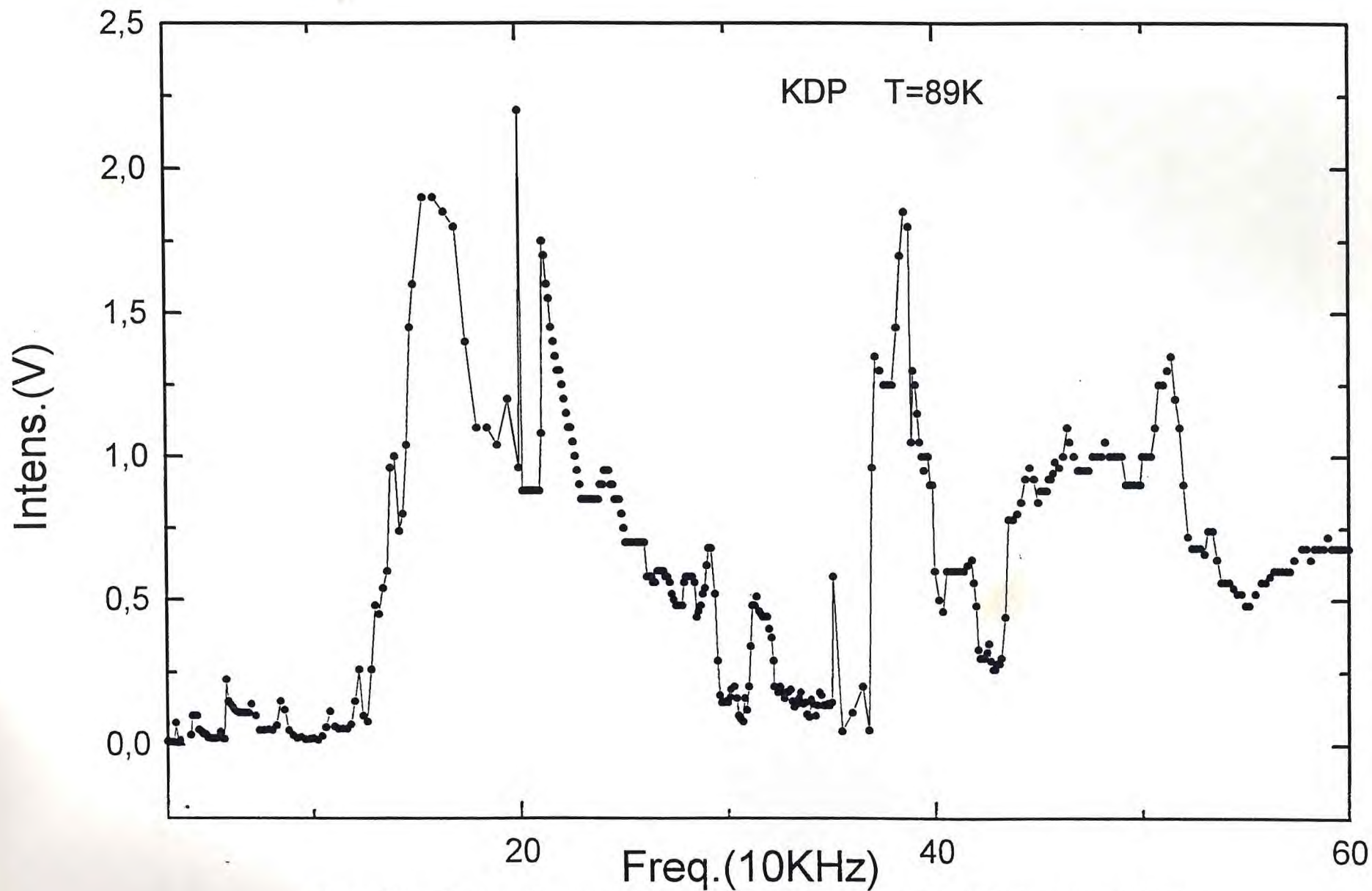
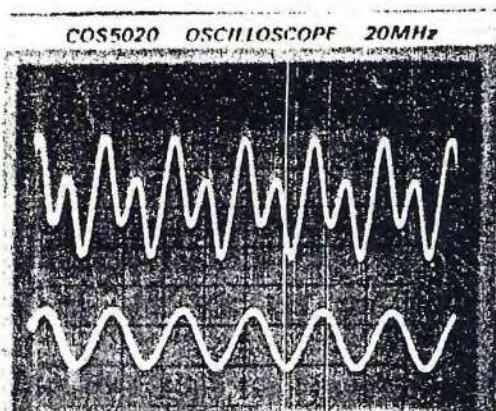
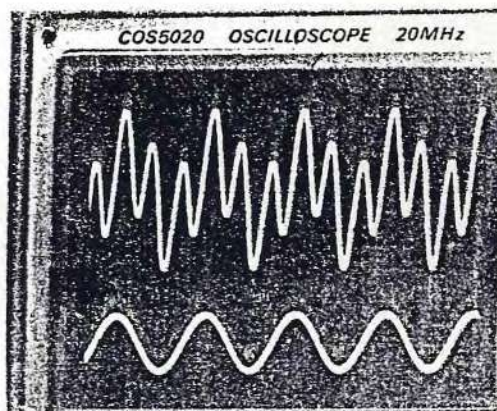


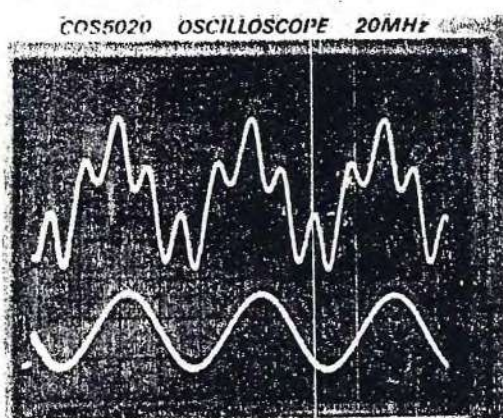
Figura 7.9 - Curvas de ressonâncias piezoelétricas para frequências entre 30KHz e 600KHz, na temperatura de 89K, de um cristal de KDP com dimensões 7.80x 3.99x0.68 mm.



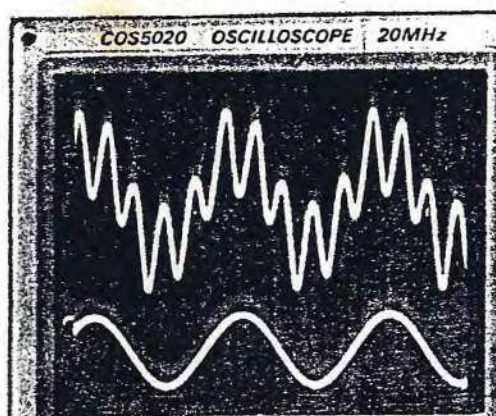
a) $T = 114\text{K}$; $\nu = 30\text{KHz}$



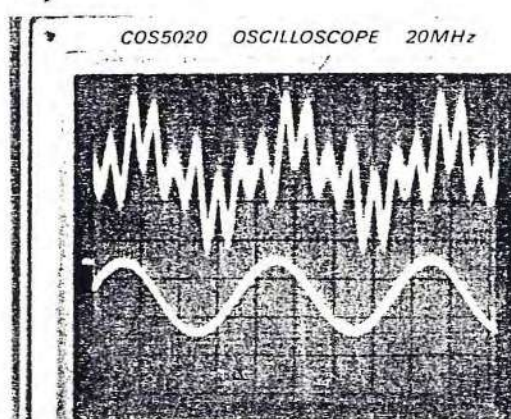
b) 105.4K ; $\nu = 47\text{KHz}$



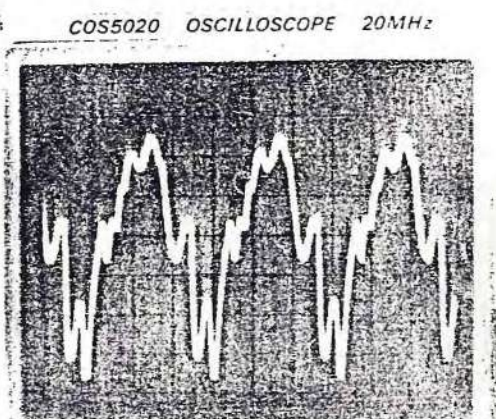
c) $T = 114\text{K}$; $\nu = 45\text{KHz}$



d) $T = 105.9\text{K}$; $\nu = 28.5\text{KHz}$

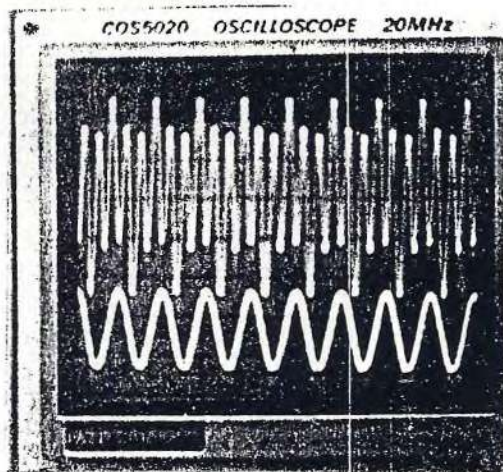


e) $T = 114.6\text{K}$; $\nu = 20\text{KHz}$

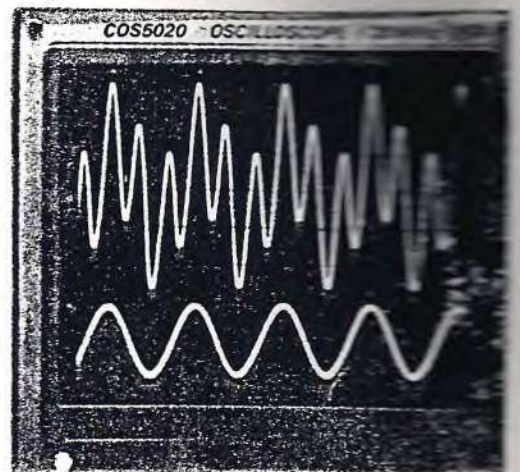


f) $T = 98\text{K}$; $\nu = 10\text{KHz}$

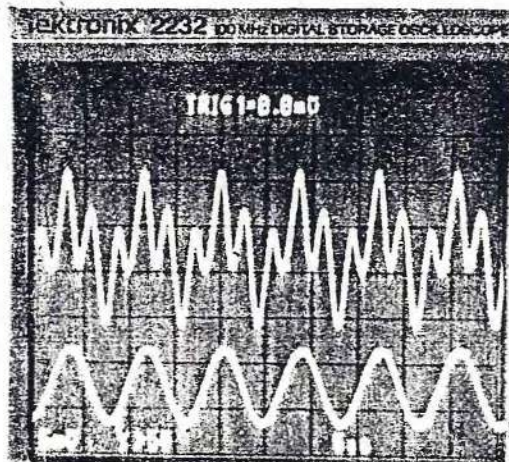
Figura 7.10 - Geração de harmônicos: (a) 2H; (b) 3H; (c) 4H; (d) 5H; (e) 7H; (f) 9H em diferentes condições experimentais (veja o texto).



