

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

"MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA NO KH_2PO_4 SUBMETIDO A
CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO UNIAXIAL"

Marcos Antonio Araujo Silva

ORIENTADOR: *Francisco Erivan de Abreu Melo*

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

1990

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

S581m Silva, Marcos Antônio Araújo.

Medidas de constante dielétrica no KH_2PO_4 submetido a condições de temperatura e pressão uniaxial / Marcos Antônio Araújo Silva. – 1990.

93 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1990.

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

1. Pressão. 2. Cristais. I. Título.

CDD 530

MEDIDAS DE CONSTANTE DIELÉTRICA NO KH_2PO_4 SUBMETIDO A
CONDIÇÕES DE TEMPERATURA E PRESSÃO UNIAXIAL

MARCOS ANTONIO ARAUJO SILVA

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

Comissão Julgadora:

Francisco Erivan de Abreu Melo - ORIENTADOR

UFC

Bernhard Joachim Mokross

IFQSC-USP

Josué Mendes Filho - UFC

Aprovada em: 14 de setembro de 1990

DEDICATÓRIA

Aos meus pais

Antônio Domingos da Silva
(*in memoriam*).

e

Francisca Araújo Silva.

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

A meu irmão *Antonio Taumaturgo*, que com sua ajuda tornou menos árdua esta caminhada.

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

Ao Prof. *Erivan* pela tolerância, apoio e orientação a mim dispensados durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. *Josué* pelo apoio e discussão empreendidos no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. *Germano* pela discussão e ajuda no laboratório de medidas dielétricas.

Ao Prof. *Evangelista* pelas discussões e sugestões.

Aos demais professores que contribuíram para minha formação.

Ao colega e amigo *Sanclayton* pela ajuda nas experiências.

A *Amazônia*, estudante de Iniciação Científica, pelos cristais de KDP e amizade.

Aos colegas, *Ramos, Paulo de Tarso, Ana Emília, Simone, Pádua, Kleber, Guilherme, Raimundo, Regina Célia, Carla, Jefferson, Jacinto, Regina Márcia e Daniel* pela convivência e amizade.

Ao *Dedê* pelo excelente desempenho na confecção das figuras.

A *Regina Fátima Alves da Costa* pela dedicação e presteza com que datilografou este trabalho.

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

RESUMO

Medidas de constante dielétrica foram realizadas no KH_2PO_4 (KDP) em função da pressão uniaxial e temperatura. A transição de fase P.E. \leftrightarrow F.E. foi estudada em função da temperatura em várias pressões mantidas fixas com a força aplicada nas direções $[001]$, $[\cdot 100]$ e $[110]$ da estrutura tetragonal do KDP. Das medidas com a força aplicada na direção $[001]$, $[\cdot 100]$ foi-nos possível determinar a variação da temperatura de transição, T_c , com a pressão. O valor de $\frac{dT}{dP}$ está em bom acordo com aquele obtido de medidas com pressão hidrostática e é visto por nós, que a direção ferroelétrica é a responsável pelo abaixamento da temperatura de transição T_c , com a força aplicada na direção $[001]$ da fase paraelétrica do KDP. Determinamos também a variação da constante de Curie-Weiss com a pressão P para a força aplicada na direção do eixo ferroelétrico. Das medidas de constante dielétrica em função da temperatura para várias pressões fixas com $\vec{F} // [110]$ da estrutura tetragonal para $T > T_c$ e $\vec{F} // [100]$ da estrutura ortorrômbica para $T < T_c$, observamos as transições de fase estruturais previstas pela teoria de potencial de deformação. Nossas medidas vieram a confirmar os resultados de medidas de Espalhamento Raman obtidos por nós mesmos. A nova fase, N.F.E., é ferroelétrica e é observada quando o cristal está submetido a variações de pressões para temperaturas próximas a temperatura de transição P.E. \leftrightarrow F.E., $T_c = 122\text{K}$. A transição

de fase P.E. \leftrightarrow N.F.E. é via força de cisalhamento para $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ e o cristal passa da estrutura tetragonal com grupo de simetria D_{2d}^{12} para uma estrutura ortorrômbica com grupo de simetria $C_{2v}^{s \neq 19}$. Esta transição era esperada, já que a constante elástica C_{66} vai zero quando a temperatura do cristal aproxima-se de $T_c = 122K$. Na transição de fase F.E. \rightarrow N.F.E., para $\vec{F} // [100]_{C_{2v}}$, o cristal mantém a estrutura ortorrômbica mas muda o grupo de simetria C_{2v}^{19} para $C_{2v}^{s \neq 19}$. Esta transição é entendida com base na mudança de sítios de simetria dos íons que compõem o cristal. Destas medidas foi determinado o ponto (0,15 Kbar; 121K) como o ponto de coexistência destas três fases cristalinas que o KDP apresenta quando submetido a variações de temperatura e pressão uniaxial para temperaturas próximas a $T_c = 122K$. Das medidas de constante dielétrica para $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ variando tanto temperatura como a pressão, observamos que a transição N.F.E. \leftrightarrow P.E. é reversível e que a transição F.E. \rightarrow N.F.E. é irreversível. Isto vem mais uma vez confirmar nossas medidas Raman.

Realizamos também medidas de constante dielétrica em função da pressão nas temperaturas de 125K e 118K mantidas constantes durante as medidas.

Finalmente, discutimos as medidas de constante dielétrica em função da temperatura juntamente com as medidas de constante dielétrica em função da pressão, a luz das contribuições implícitas (relativa a expansão térmica) e explícitas, que reflete as mudanças nas polarizabilidades da rede cristalina e que contribuem para a anomalia da constante dielétrica na transição de fase ferro

elétrica que o KDP apresenta em 122K.