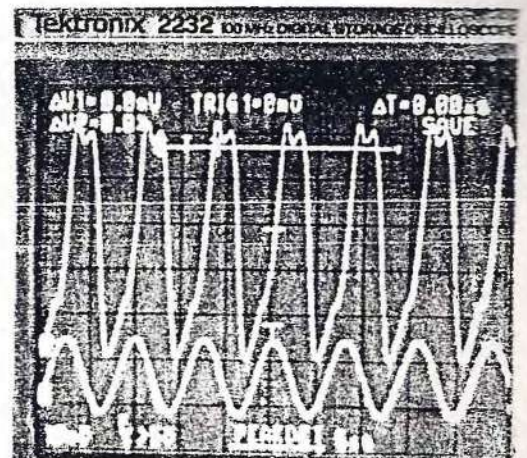
a) $T = 114\mu\text{s}$; $\nu = 18\text{KHz}$



b) $T = 105.4\mu\text{s}$; $\nu = 47\text{KHz}$



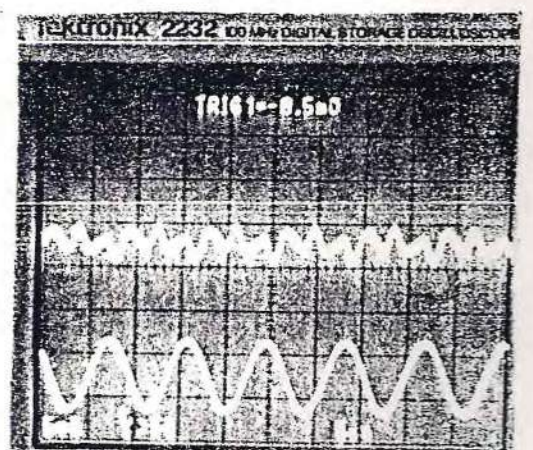
c) $T = 118\mu\text{s}$; $\nu = 120\text{KHz}$



d) $T = 118\mu\text{s}$; $\nu = 129\text{KHz}$

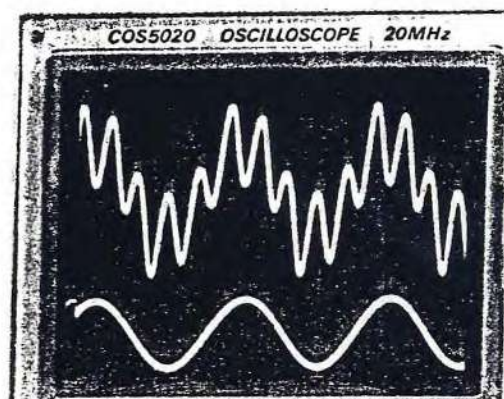


e) $T = 118\mu\text{s}$; $\nu = 31.91\text{KHz}$

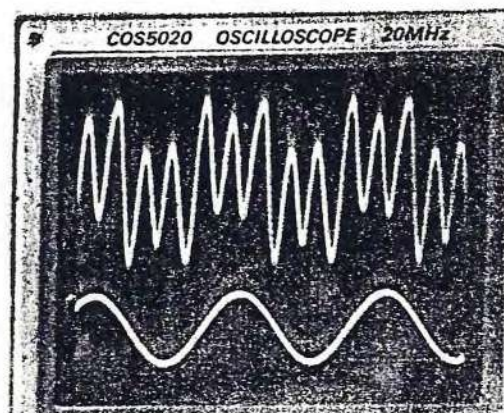


f) $T = 118\mu\text{s}$; $\nu = 115.38\text{KHz}$

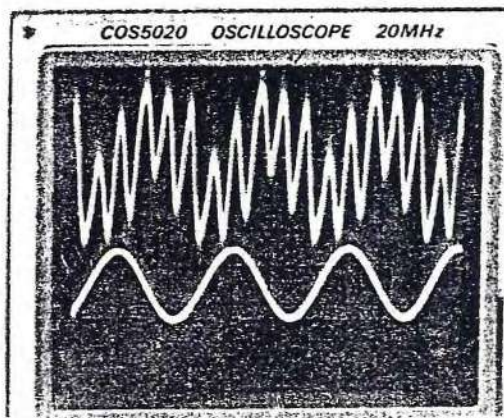
Figura 7.11 - Geração de 3^a harmônico em diferentes condições experimentais (veja o texto).



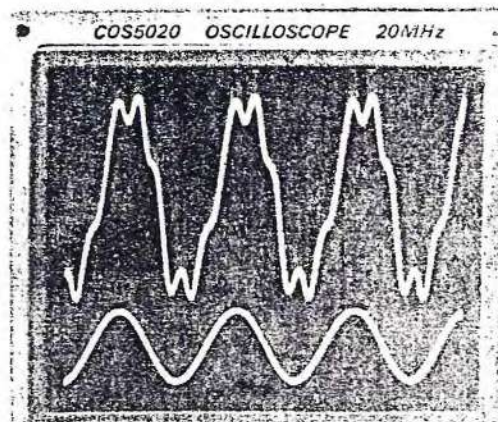
(a)



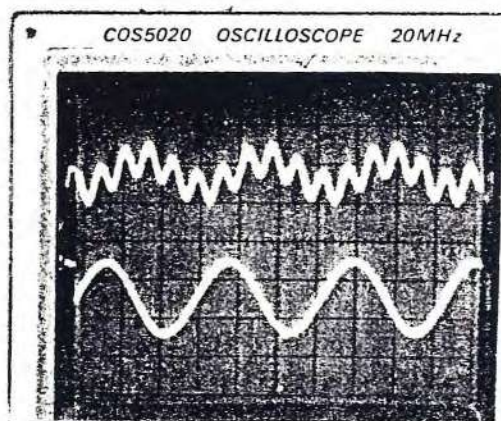
(b)



(c)



(d)

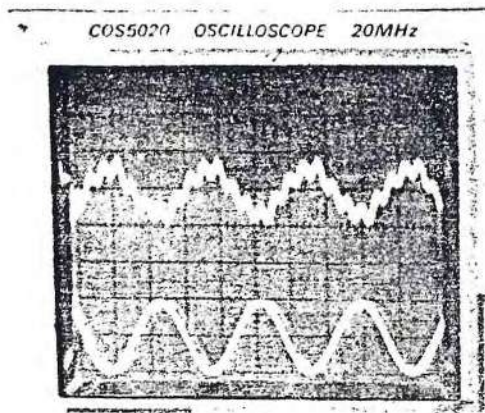


(e)

- a) $T = 105.9K$; $v = 28.5KHz$
- b) $T = 119.4K$; $v = 26.5KHz$
- c) $T = 116.2K$; $v = 15.5KHz$
- d) $T = 105.5K$; $v = 36KHz$
- e) $T = 117.6K$; $v = 6.5KHz$

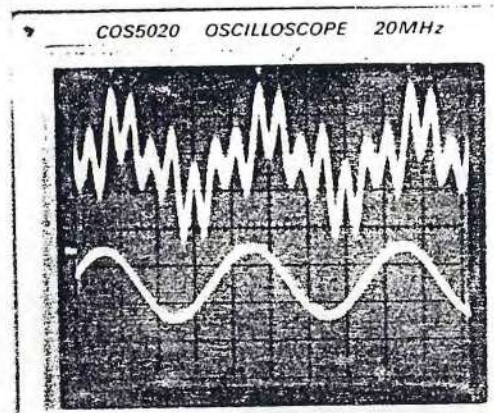
Figura 7.12 - Geração de 5^o harmônico em diferentes condições experimentais (veja o texto).

T = 106.1K; ν = 18.5KHz



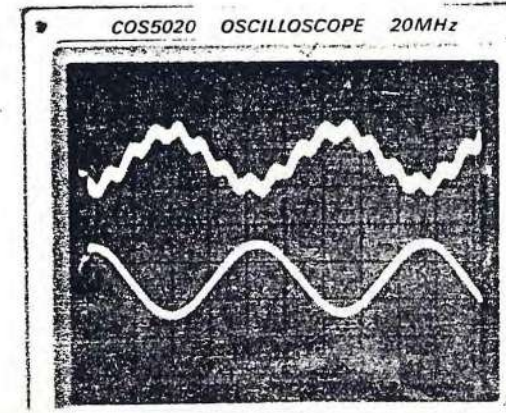
(a)

T = 114.6K; ν = 20KHz



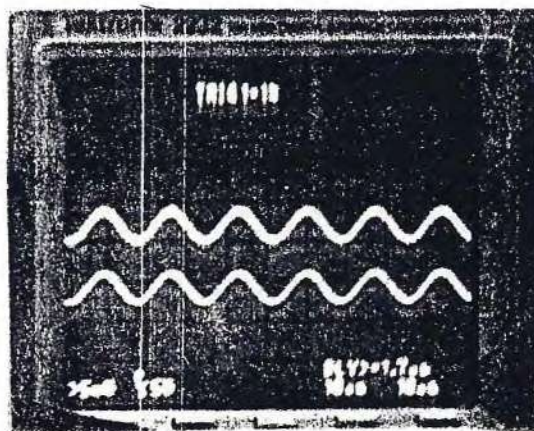
(b)

T = 118.1K; ν = 4.6KHz

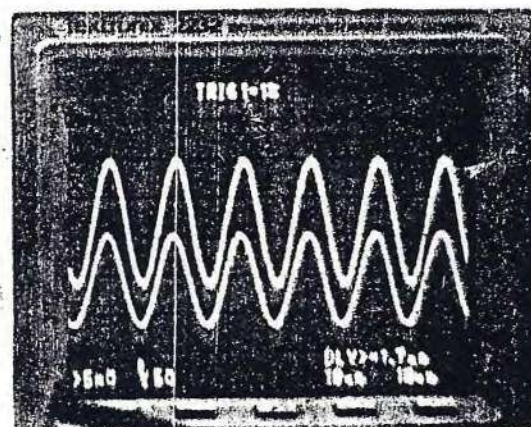


(c)

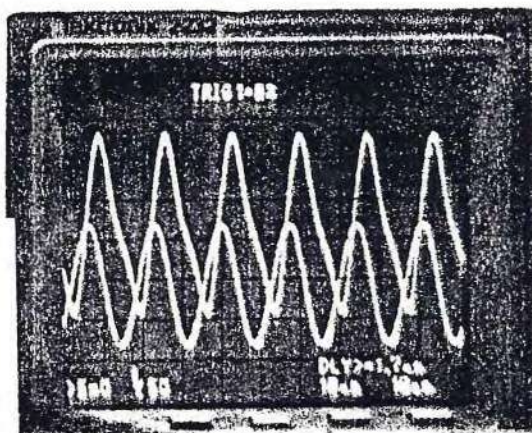
Figura 7.13 - Geração de 7^o harmônico em diferentes condições experimentais (veja o texto).