ABSTRACT

Measurements of the dielectric constant done on KH_2PO_4 (KDP) as a function of the uni-axial pressure and temperature. The phase transition P.E. \rightleftharpoons F.E. was studied as a function of temperature at various fixed pressures with forces applied in $[001]$, $[100]$ and $[110]$ directions of the tetragonal structure of KDP. With the force on $[001]$ and $[100]$ directions we could determine the variation of the phase transition temperature T_c with the pressure. The value of dT_c/dP is in good concordance with the one obtained from hydrostatic pressure measurements. The ferroelectric direction is responsible by the lowering of T_c when the force is applied on the $[001]$ directions of the paraelectric phase of KDP. We also determined the variation of the Curie-Weiss constant with the pressure when the force is applied on the direction of the ferroelectric axis. From the measurements of dielectric constant against temperature for various fixed pressures with F parallel to the $[110]$ direction of the tetragonal structure when $T > T_c$ and parallel to the $[100]$ direction of the orthorhombic structure when $T < T_c$, we observed structural phase transitions predicted by the deformation potential theory. Our measurements confirmed the results from Raman scattering that we had previously obtained.

The new phase (N.F.E.) is ferroelectric and is observed when the crystal is under pressure at temperatures near the transition temperature $T_c = 122\text{K}$. The phase transition P.E. \rightarrow N.F.E. is due to a shearing force when \vec{F} is parallel to $[100]$ of D_{2d} and the crystal goes from the tetragonal structure, with a D_{2d} group symmetry to an orthorhombic structure with a symmetry group $C_{2v}^{s\neq 19}$. This transition was expected since C_{66} goes to zero when the temperature gets near to $T_c = 122\text{K}$.

At the F.E. \rightarrow N.F.E. phase transition, when \vec{F} is parallel to $[100]$ of C_{2v} , the crystal maintains the orthorhombic structure but changes the symmetry group from C_{2v}^{19} to $C_{2v}^{s\neq 19}$. This transition is understood as due to changes in the symmetry sites of the ions. From these measurements the point where the three crystalline phases coexist was determined as (0,15Kbar, 121K).

From the measurements of the dielectric constant when \vec{F} is parallel to $[110]$ of D_{2d} , changing both the temperature and the pressure, we observed that the N.F.E. \leftarrow P.E. transition is reversible while the F.E. \rightarrow N.F.E. transition is irreversible. This is also a confirmation of the Raman results already obtained.

We also did measurements of the dielectric constant as a function of pressure at 125K and 118K.

Finally we discuss the measurements of dielectric constant as a function of both uni-axial pressure and temperature taking into account the implicit and explicit contributions (as related to the thermal expansion) that

reflect the changes in the polarizability of the crystalline lattice and contribute to the anomaly of the dielectric constant in the ferroelectric phase transition that KDP undergoes at 122K.

Í N D I C E

	Pág.
DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL.....	07
2.1. Medidas de Constante Dielétrica.....	07
2.2. Controle de Temperatura.....	08
2.3. Pressão Uniaxial.....	09
2.4. As Amostras.....	10
CAPÍTULO III - PROPRIEDADES FÍSICAS DO KDP.....	12
3.1. Estrutura Cristalina do KDP.....	12
3.2. Módulo de Elasticidade Volumétrica..	14
3.3. As Compressibilidades Isotérmicas Volumétricas.....	20
CAPÍTULO IV - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	23
4.1. Dielétricos e Ferroelétricos.....	23
4.1.1. Propriedades Dielétricas.....	23
4.1.2. Polarizabilidade Eletrônica..	28
4.1.3. Cristais ferroelétricos.....	30
4.1.4. A Catástrofe da Polarização..	31
4.2. Transição de fase estrutural.....	33
4.3. Efeito da Pressão Uniaxial na Sime tria dos Cristais.....	35

CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. Medidas da Constante Dielétrica em Função da Temperatura para várias pressões.....	40
5.2. Medidas Mistas.....	44
5.3. Medidas de Constante Dielétrica em função da pressão uniaxial em várias temperaturas.....	46
5.4. Dependência Explícita da Constante Dielétrica com pressão e temperatu <u>r</u> ra.....	48
CAPÍTULO VI - CONCLUSOES.....	60
APÊNDICE A.....	64
FÍGURAS:.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

O KH_2PO_4 (KDP) é um cristal muito estudado por pertencer a uma classe de cristais que exibem uma transição de fase ferroelétrica. A dinâmica de transição de fase estrutural do KDP com a temperatura e pressão, pode ser resumida como segue:

1. Fase Paraelétrica, estrutura tetragonal pertencente ao grupo D_{2d}^{12} e existe no intervalo de temperatura de 122K a 453K.
2. Fase Ferroelétrica, estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo C_{2v}^{19} , existindo para temperatura abaixo de 122K.
3. Fase não polar, estrutura monoclínica que existe no intervalo de temperatura de 453K a 525K, que é o ponto de fusão do KDP, esta fase não é objeto de estudo deste trabalho.
4. Nova Fase Ferroelétrica, estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo C_{2v}^s , $s \neq 19$, existindo nos intervalos de temperatura (77K - 125K) e pressão (0,16Kbar-1,0Kbar) medidos em nosso laboratório.