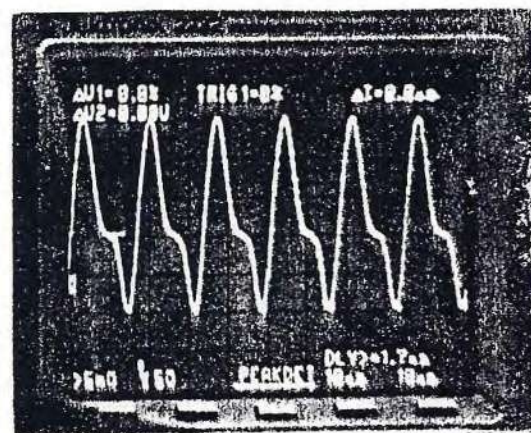
(a)



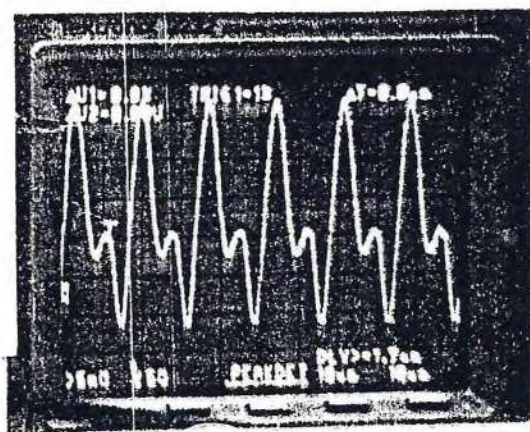
(b)



(c)



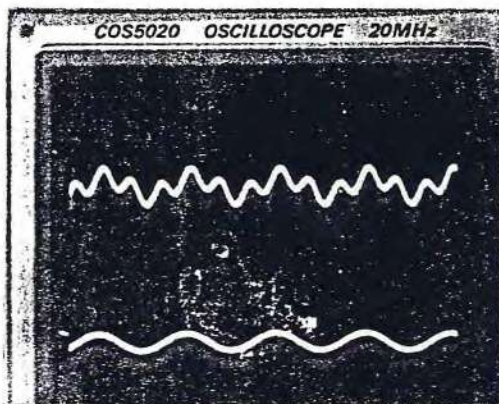
(d)



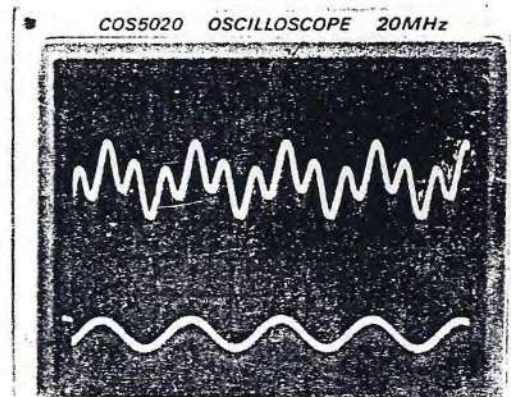
(e)

- a) $E = 91 \text{ V/cm}$
- b) $E = 182 \text{ V/cm}$
- c) $E = 273 \text{ V/cm}$
- d) $E = 364 \text{ V/cm}$
- e) $E = 455 \text{ V/cm}$

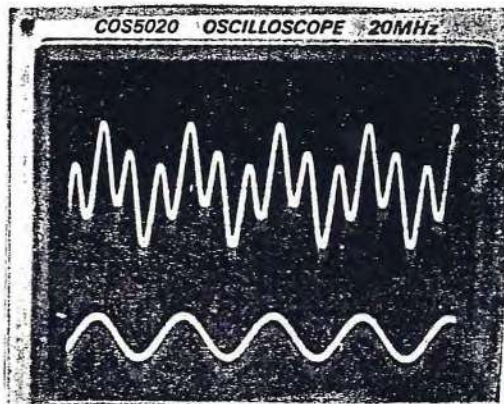
Figura 7.14 - Geração de 2º harmônico em função do campo elétrico aplicado na temperatura de 98K e frequência $\nu_0 = 59\text{KHz}$.



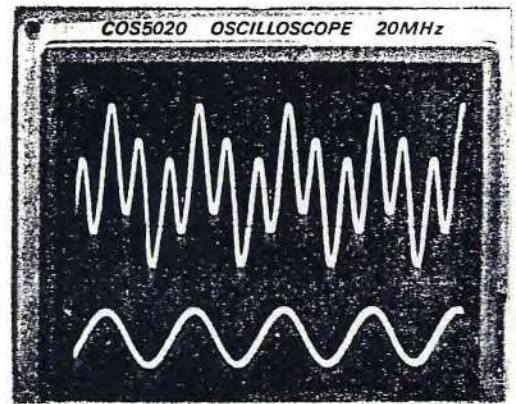
(a)



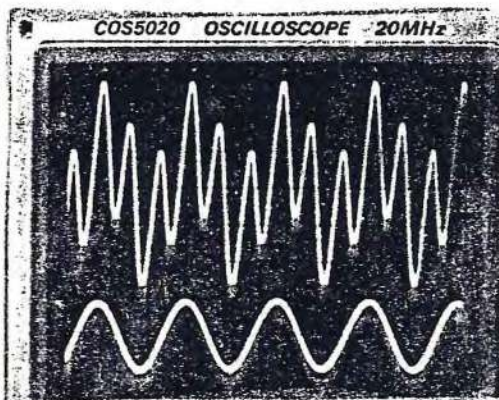
(b)



(c)



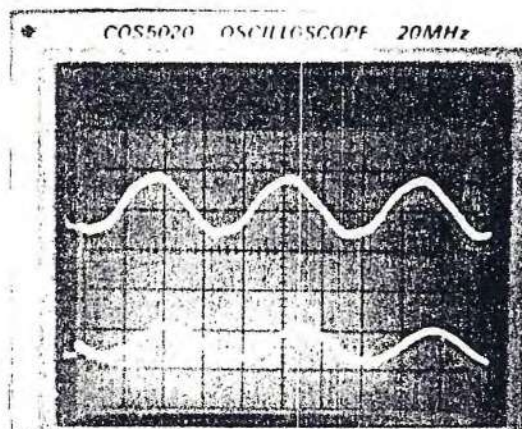
(d)



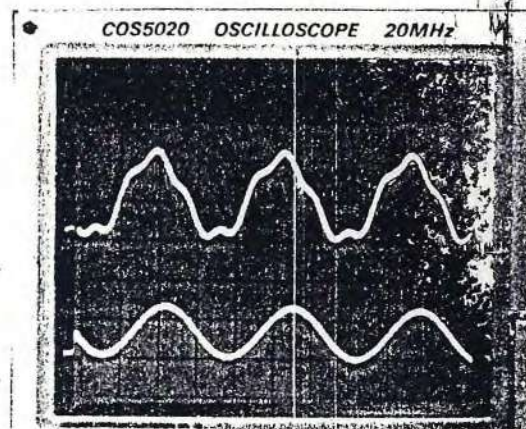
(e)

- a) $E = 29.4 \text{ V/cm}$
- b) $E = 58.8 \text{ V/cm}$
- c) $E = 88.2 \text{ V/cm}$
- d) $E = 117.6 \text{ V/cm}$
- e) $E = 147.0 \text{ V/cm}$

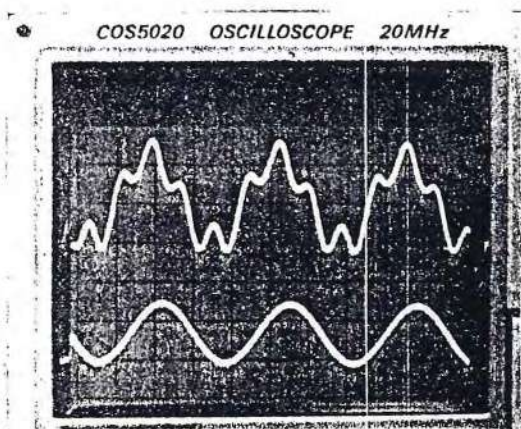
Figura 7.15 - Geração de 3^o harmônico em função do campo elétrico aplicado na temperatura de 105K e frequência $\nu_0 = 47\text{KHz}$.



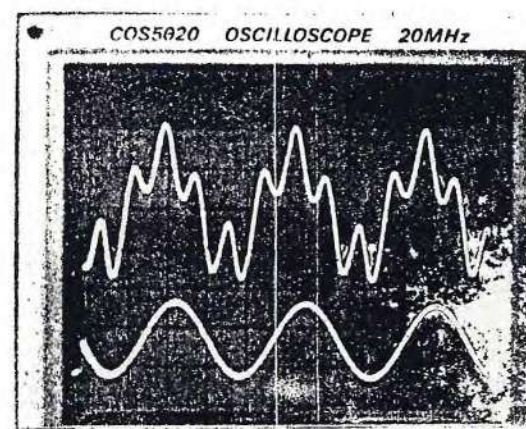
(a)



(b)



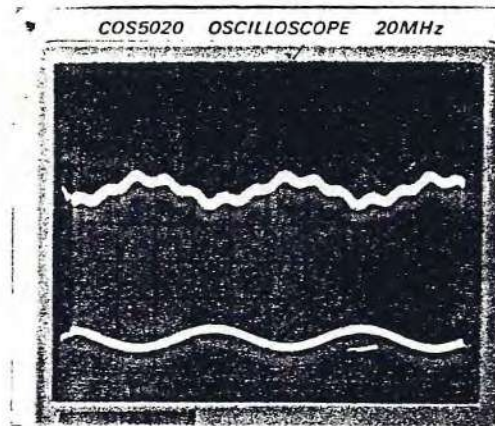
(c)



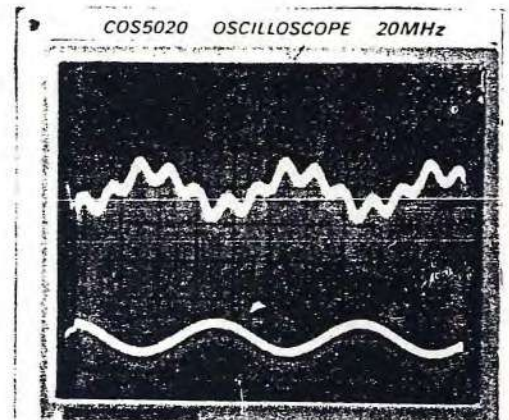
(d)

- a) $E = 50 \text{ V/cm}$
- b) $E = 100 \text{ V/cm}$
- c) $E = 150 \text{ V/cm}$
- d) $E = 200 \text{ V/cm}$

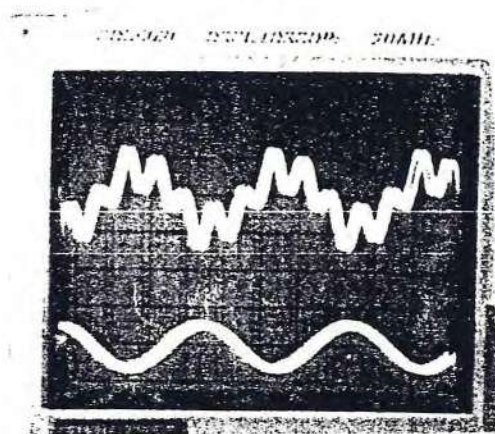
Figura 7.16 - Geração de 4^ª harmônico em função do campo elétrico aplicado na temperatura de 105K e frequência $\nu_0 = 45\text{KHz}$.