Devido ao seu caráter ferroelétrico, muitas propriedades físicas e eletro-ópticas foram extensivamente estudadas em função da temperatura e pressão por várias técnicas: espalhamento Raman e Brillouin (1-3); absorção de radiação infravermelho (4-12); NMR (13-15); difração de nêutrons (16-17); me

didadas de birrefringência (18); calor específico (19-24); condutividade (25) e medidas de constante dielétrica (26-27). Além disso, os cristais de KDP são largamente usados em tecnologia de laser (28) e aparelhos eletro-mecânicos e eletro-ópticos (29).

A ferroeletricidade no KDP foi descoberta por **Busch** (30) que observou uma divergência na constante dielétrica K_{zz} para temperaturas próximas de T_c . **Slater** e **Takagi** (31) foram pioneiros no estudo de propriedades ferroelétricas do KDP. Eles identificaram a transição ferroelétrica mas não obtiveram sucesso em explicar o mecanismo que a governa. Estudos de Raios-X feito por **Frazer** e **Pepinsky** (32) mostram que na fase ferroelétrica os íons K^+ , P^{+5} e O^{-2} são deslocados ao longo do eixo cristalográfico c , relativamente às suas posições simétricas na fase paraelétrica, e que estes deslocamentos explicam satisfatoriamente a grandeza observada na polarização saturada. **Binc** (33-34) propôs um modelo no qual o próton sofre um efeito de tunelamento entre dois mínimos de energia ao longo da ligação $O-H---O$. **Tokunaga** e **Matsubara** (35) mostraram que este modelo é insuficiente para explicar a transição de fase ferroelétrica e também para explicar a variação na polarização espontânea por meio do efeito isotópico. Eles propuseram um modelo de ordem-desordem admitindo que existem duas configurações possíveis para o complexo $[K-PO_4]$. **Kobayashi** (36) explicou a transição ferroelétrica baseado no acoplamento entre o modo de tunelamento de próton e a vibração do modo ótico do complexo $[K-PO_4]$ ao longo do eixo cristalográfico c . **Silva** e **Rovers** (37) propuseram um modelo de um poço de potencial associado com o efeito de tu-

nelamento. Comparando resultados experimentais sobre a dependência isotópica da temperatura crítica, constante de Curie e polarização máxima espontânea relativa ao zero absoluto; concluem que, não se permite ainda uma determinação a favor da característica de um poço duplo ou ordem-desordem para estes cristais ferroelétricos. Como síntese desses estudos, **Tokunaga** (38) propôs um modelo de ordem-desordem do dipolo PO_4^{-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} (39).

K.C.Serra et. al. (40), fizeram estudos de espectroscopia Raman variando a temperatura de 10K até 476K, onde foram feitas medidas detalhadas das frequências e larguras de linha dos modos ativos no Raman e onde foi detectada uma nova transição de fase que acontece no intervalo de temperatura de 14K a 100K. Recentemente **S.G.C. Moreira** et al (41) observaram, por Espalhamento Raman, uma nova fase ferroelétrica no KDP que existe para pressões uniaxiais maiores que 0,16Kbar no intervalo medido de 125K a 77K. Eles identificaram esta nova fase do KDP como tendo estrutura ortorrômbica com grupo $C_{2v}^s \neq 19$, diferindo assim da fase ferroelétrica original na classe s. Esta transição é induzida por uma força aplicada na direção $[110]$ para $T > T_c$ e $[100]$ para $T < T_c$. A transição P.E. \leftrightarrow N.F.E. é reversível tanto na variação da pressão como da temperatura, enquanto que a transição F.E. \rightarrow N.F.E. só pode ser atingida por meio de variações da pressão e é vista como irreversível. O mecanismo que governa a transição P.E. \leftrightarrow N.F.E. é via força de cisalhamento na direção $[110]_{D_{2d}}$ onde a constante elástica C_{66} vai a zero em T_c .

Enquanto que a transição FE \rightarrow NFE foi explicada pela mudança de sítios dos íons PO_4^{-3} , saindo de sítios de simetria C_2 para sítios de simetria C_1 na estrutura ortorrômbica para $T < T_c$.

Neste trabalho fazemos o estudo da dependência das constantes dielétricas K_{zz} , K_{xx} e K_{xy} em função da temperatura em várias pressões mantidas constantes, assim como, a dependência destas constantes em função da pressão em várias temperaturas mantidas constantes, tanto na fase paraelétrica como na ferroelétrica, para a força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ e $[110]$ da estrutura tetragonal do KDP. As medidas realizadas com a força na direção $[110]_{D_{2d}}$ vieram confirmar os resultados obtidos por **Moreira** et al (42). Para a força na direção $[001]_{D_{2d}}$ determinamos os valores das constantes de Curie-Weiss com a pressão, assim como a variação da temperatura de transição com a pressão uniaxial. Das medidas das constantes dielétricas K_{zz} e K_{xx} em função da temperatura e pressão uniaxial, podemos estimar as anarmonicidades que são responsáveis pelas anomalias na constante dielétrica do KDP, na transição ferroelétrica. Os efeitos anarmônicos são de particular importância no potencial iônico. Estes efeitos são responsáveis pela expansão térmica e tempo de vida finita dos auto-modos da Hamiltoniana harmônica (fônons). Eles também são responsáveis pela dependência das frequências dos fônons com a pressão e temperatura, ou em última análise, pela dependência das constantes dielétricas com a pressão e temperatura.

A temperatura atua da seguinte maneira: ela altera o espaçamento interatômico de equilíbrio via expansão térmi-

ca e também muda a amplitude de vibração de cada átomo em torno das posições de equilíbrio, isto é, o número de ocupação de fônons, mudando assim a polarizabilidade do cristal. Estes efeitos contribuem para a dependência da constante dielétrica com a temperatura a pressão constante e são conhecidas como contribuições "implícitas" (volume driven) e "explícita" (occupation number driven), respectivamente, de acordo com a nomenclatura definida por Zallen e Slade (43). Para separarmos estas contribuições, é necessário termos medidas independentes da dependência da constante dielétrica com a pressão e temperatura. Estas dependências são combinados para separar as contribuições anarmônicas implícitas das explícitas. Este procedimento foi aplicado em estudos de anarmonicidades para vários cristais ferroelétricos (44). As anarmonicidades explícitas para as constantes dielétricas K_{zz} e K_{xx} da fase para-elétrica são vistas como termos dominantes para todo intervalo de temperatura estudado. Concluimos que a variação das polarizabilidades da rede ($\alpha_{i.r.}$) com a temperatura é a responsável pela grande anarmonicidade existente nas constantes dielétricas K_{zz} e K_{xx} na transição de fase ferroelétrica em $T_c = 122K$.

O restante deste trabalho é organizado como segue. No Capítulo (II) descrevemos todo o procedimento experimental e a obtenção e preparação das amostras. No Capítulo (III) fazemos uma exposição sobre algumas das propriedades físicas do KDP, bem como, calculamos as compressibilidades isotérmicas e os coeficientes de expansão térmica a partir de resultados obtidos por outros pesquisadores. No Capítulo (IV) fazemos uma breve exposição sobre teorias para transições ferroelétricas e

transição de fase induzidas por pressão uniaxial. No Capítulo (V) apresentamos e discutimos os resultados experimentais, por nós obtidos, mostrando com detalhes as transições de fase que o KDP exhibe em função da pressão uniaxial e temperatura. No Capítulo (VI) apresentamos nossas conclusões e sugerimos novas propostas de trabalhos que podem complementar e ajudar a esclarecer a dinâmica destas transições.

CAPÍTULO II

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo nós tratamos da descrição da aparelhagem utilizada nas experiências, bem como do procedimento para suas realizações. Inicialmente descrevemos as medidas de constante dielétrica, em seguida tratamos do sistema de controle de temperatura. Depois fazemos uma descrição da máquina usada para aplicar pressão uniaxial e finalmente descrevemos a obtenção e preparação das amostras de KDP.

2.1. Medidas de Constante Dielétrica

As medidas de constante dielétrica foram realizadas num equipamento fabricado pela General Radio Co., constituído por uma ponte de capacitância, modelo 1615-A, com alcance de 10^{-4} pF a 10^3 pF, um oscilador de áudio, modelo 1311-A, com alcance de 50Hz a 10KHz e um detetor de nulo, modelo 1232-A. Todas as medidas foram realizadas no modo de três terminais, um dos quais proporcionava uma blindagem no sinal medido através dos outros dois. Tais medidas foram feitas numa frequência de 10KHz. O esquema das experiências é mostrado na Figura (II-1). A amostra depois de preparada, como será descrito mais adiante, é colocada no cabeçote para aplicar pressão uniaxial conforme a Figura (II-2). As placas do capacitor têm forma circular e são

isoladas eletricamente do restante do sistema por duas pastilhas de safira. O terminal do termopar é soldado em uma das placas. Para melhorar o contato da amostra às placas, uma camada de tinta de prata é posta entre a amostra e as placas.

2.2. Controle de Temperatura

Dois tipos de experiências foram realizadas. Um no qual mantemos a pressão constante e variamos a temperatura, isobáricas, e outro no qual mantemos a temperatura constante e variamos a pressão, isotérmicas. Em ambos os casos o máximo controle da temperatura é indispensável. Para tanto, utilizamos um criostato cilíndrico de vidro pirex com uma janela transparente, no qual introduzimos o cabeçote da máquina de pressão uniaxial. Adicionamos nitrogênio líquido no criostato até certo nível, com o devido cuidado para não molhar a amostra, o que era observado através da janela transparente. Aferimos a temperatura da amostra através de um termopar de cobre-constantan com referência de água-gelo em equilíbrio, e lidas em um multímetro digital de quatro casas decimais da Hewlett-Packard, modelo 3465-A. Anexamos à haste da máquina de pressão uniaxial, quatro hastes metálicas para facilitar a troca de calor por condução e acoplamos uma resistência elétrica ao cabeçote móvel, ligada a uma fonte de tensão ajustável. Foi possível um adequado controle de temperatura e conseguimos precisão até a quarta casa decimal na leitura do termopar.

2.3. Pressão Uniaxial

A máquina de pressão uniaxial é constituída de duas partes a saber, uma mecânica e uma eletro-eletrônica. Ela foi construída na oficina mecânica do Departamento de Física da UFC.

2.3.1. Parte Eletro-Eletrônica ~

A parte eletro-eletrônica é usada para medir a distensão de uma mola de constante elástica conhecida ($k = 2,59\text{N/m}$), a partir da qual, em se conhecendo a área da amostra sabemos a pressão aplicada à mesma. Esta parte é constituída por: dois LVDT, que é um solenóide e núcleo de alta precisão e que possui linearidade entre o deslocamento do núcleo e a voltagem induzida; um osciloscópio, fabricado pela Tektronix Inc. Portland, Oregon USA, modelo 543B; um oscilador, fabricado pela Hewlett, USA, modelo 209A; e uma fonte de tensão. Veja Figura (II-3 (b)).