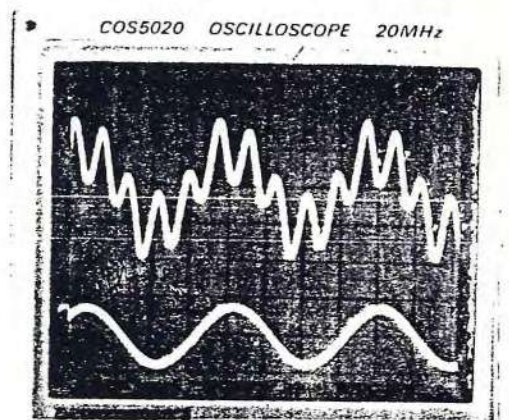
(a)



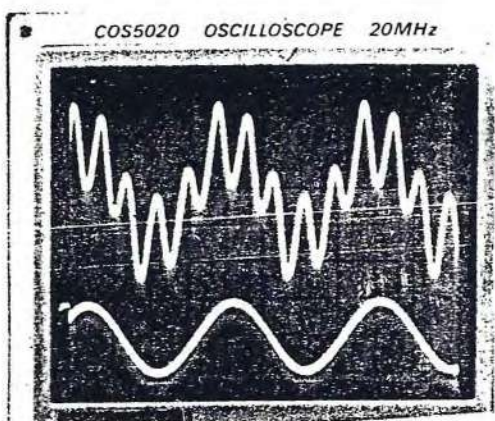
(b)



(c)



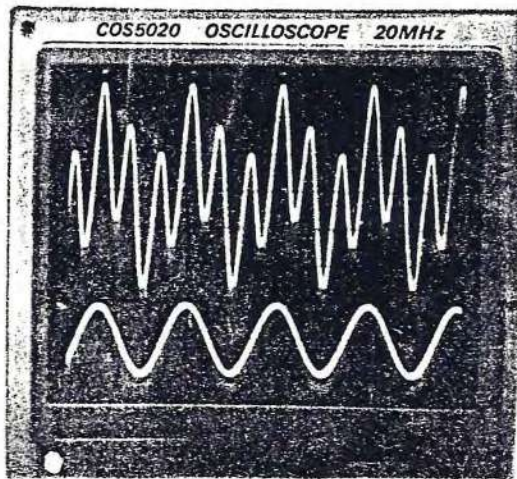
(d)



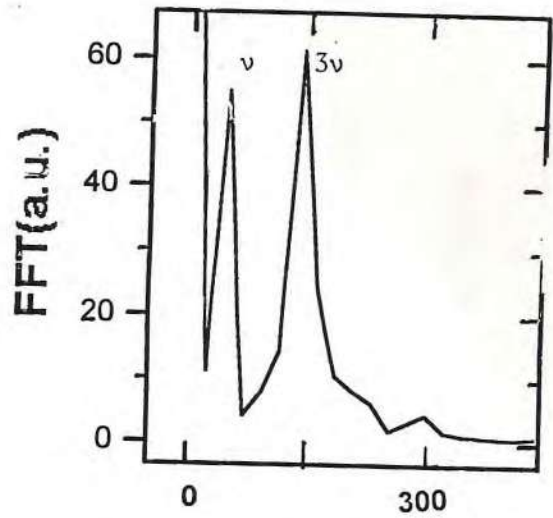
(e)

- a) $E = 29.4 \text{ V/cm}$
- b) $E = 58.8 \text{ V/cm}$
- c) $E = 88.2 \text{ V/cm}$
- d) $E = 117.6 \text{ V/cm}$
- e) $E = 147.0 \text{ V/cm}$

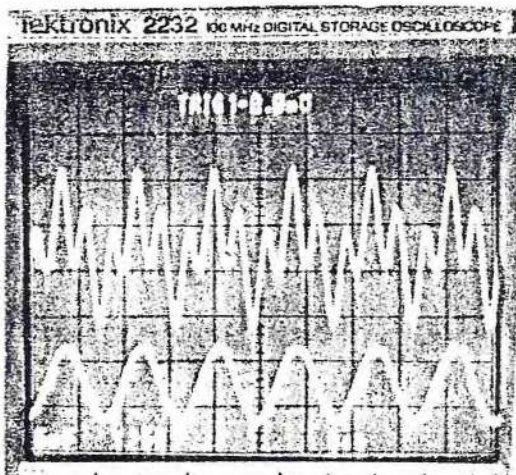
Figura 7.17 - Geração de 2º harmônico em função do campo elétrico aplicado na temperatura de 105K e frequência $\nu_0 = 28,5\text{KHz}$.



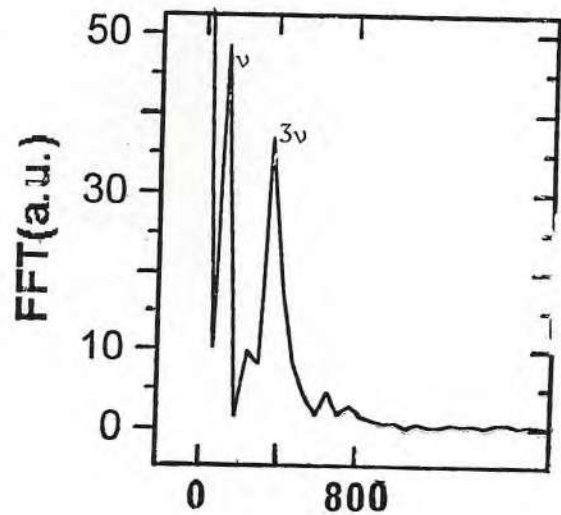
(a) $T = 105.4\mu\text{s}; \nu = 47\text{KHz}$



(b) $\nu(\text{KHz})$

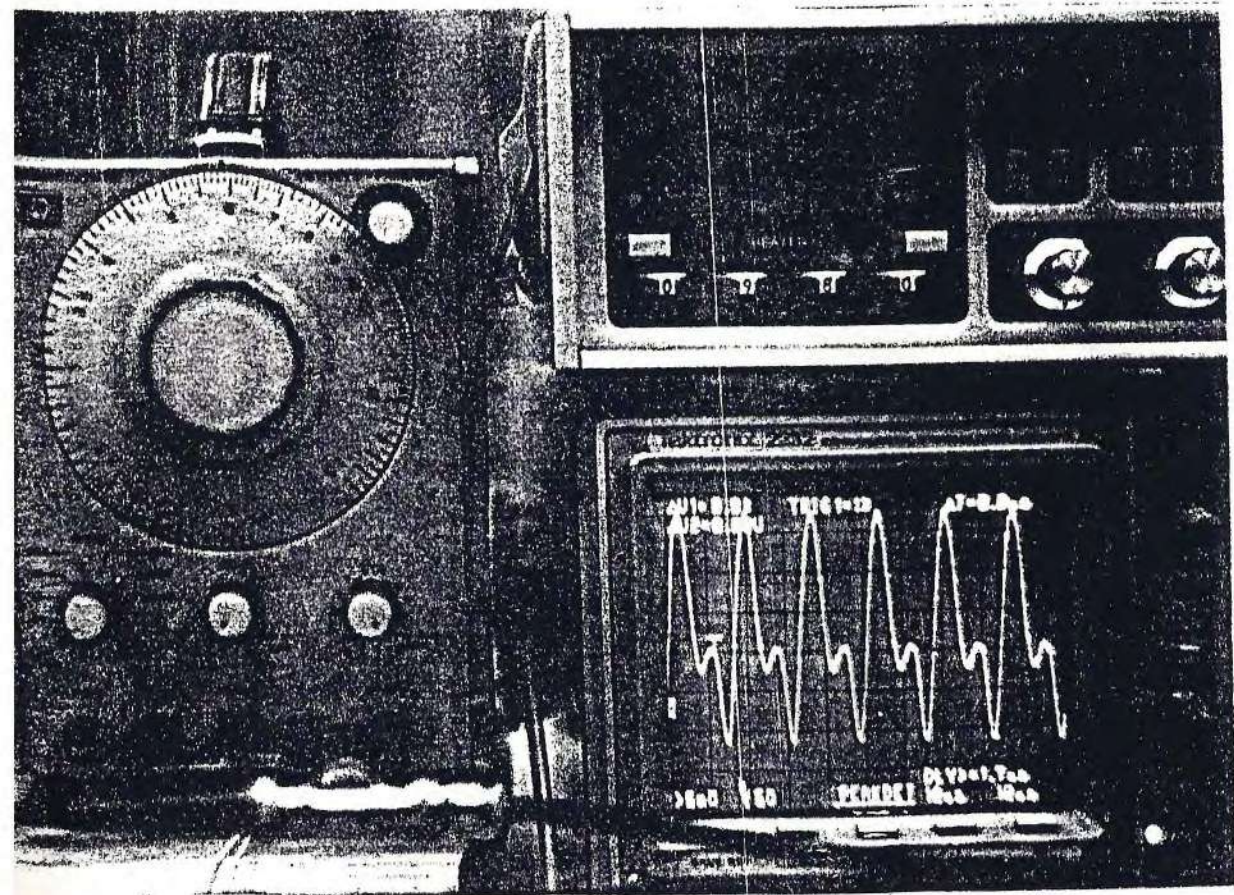


(c) $T = 118\mu\text{s}; \nu = 120\text{KHz}$

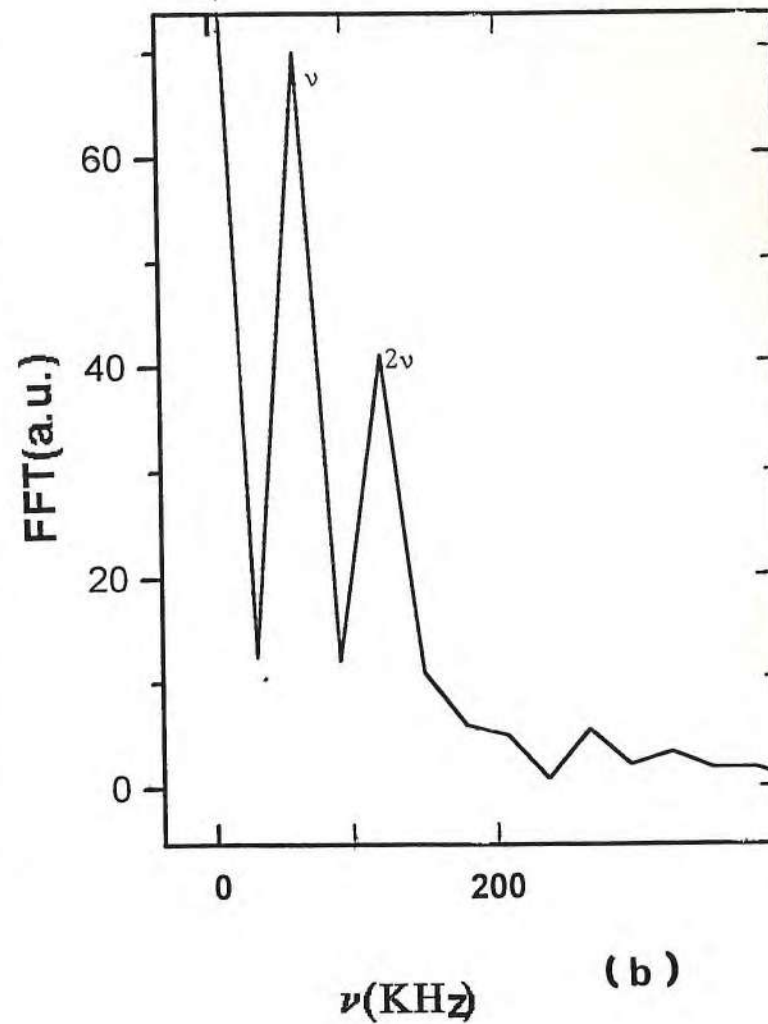


(d) $\nu(\text{KHz})$

Figura 7.18 - Geração de 3^a harmônico e suas FFT (veja o texto).