2.3.2. Parte Mecânica

A parte mecânica é constituída de: suportes; uma alavanca interfixa; uma mola; um cabeçote regulável e móvel, sob o qual colocamos a amostra; e um parafuso longo através do qual a alavança desloca o cabeçote, pressionando a amostra. Observe a Figura (II-2 (a)).

2.3.3. Funcionamento

O sistema funciona da seguinte maneira: dos dois LVDT, um fica no interior da máquina de pressão com o núcleo preso a extremidade da mola, qualquer distensão desloca o núcleo do LVDT. O outro LVDT fica com o núcleo preso a um micrômetro, fora da máquina de pressão. Estando os dois núcleos dos LVDT na mesma posição relativa, o sinal visto no osciloscópio, enviado pelo oscilador, tem amplitude mínima, zero. Algum afastamento da posição de equilíbrio é percebido pelo aumento da amplitude do sinal no osciloscópio. À medida que pressionamos a amostra há um desequilíbrio entre os LVDT. Deslocando o outro LVDT ligado ao micrômetro restabelecemos o equilíbrio, zerando o sinal no osciloscópio. Assim, sabemos de quanto distendeu a mola. Por meio da lei de Hooke $F = KX$, sabemos a força aplicada na amostra.

Usando as dimensões reais da máquina de pressão, achamos para a pressão sobre uma amostra de área S , em mm^2 , a seguinte relação

$$P = \frac{2,59342}{S} \cdot \Delta x$$

onde Δx é medido em mm e a pressão em Kbar.

2.4. As Amostras

As amostras de KDP foram crescidas no Departamento de Física da UFC, pelo método de evaporação lenta a temperatu

ra controlada de soluções supersaturadas em água tridestilada, a partir do pó fornecido pela VETEC. As amostras assim obtidas eram cortadas ou numa máquina a fio de diamante, semelhante a Lastec, modelo 2006A, fabricada pelo Departamento de Física da UFC ou em outra máquina a disco de diamante, fabricado pela South Bay Technology, Inc., modelo 650. As amostras eram cortadas em forma de placas retangulares nas direções $[100]$, $[001]$ e $[110]$, que eram cuidadosamente definidas através de um microscópio polarizador. As espessuras das amostras variaram, aproximadamente, de 0,50mm a 0,90mm e as áreas variaram, aproximadamente de $5,00\text{mm}^2$ a $25,00\text{mm}^2$

CAPÍTULO III

PROPRIEDADES FÍSICAS DO KDP

Neste Capítulo faremos uma descrição da estrutura cristalina do KDP, assim como uma breve apresentação do comportamento das constantes elásticas C_{ij} e dos parâmetros de rede com a temperatura. Apresentamos também como as constantes de rede variam com a pressão hidrostática e a partir desses determinamos os valores dos módulos de elasticidade volumétrica (bulk modulus), os valores das compressibilidades isotérmicas e os coeficientes de expansão volumétrica.

3.1. Estrutura Cristalina do KDP

De acordo com (45,46) as estruturas do KDP foram determinadas para as temperaturas $T > T_c$ e $T < T_c$ da transição ferroelétrica que ocorre em $T_c = 122K$.

Para $T > T_c$ a estrutura é tetragonal pertencente ao grupo D_{2d}^{12} ($I\bar{4}2d$) onde sua célula unitária contém 4 moléculas e suas dimensões em $T = 26^\circ C$ são:

$$\begin{aligned} a_o &= 7,448 \text{ \AA} \\ c_o &= 6,977 \text{ \AA} \end{aligned} \tag{III-1}$$

Com a finalidade de compararmos mais facilmente as duas estruturas, a forma tetragonal pode ser escrita através de uma nova célula com oito moléculas onde sua aresta é a diagonal da célula supra mencionada: e o novo grupo é C_{2v}^{19} (F4d2). Suas dimensões são:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{2} a_0 = 10,48 \text{ \AA} \\ c &= c_0 = 6,977 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

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

$$\begin{aligned} K(1) &: (0,0,1/2); (1/4,1/4,1/4) \text{ f.c.} \\ P(2) &: (0,0,0); (1/4,1/4,3/4) \text{ f.c.} \\ Q(3) &: (x,y,z); (\bar{x},\bar{y},z); (\bar{x}+1/4, y+1/4,z+3/4); \\ &(x+1/4,\bar{y}+1/4,z+3/4); (\bar{y},x,\bar{z}); (y,\bar{x},\bar{z}); (y+1/4,x+1/4,\bar{z}+3/4); \\ &(\bar{y}+1/4,\bar{x}+1/4,\bar{z}+3/4) \text{ f.c.} \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

onde $x = 0,118\text{\AA}$, $y = 0,033\text{\AA}$ e $z = 0,132\text{\AA}$.

Para $T < T_c$ a estrutura é ortorrômbica e a célula unitária contém oito moléculas, pertencente ao grupo C_{2v}^{19} (Fdd2) e suas dimensões são:

$$a'_0 = 10,53\text{\AA}; \quad b'_0 = 10,44\text{\AA} \quad e \quad c'_0 = 6,90\text{\AA} \quad (\text{III-4})$$

os átomos posicionam em:

(4): $(0,0,u)$; $(1/4,1/4,u+3/4)$ f.c.

(5): (x,y,z) ; (\bar{x},\bar{y},z) ; $(x+1/4, \bar{y}+1/4, z+3/4)$; (III-5)

$(\bar{x}+1/4, y+1/4, z+3/4)$ f.c.