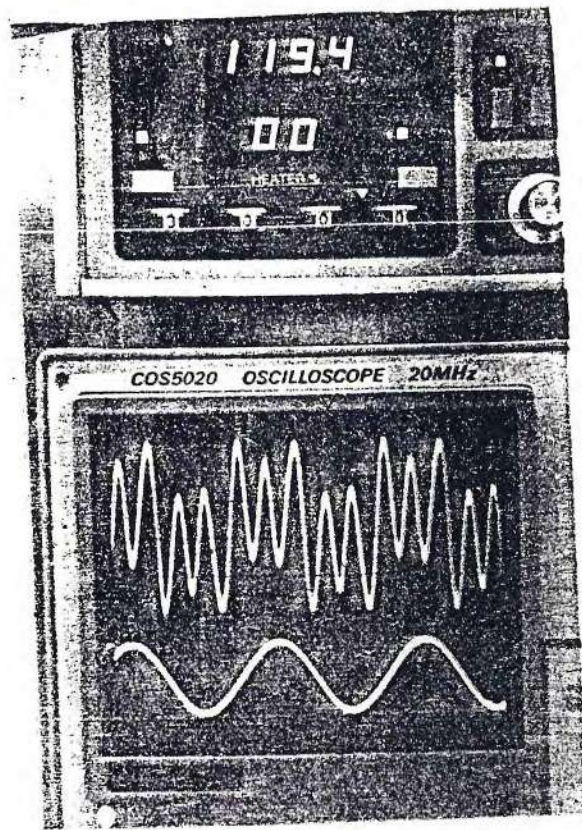


(a) $T = 98K; \gamma = 59KHz$

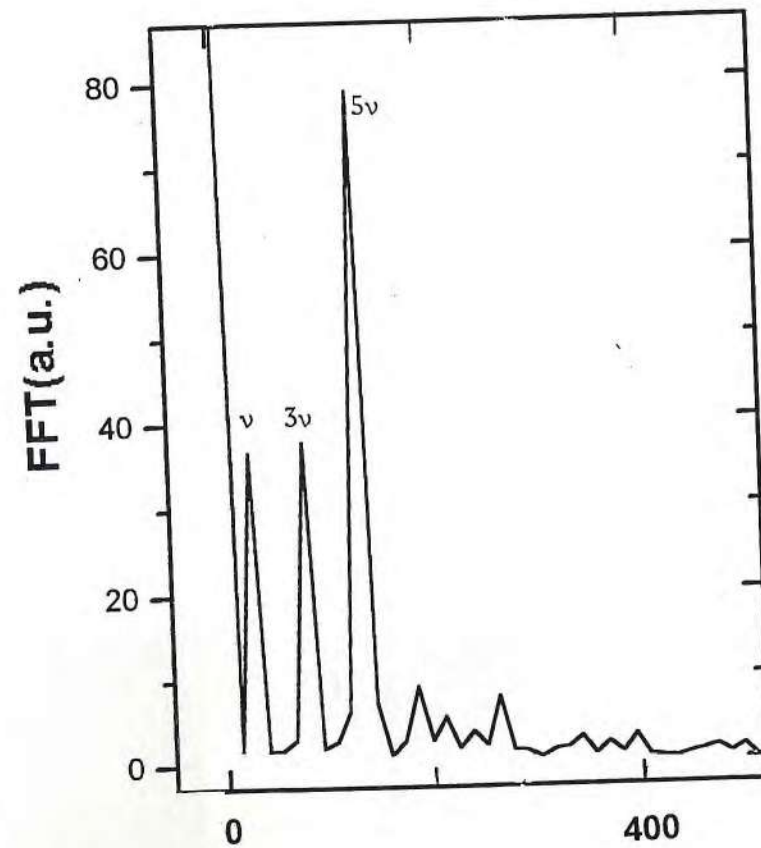


(b)

Figura 7.19 - Geração de 2^o harmônico e sua FFT (veja o texto).

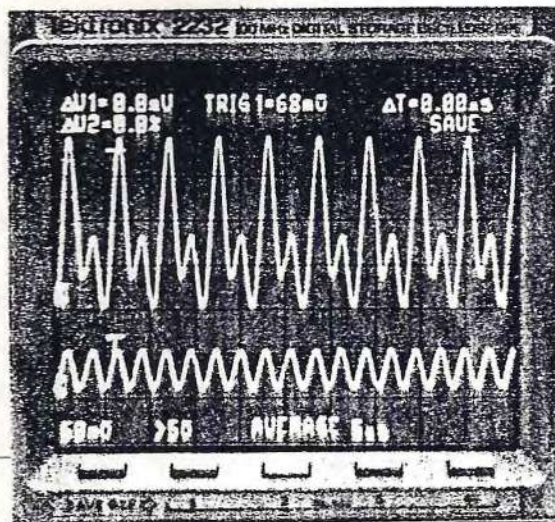


(a) $T = 119.4\text{K}$; $\nu = 26.3\text{KHz}$

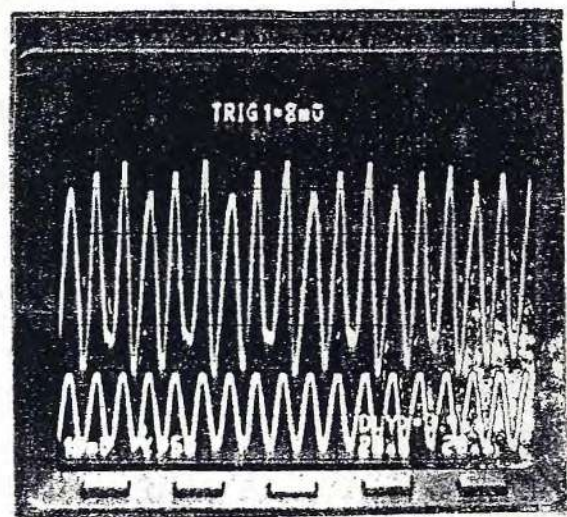


(b) $\nu(\text{KHz})$

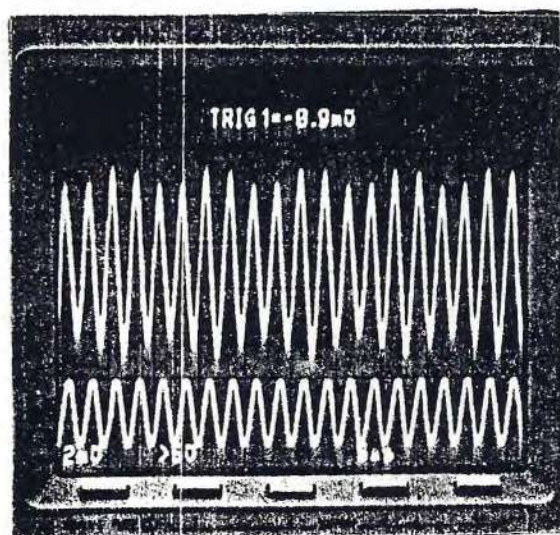
Figura 7.20 - Geração de 5^o harmônico e sua FFT (veja o texto).



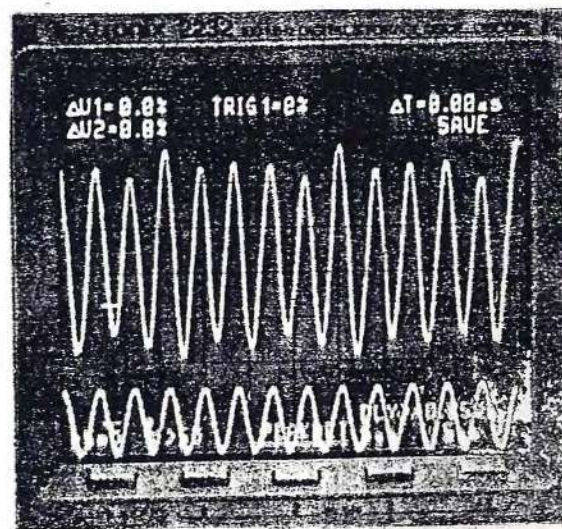
(a)



(b)



(c)



(d)

- a) $\nu = 373.3\text{KHz}$; $E = 147\text{ V/cm}$; $T = 94\text{K}$
 b) $\nu = 82.3\text{KHz}$; $E = 455\text{ V/cm}$; $T = 112\text{K}$
 c) $\nu = 400.0\text{KHz}$; $E = 455\text{ V/cm}$; $T = 130\text{K}$
 d) $\nu = 264.1\text{KHz}$; $E = 455\text{ V/cm}$; $T = 120\text{K}$

Figura 7.21 - Geração de sub-harmônicos: (a) 2T; (b) 3T; (c) 4T; (d) 5T em diferentes condições experimentais (veja tabela 7.1).

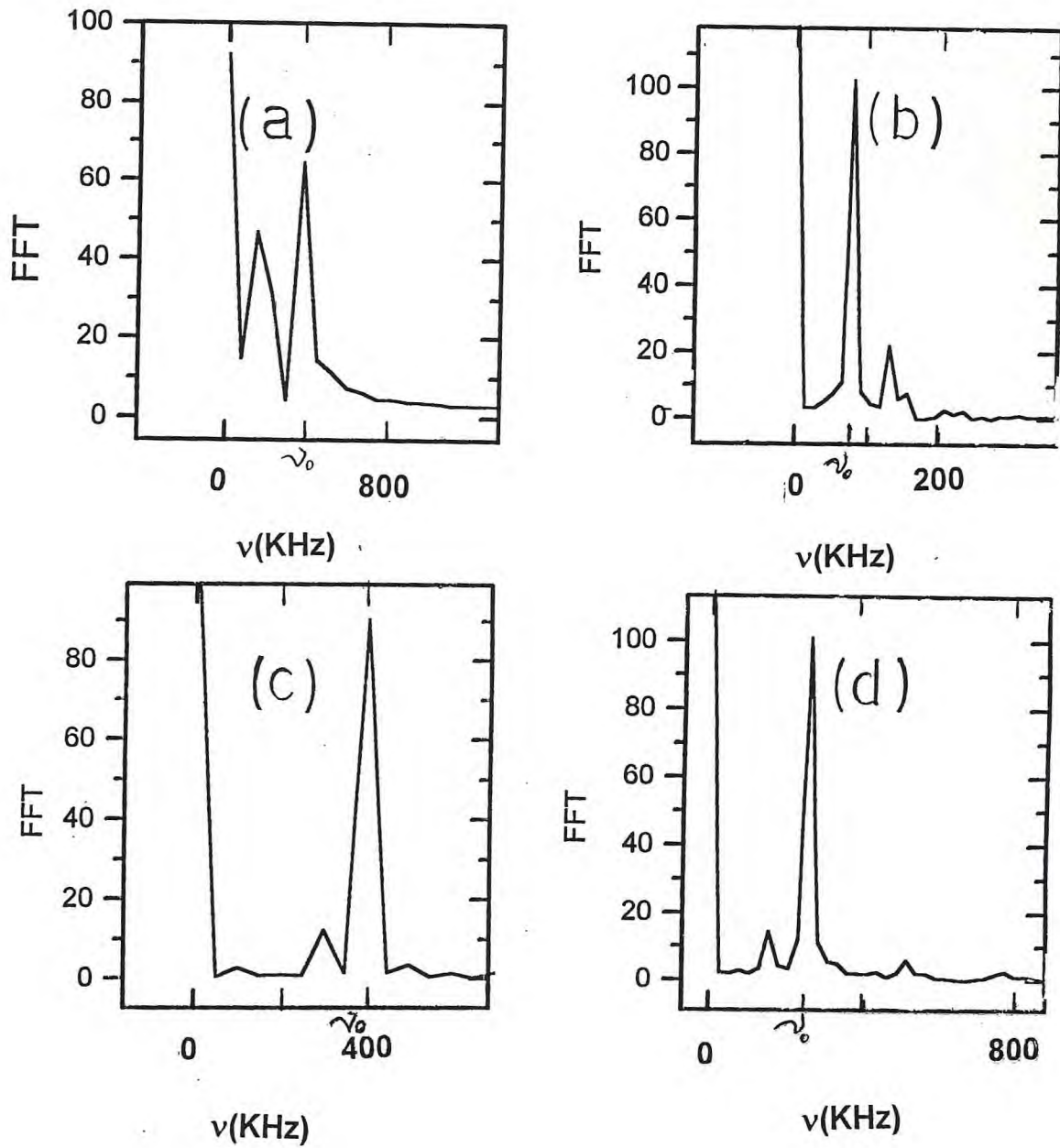
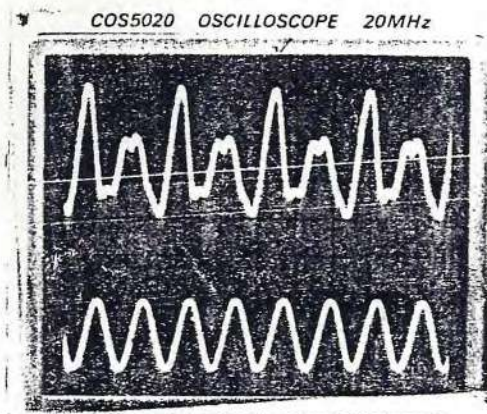
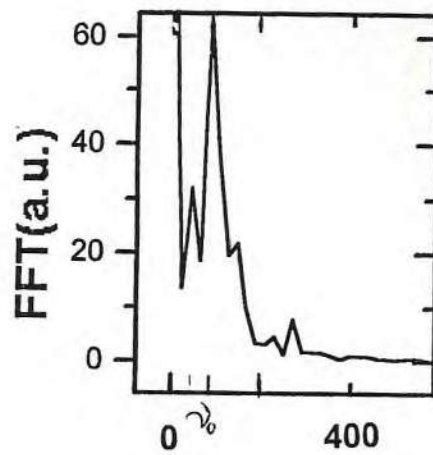


Figura 7.22 - FFT (Fast Fourier Transform), relativas aos sub-harmônicos da figura 7.21 (veja o texto).



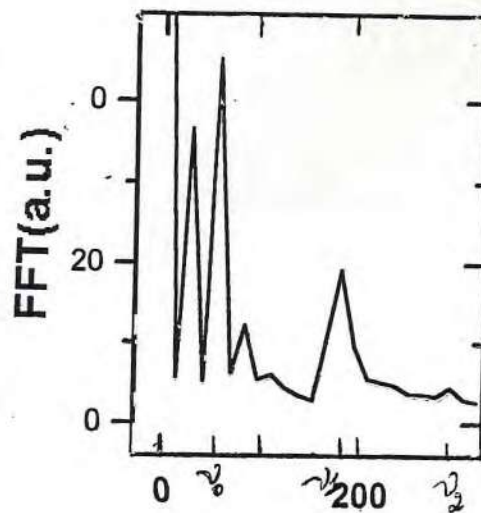
(a) $T = 86K$; $\nu = 84KHz$



(b) $\nu(KHz)$

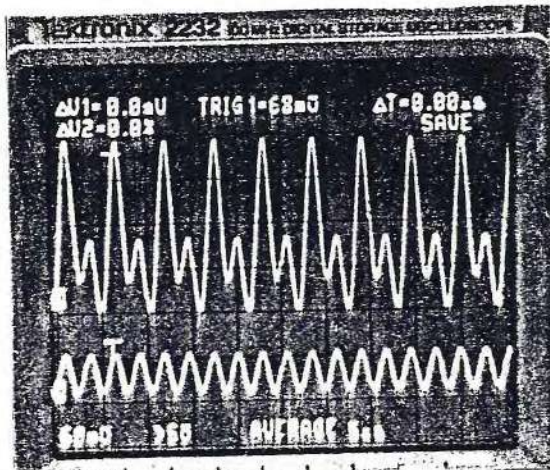


(c) $T = 86K$; $\nu = 56KHz$

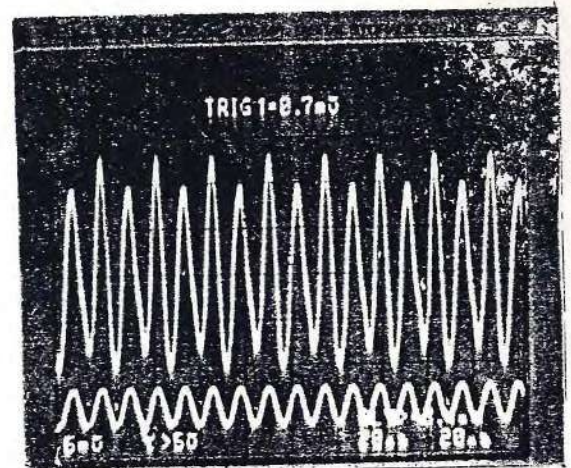


(d) $\nu(KHz)$

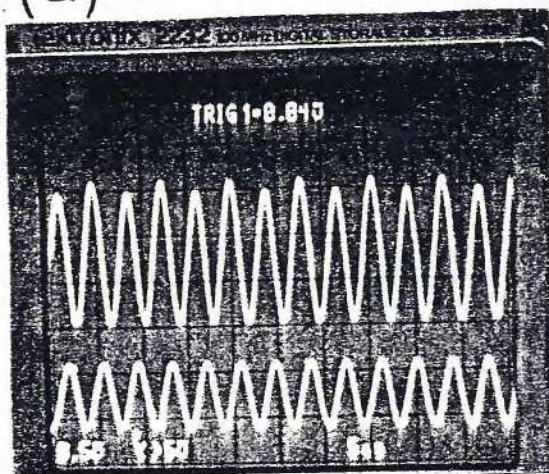
Figura 7.23 - Geração de sub-harmônicos e harmônicos com suas FFT (veja o texto).



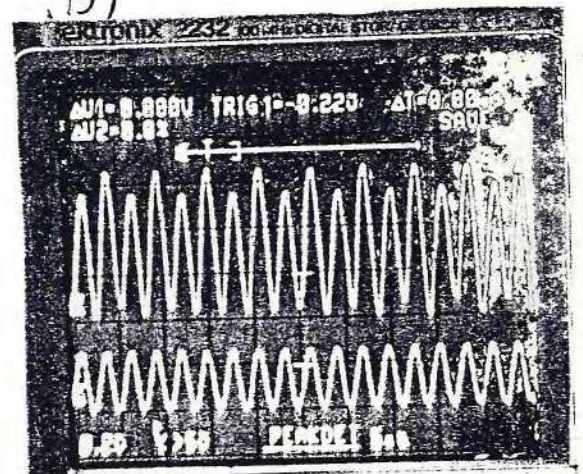
(a)



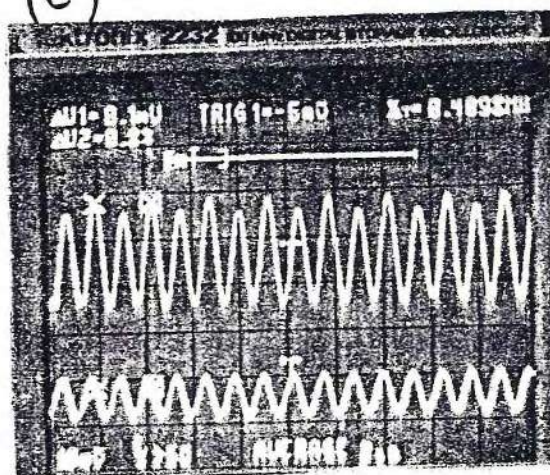
(b)



(c)



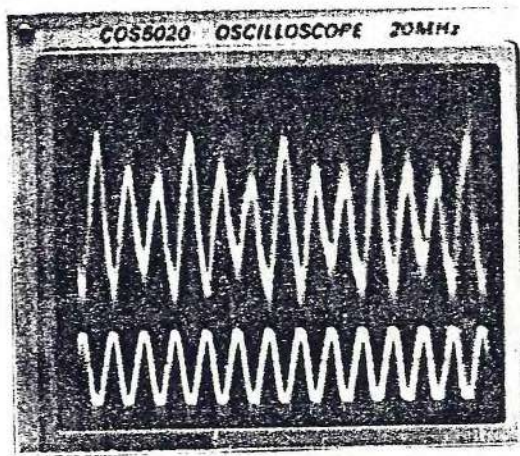
(d)



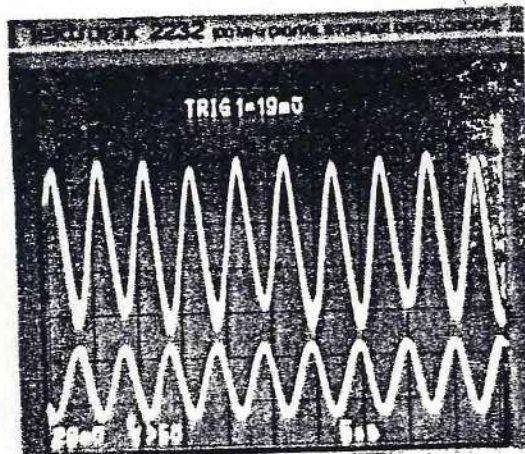
(e)

- a) $T = 94\text{K}; \nu = 371.4\text{KHz}$
- b) $T = 117\text{K}; \nu = 82.35\text{KHz}$
- c) $T = 117\text{K}; \nu = 260\text{KHz}$
- d) $T = 118\text{K}; \nu = 325\text{KHz}$
- e) $T = 119.6\text{K}; \nu = 819.6\text{KHz}$

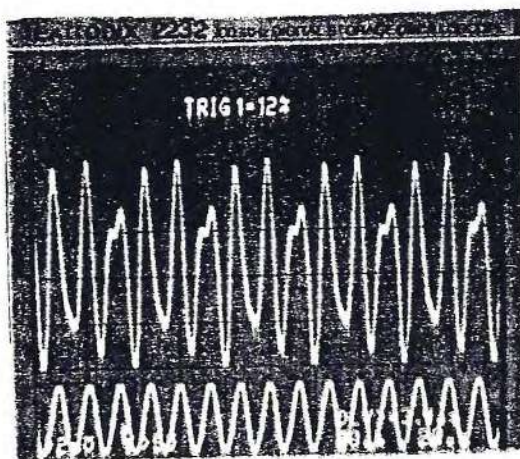
Figura 7.24 - Geração de sub-harmônicos de período 2 em diferentes condições experimentais (veja tabela 7.2).



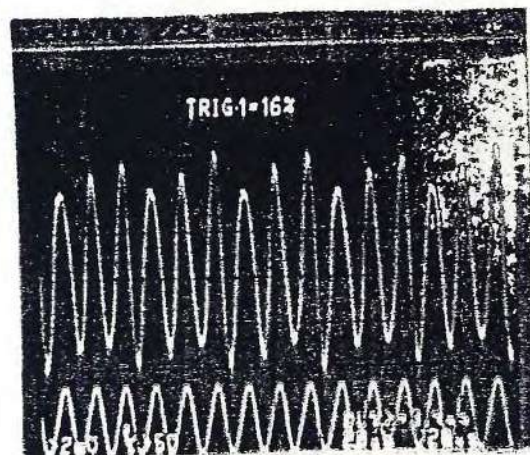
(a) $T = 87.3K$; $\nu = 560KHz$
 $E = 147 V/cm$



(b) $T = 130K$; $\nu = 200KHz$
 $E = 147 V/cm$



(c) $T = 115K$; $\nu = 72.2KHz$
 $E = 455 V/cm$



(d) $T = 117K$; $\nu = 72.2KHz$
 $E = 455 V/cm$

Figura 7.25 - Geração de sub-harmônicos de período 3 em diferentes condições experimentais (veja tabela 7.3).