A probabilidade de encontrar os átomos nesta célula e maior nas seguintes posições:

P: (4) com $u = 0\text{Å}$

K: (4) com $u = 0,512\text{Å}$ (III-6)

O(A): (5) com $x = 0,116\text{Å}$, $y = 0,035\text{Å}$ e $z = 0,136\text{Å}$

O(B): (5) com $x = -0,035\text{Å}$, $y = 0,116\text{Å}$ e $z = 0,124\text{Å}$

O hidrogênio está assimetricamente colocado entre dois oxigênios ao longo da linha O-H---O, de tal maneira que as duas distâncias H-O são $1,04\text{Å}$ e $1,45\text{Å}$, veja Figura (III-1). (47)

3.2. Módulo de Elasticidade Volumétrica

Seja ρ a densidade de massa dada por:

$$\rho = m/V \quad (\text{III-7})$$

onde m é a massa das moléculas na célula unitária e V é o volume da célula unitária. Calculando a massa atômica do KH_2PO_4 e sabendo que

$$1 \text{ u.m.a.} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} \quad (\text{III-8})$$

teremos

$$m_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 225,96964 \times 10^{-24} \text{ g} \quad (\text{III-9})$$

Os volumes das células unitárias do KDP nas fases tetragonal e ortorrômbica são, respectivamente:

$$= a_o c_o = 386,202 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (\text{III-10})$$

$$V_o = a'_o b'_o c'_o = 758,539 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Assim, as densidades nas duas fases são:

$$4 m_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 2,3404 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{III-11})$$

para a fase tetragonal e

$$\frac{8 m_{\text{KH}_2\text{PO}_4}}{V_o} = 2,3832 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{III-12})$$

para a fase ortorrômbica.

A Figura (III-2) mostra a dependência das constantes elásticas do KDP com a temperatura segundo Zwicker (48), como mostrado na pág. 39 da coleção "Solid State Physics", volume 4.

O módulo de elasticidade volumétrica (bulk modulus) pode ser calculado a partir das constantes elásticas com

$$B = 1/\kappa_V \quad (\text{III-13})$$

onde κ_V é dado por (49):

$$\kappa_V = -\frac{1}{P} \sum_i \epsilon_{ii} \quad (\text{III-14})$$

onde ϵ_{ii} são os elementos da diagonal do tensor de deformação (stress tensor) e P é a pressão. Para fase tetragonal do KDP, a relação entre ϵ_{ij} e o tensor de tensão (σ_{ij}) é dada por

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}$$

(III-15)

onde os S_{ij} formam o tensor de compressibilidade elástica.

Assim,

$$\kappa_a = (S_{11} + S_{12} + S_{13})$$

$$\kappa_c = (S_{33} + 2S_{13})$$

$$\kappa_V = 2(S_{11} + S_{12} + 2S_{13} + S_{33}/2)$$

(III-16)

então

$$B = \frac{1}{\kappa_V} = \frac{1}{2(S_{11} + S_{12} + 2S_{13} + S_{33}/2)} \quad (\text{III-17})$$

$$\text{sabemos que } (C_{ij}) = (S_{ij})^{-1} \quad (\text{III-18})$$

onde o C_{ij} formam o tensor de rigidez elástica e S_{ij} é o tensor de compressibilidade elástica. A relação entre C_{ij} e S_{ij} para a estrutura tetragonal é

$$C_{11} + C_{12} = S_{33}/S; \quad C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12}); \quad C_{13} = -S_{13}/S;$$

$$C_{33} = (S_{11} + S_{12})/S; \quad C_{44} = 1/S_{44}; \quad C_{66} = 1/S_{66} \quad (\text{III-19})$$

$$\text{com } S = S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2 = \frac{1}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - C_{13}^2}$$

Substituindo S_{ij} por C_{ij} na eq. (III-16), encontramos

$$\kappa_a = \frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}$$

$$\kappa_c = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} \quad (\text{III-20})$$

$$\kappa_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}$$

então

$$B = \frac{C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (\text{III-21})$$

O módulo de "Bulk" para a estrutura tetragonal na temperatura de 125K pode ser encontrado obtendo os valores dos C_{ij} da Figura (III-2), em unidades de 10^9 dinas/cm²:

$$C_{11} = 771,0; C_{33} = 575,0; C_{12} = -52,1; C_{13} = 171,0 \quad (\text{III-22})$$

Sabendo que

$$1\text{Kbar} = 10^9 \text{dinas/cm}^2 \quad (\text{III-23})$$

temos finalmente que B em 125K e

$$B = 299,51 \text{ Kbar} \quad (\text{III-24})$$

Para a fase ortorrômbica, a eq. (III-14) é escrita como:

$$\kappa_V = (S_{11}+S_{22}+S_{33})+2(S_{12}+S_{13}+S_{23}) \quad (\text{III-25})$$

As relações entre S_{ij} e C_{ij} na estrutura ortorrômbica são dadas por:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= (s_{22}s_{33}-s_{23}^2)/s; & C_{22} &= (s_{11}s_{33}-s_{13}^2)/s; \\
C_{33} &= (s_{11}s_{22}-s_{12}^2)/s; & C_{12} &= (s_{13}s_{23}-s_{12}s_{33})/s; \\
C_{13} &= (s_{12}s_{23}-s_{13}s_{22})/s; & C_{23} &= (s_{12}s_{13}-s_{11}s_{23})/s; \\
C_{44} &= 1/s_{44}; & C_{55} &= 1/s_{55}; & C_{66} &= 1/s_{66}
\end{aligned}
\tag{III-26}$$

$$\text{onde } s = (s_{11}s_{22}s_{33}+2s_{12}s_{13}s_{23}-s_{22}s_{13}^2-s_{11}s_{23}^2-s_{33}s_{12}^2)$$