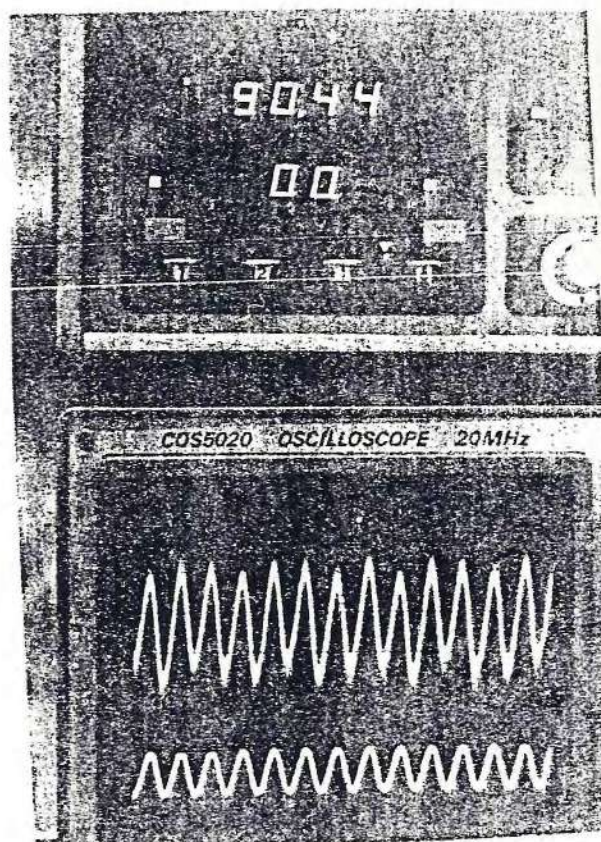
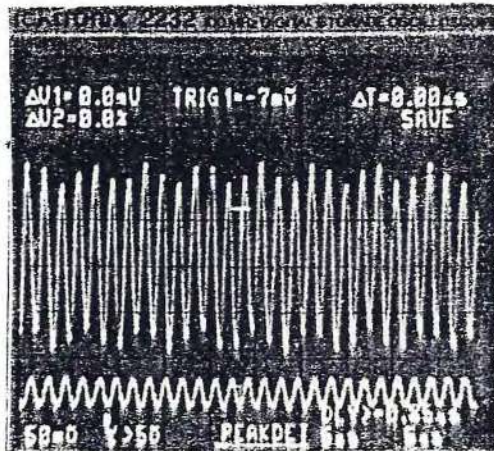
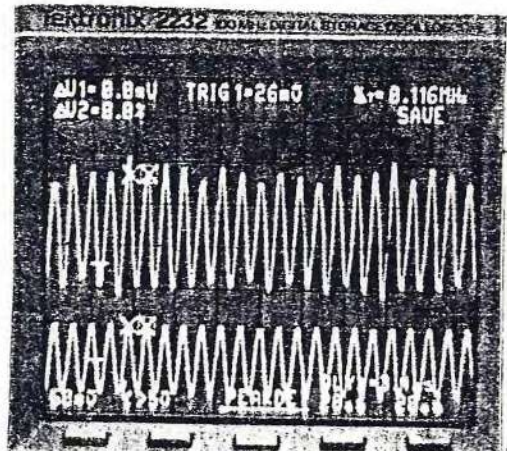


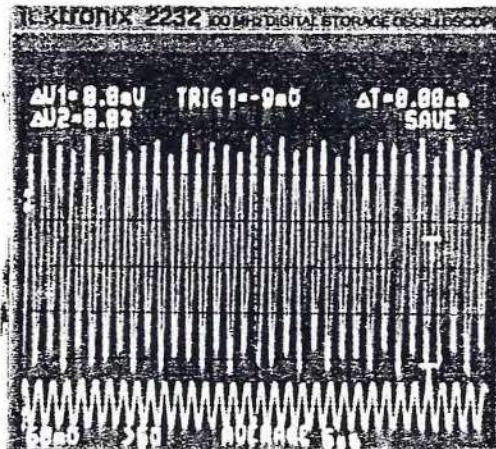
Figura 7.26 - Geração de sub-harmônicos de período 8 em $T = 90K$, frequência e amplitude do campo elétrico aplicado de $475KHz$ e $103V/cm$, respectivamente.



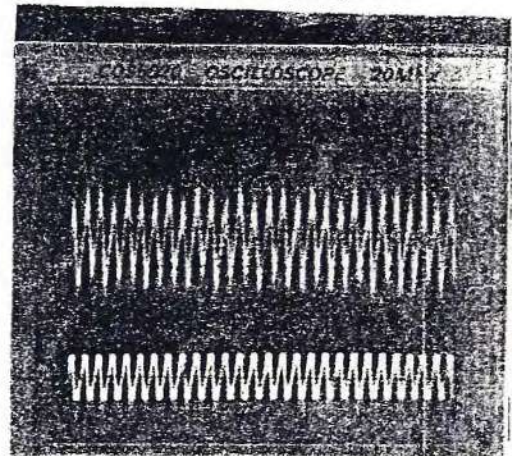
(a) $T = 101.5\text{K}$; $\nu = 520\text{KHz}$
 $E = 107\text{V/cm}$



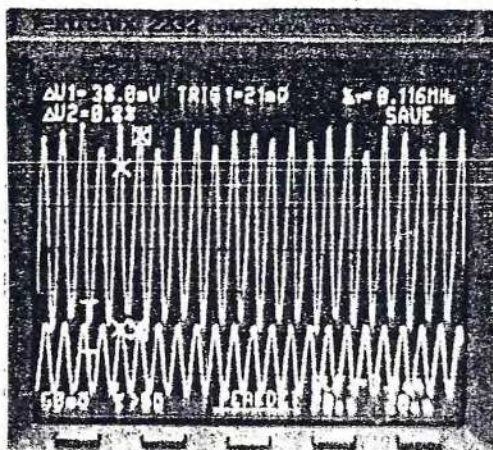
(b) $T = 118\text{K}$; $\nu = 116.7\text{KHz}$
 $E = 455\text{V/cm}$



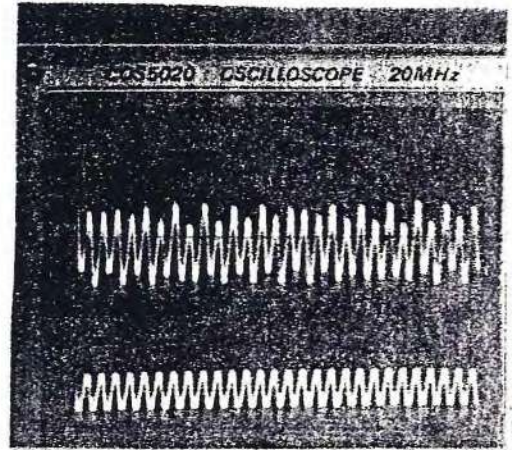
(c) $T = 94\text{K}$; $\nu = 650\text{KHz}$
 $E = 117.7\text{V/cm}$



(d) $T = 90\text{K}$; $\nu = 475\text{KHz}$
 $E = 104.5\text{V/cm}$

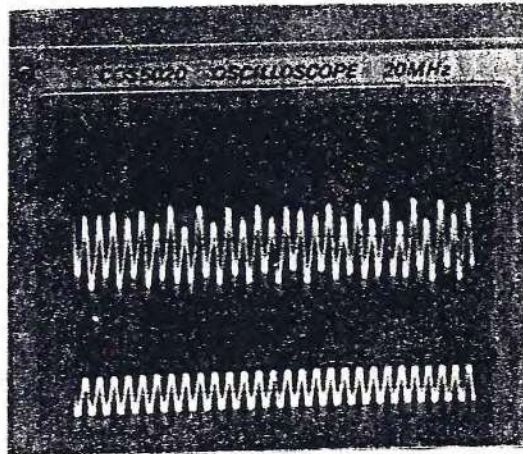


(e) $T = 119.9\text{K}$; $\nu = 108.3\text{KHz}$
 $E = 455\text{V/cm}$

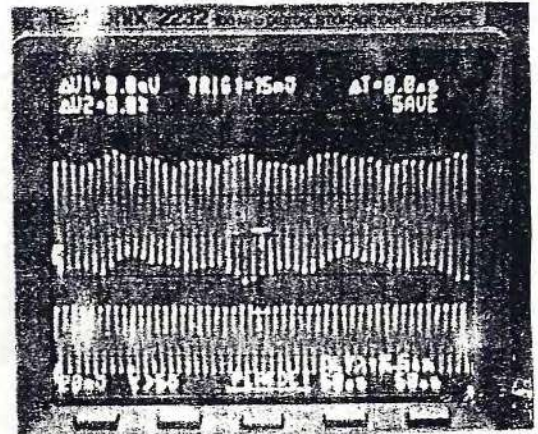


(f) $T = 90\text{K}$; $\nu = 475\text{KHz}$
 $E = 118\text{V/cm}$

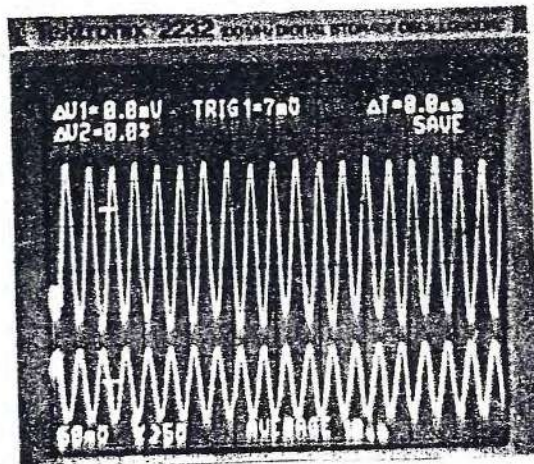
Figura 7.27 - Geração de sub-harmônicos de alta ordem (veja tabela 7.4).