O módulo "Bulk", da eq. (III-13), é:

$$B = \frac{1}{(s_{11}+s_{22}+s_{33})+2(s_{12}+s_{13}+s_{23})}
\tag{III-27}$$

Como vemos, o módulo de "bulk" escrito em termos dos C_{ij} fica complicado, então, para encontrarmos o valor numérico de B, precisamos dos valores de $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}$ e C_{23} da estrutura ortorrômbica. Infelizmente estes valores não são dados na Figura (III-2). Fazendo uso duma regra empírica que tem se mostrado válida para família de cristais relacionados (50,51).

$$\frac{B_0}{B_T} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_T} \right)^4
\tag{III-28}$$

onde B_0, ρ_0, B_T e ρ_T são os módulos de "Bulk" e as densidades para as fases ortorrômbica e tetragonal, respectivamente. Então, usando os resultados (III-11), (III-12) e (III-24) encontramos

$$B = 322,03 \text{ Kbar} \quad (\text{III-29})$$

para a fase ortorrômbica e temperaturas próximas de $T_c = 122\text{K}$.

3.3. As Compressibilidades Isotérmicas Volumétricas

A Figura (III-3) mostra a dependência com a temperatura das constantes de rede do KDP medidas em relação aos eixos cristalográficos ortorrômbicos seguindo de Quervain (52). As compressibilidades isotérmicas volumétricas podem ser calculadas em 125K e 118K a partir da dependência das constantes de rede com a temperatura na Figura (III-3). As compressibilidades isotérmicas volumétricas são dadas por

$$\beta_v = \frac{\partial \ln V}{\partial T} \quad (\text{III-30})$$

Para a estrutura tetragonal, temos:

$$\beta_v = 2\beta_{a_0} + \beta_{c_0} \quad (\text{III-31})$$

onde $\beta_{a_0} = \frac{\partial \ln a_0}{\partial T}$ e $\beta_{c_0} = \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}$ e para a estrutura ortorrômbica, temos:

$$\beta_{v'} = \beta_{a'_0} + \beta_{b'_0} + \beta_{c'_0} \quad (\text{III-32})$$

onde $\beta_{a'_0} = \frac{\partial \ln a'_0}{\partial T}$, $\beta_{b'_0} = \frac{\partial \ln b'_0}{\partial T}$ e $\beta_{c'_0} = \frac{\partial \ln c'_0}{\partial T}$.

Da Figura (III-3) e usando a eq. (III-4) obtemos,

$$\beta_{a'_0} = \frac{1}{a'_0} \frac{\Delta a'_0}{\Delta T} = -1,83 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$$

$$\beta_{b'_0} = \frac{1}{b'_0} \frac{\Delta b'_0}{\Delta T} = 0,12 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \quad (\text{III-33})$$

$$\beta_{c'_0} = \frac{1}{c'_0} \frac{\Delta c'_0}{\Delta T} = -3,55 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$$

Assim, $\beta_{v'} = -5,26 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \quad (\text{III-34})$

para a estrutura ortorrômbica em 118K.

Para a estrutura tetragonal temos, conforme a Figura (III-3) em 125K:

$$\beta_{a_0} = \frac{1}{a_0} \frac{\Delta a_0}{\Delta T} = -1,53 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \quad (\text{III-35})$$

$$\beta_{c_0} = \frac{1}{c_0} \frac{\Delta c_0}{\Delta T} = -4,09 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$$

Assim, $\beta_{v'} = 2\beta_{a_0} + \beta_{c_0} = -7,15 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \quad (\text{III-36})$

para a estrutura tetragonal em 125K.

O objetivo de encontrarmos os valores dos módulos de "Bulk" e das compressibilidades isotérmicas volumétricas ficará claro no Capítulo V.

O comportamento com a temperatura da constante dielétrica na direção [001] e [100] da estrutura tetragonal e mostrado na Figura (III-4), segundo **Busch** (26). Nossas medidas estão em excelente acordo com os resultados da Figura (III-4) e referência (53).

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

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

Inicialmente expomos um resumo das propriedades dielétricas, em seguida apresentamos a teoria da polarizabilidade eletrônica e então discutimos os cristais ferroelétricos chegando à catástrofe da polarização. Em seguida falamos sobre a teoria da transição de fase estrutural sofrida pelo KDP, e finalmente, a transição de fase induzida por pressão uniaxial.

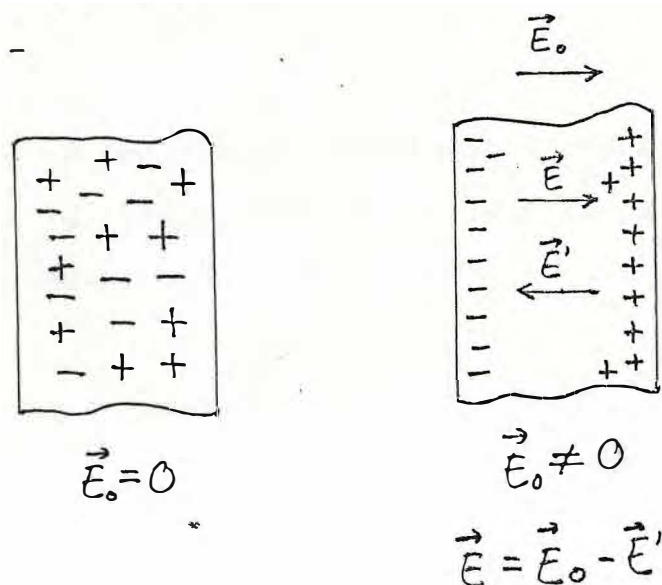
4.1. Dielétricos e Ferroelétricos

4.1.1. Propriedades Dielétricas

A polarização de um cristal produzida por um campo elétrico é um exemplo de uma propriedade de cristal anisotrópico que é representada por um tensor de segunda ordem. Nessa seção, mostraremos como a formulação desta propriedade leva a expressões que governam o comportamento de um cristal anisotrópico em um campo elétrico. Esta formulação está ligada a ferroeletricidade, que é de grande interesse do ponto de vista tanto teórico como prático.