(a) $T = 90K$; $\nu = 475KHz$

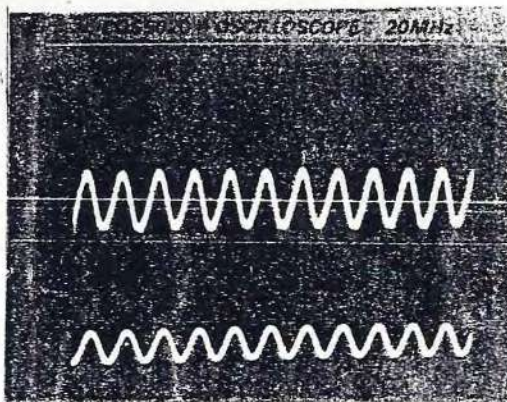


(b) $T = 119.8K$; $\nu = 100KHz$

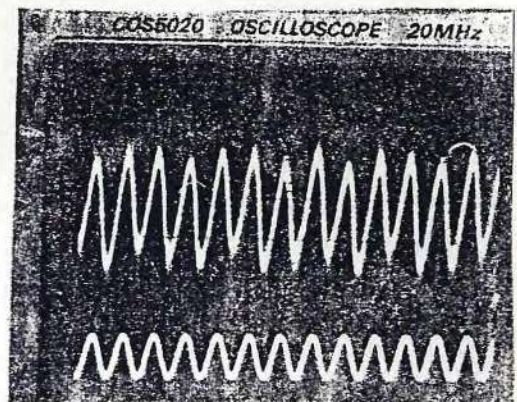


(c) $T = 125K$; $\nu = 180.5KHz$

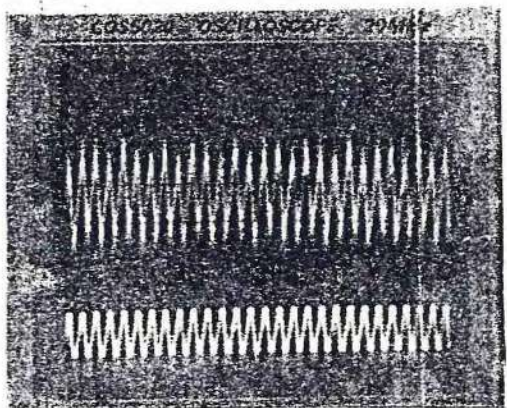
Figura 7.28 - Várias curvas que não apresentam período definido na tela do osciloscópio (veja tabela 7.5).



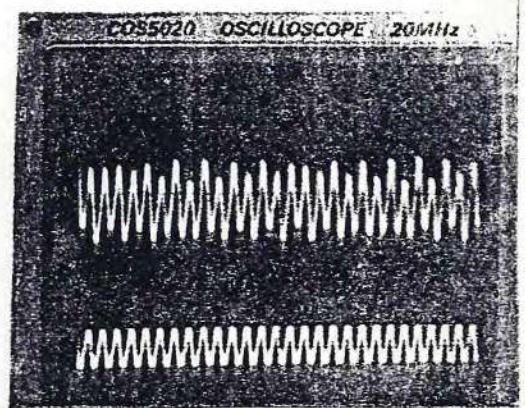
(a) $E = 74 \text{ V/cm}$



(b) $E = 103 \text{ V/cm}$

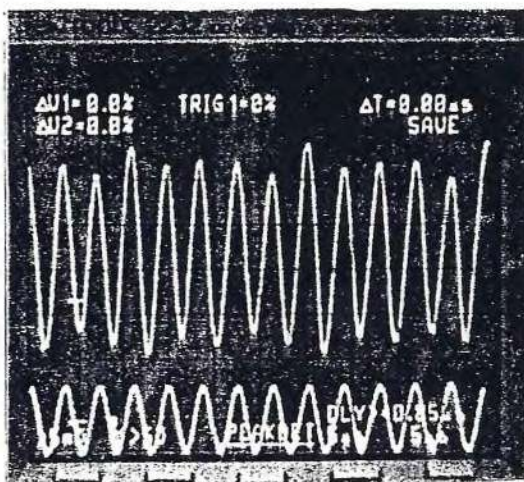


(c) $E = 104.5 \text{ V/cm}$

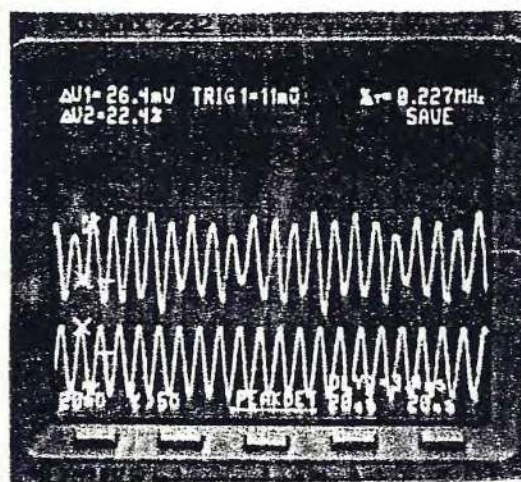


(d) $E = 118 \text{ V/cm}$

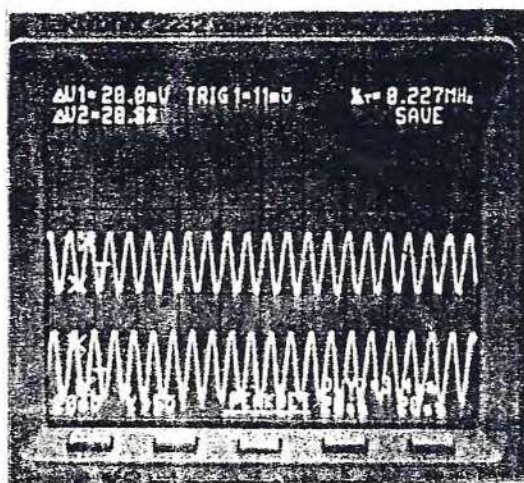
Figura 7.29 - Geração de sub-harmônicos em função do campo elétrico aplicado na temperatura de $T = 90\text{K}$ e $\nu_0 = 475\text{KHz}$.



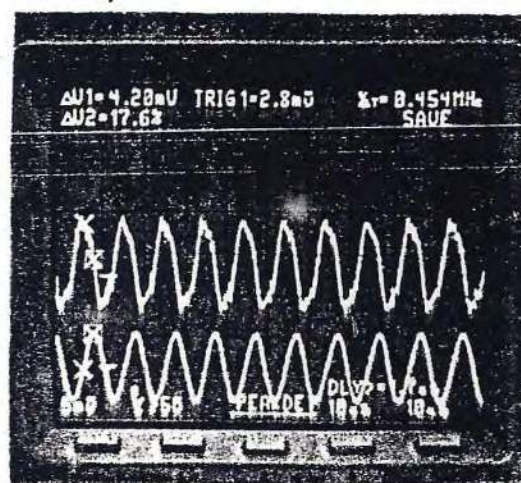
(a) $T = 120\text{K}$



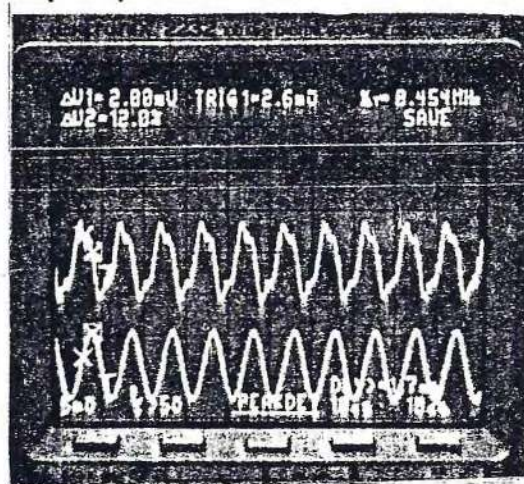
(b) $T = 120.9\text{K}$



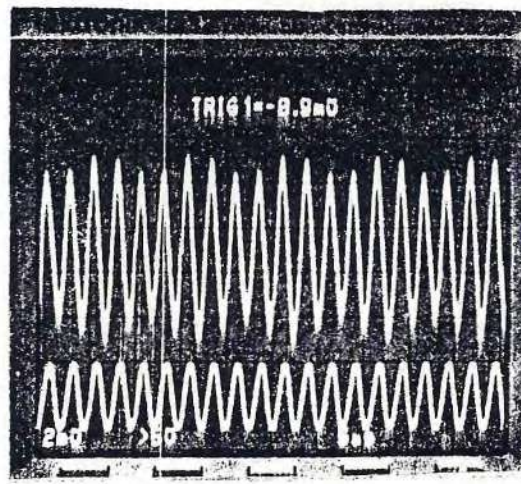
(c) $T = 121.6\text{K}$



(d) $T = 121.7\text{K}$



(e) $T = 123.1\text{K}$



(f) $T = 130\text{K}$

Figura 7.30 - Efeitos não lineares no KDP em função da temperatura para temperaturas próximas da temperatura de Curie (veja tabela 7.6).

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

Começamos este trabalho no Capítulo I apresentando um discussão geral dos trabalhos realizados no KDP, em diversas técnicas, sobre as transições de fase que este material apresenta quando submetido a variações de temperatura e/ou pressão hidrostática. Nos capítulos II a VII apresentamos um tratamento detalhado sobre o procedimento experimental, teoria e resultados de nossas medidas no KDP em função da temperatura, pressão uniaxial e campo elétrico aplicado. Faremos neste capítulo um breve resumo dos resultados mais importantes discutidos nos capítulos anteriores.

1. No capítulo II discutimos detalhadamente o procedimento experimental e apresentamos um novo método para a observação de ressonâncias piezoelétricas e efeitos não lineares em materiais piezoelétricos.

2. No capítulo III discutimos algumas das propriedades físicas do KDP em função da temperatura e/ou campo elétrico estático aplicado.

3. No capítulo IV apresentamos e fazemos uma discussão detalhada dos nossos espectros Raman obtidos na temperatura ambiente e os comparamos com aqueles obtidos por outros pesquisadores.

4. No capítulo V apresentamos e discutimos os resultados experimentais de espalhamento Raman em função da pressão uniaxial e temperatura e espalhamento Raman em função de um

campo elétrico estático aplicado na amostra, em diferentes temperaturas.

Observamos que a KDP exhibe transições de fase quando submetido tanto a pressão uniaxial como a campo elétrico estático aplicados em direções preferenciais das estruturas cristalinas. Através da análise de teoria de grupos e dos nossos resultados experimentais, concluímos que o KDP exhibe a mesma transição de fase tanto quando submetido a pressão uniaxial quanto a um campo elétrico estático.

5. No capítulo VI apresentamos as medidas de constante dielétrica em função da pressão uniaxial e temperatura e constante dielétrica em função de um campo elétrico estático aplicado em direções preferenciais das estruturas cristalinas. Estas medidas vieram a confirmar nossas conclusões sobre os resultados experimentais de espalhamento Raman.

6. No capítulo VII apresentamos nossos resultados experimentais sobre efeitos lineares e não lineares nos cristais de KDP. Estudamos a transição de fase ferroelétrica do KDP e Sal de Rochelle através de ressonâncias piezoelétricas e mostramos a diferença no carácter destas transições. Usamos um método, descoberto por nós mesmos, para observar efeitos não lineares no KDP. Destas experiências observamos geração de harmônicos de ordem tão alta quanto 9 e geração de sub-harmônicos de ordem tão elevada quanto um período 14. Observamos também várias curvas que não apresentavam período definido na tela do osciloscópio, sendo uma evidência que podemos ter observado caos no KDP.

Finalmente, discutimos um modelo microscópico fenomenológico para explicar os efeitos lineares e não lineares observados no KDP usando o nosso método experimental.

Trabalhos futuros poderão ser realizados, usando novas técnicas teóricas e experimentais, no sentido de melhor entender estas novas transições de fase que o KDP exhibe quando submetido a variações de temperatura, pressão uniaxial e campo elétrico estático aplicado no KDP. Em particular, seria interessante observarmos a influência da pressão uniaxial sobre o modo central do KDP próximo a transição de fase ferroelétrica e medir a polarização saturada da nova fase que o KDP exhibe quando sua estrutura é deformada homogeneamente.

A respeito das medidas de efeitos não lineares no KDP, é preciso repetir várias medidas sobre geração de sub-harmônicos, utilizando um equipamento adequado na obtenção dos dados experimentais e analisá-los quantitativamente à luz da teoria sobre caos existente na literatura.