Vamos procurar compreender, do ponto de vista microscópico, quando um dielétrico é submetido à ação de um campo elétrico (54). Existem duas possibilidades. Em alguns dielétricos, os polares, as moléculas já possuem momentos de dipolos permanentes \vec{p} , os quais tendem a se alinharem ao campo elétrico externo. O alinhamento não é total devido a agitação térmica das moléculas. O outro efeito é a indução de momentos de dipolos, que acontece tanto para moléculas polares quanto para as não polares. Este momento de dipolo induzido aparece somente na presença de um campo elétrico externo. Dentro do dielétrico a situação pode ser descrita da seguinte forma: os dielétricos são materiais eletricamente isolantes que não "gostam de doar seus elétrons", isto é, existe um "gap" entre as bandas de valência e condução. Assim, quando um dielétrico está na presença de um campo externo, \vec{E}_0 , este faz com que o centro de gravidade das cargas positivas não coincidam com o centro de gravidade das cargas negativas, gerando assim um momento de dipolo induzido. A Figura (IV-1) abaixo mostra o comportamento de um dielétrico isotrópico nas situações antes e depois de um campo externo aplicado.

FIGURA IV.1. -



Como podemos observar, o dielétrico é neutro tanto sem, como com o campo aplicado. O que é diferente nestas situações é a distribuição de cargas positivas e negativas em relação às suas posições de equilíbrio antes do campo aplicado. Na Figura (IV-1(a)) observamos a seção de uma placa dielétrica, mostrando a distribuição aleatória das cargas positivas e negativas. Na Figura (IV-1(b)) as cargas superficiais produzem um campo \vec{E}' , oposto ao campo \vec{E}_0 aplicado. O campo resultante, $\vec{E} = \vec{E}_0 - \vec{E}'$, no dielétrico é, portanto, menor que o campo aplicado. O que observamos é a diminuição do campo elétrico efetivo dentro do dielétrico.

Suponha que o campo \vec{E}_0 é gerado entre as placas de um capacitor de placas paralelas de área A e separação d . Consideremos esse capacitor preenchido por um dielétrico de constante dielétrica K . Vamos exigir que o dielétrico seja isotrópico (na verdade, o que demonstraremos é válido para qualquer outra situação). Usando a lei de Gauss, podemos mostrar que

$$E = \frac{q}{\epsilon_0 A} \quad (\text{IV-1})$$

onde q é a carga nas placas do capacitor sem o dielétrico, no vácuo. A carga q' induzida na superfície do dielétrico, cargas de polarização, é dada por:

$$q' = q \left(1 - \frac{1}{K} \right) \quad (\text{IV-2})$$

ou

$$\frac{q}{A} = \frac{q'}{A} + \left(\frac{q}{AK\epsilon_0} \right) \epsilon_0 \quad (\text{IV-3})$$

onde q'/A é a carga de polarização dividida pela área da superfície do dielétrico. Multiplicando e dividindo pela espessura do dielétrico d , temos $\frac{q'd}{Ad}$, onde $q'd$ é o momento de dipolo no dielétrico e Ad é o volume do dielétrico. Definimos, então,

$$\vec{P} = \vec{p}/V \quad (\text{IV-4})$$

onde \vec{P} é o vetor polarização elétrica e tem o mesmo sentido do momento de dipolo. $E = \frac{q}{\epsilon_0 KA}$ é o campo elétrico dentro do dielétrico. $\frac{q}{A}$ é a densidade superficial de carga nas placas do capacitor, que não depende do dielétrico. Chamemos $\frac{q}{A} = D$, o deslocamento elétrico. Como os campos \vec{E} e \vec{P} são grandezas vetoriais, então D também é um vetor, \vec{D} . Para materiais isotrópicos temos

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (\text{IV-5})$$

Em geral, temos a relação vetorial:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{IV-6})$$

que é válida tanto para materiais isotrópicos como para anisotrópicos. Outras relações entre \vec{D} , \vec{E} e \vec{P} são (54):

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{IV-7})$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (K-1) \vec{E} \quad \text{ou} \quad \vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

onde $\epsilon = K\epsilon_0$ é a permissividade dielétrica do meio, $\chi = K-1$ é a suscetibilidade dielétrica e ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Assim, podemos escrever

$$\epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (\text{IV-8})$$

ou

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi), \quad (\text{IV-9})$$

Em geral, para materiais anisotrópicos, temos que o campo aplicado em uma direção induz polarização em outra direção. Isto só é possível se ϵ , χ e K ($= \epsilon/\epsilon_0$) forem tensores simétricos. Nestes casos, temos

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (\text{IV-10})$$

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (\text{IV-11})$$

onde, χ_{ij} é o tensor susceptibilidade dielétrica e ϵ_{ij} é o tensor permissividade elétrica. As relações entre ϵ_{ij} , χ_{ij} e K_{ij} são

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) \quad (\text{IV-12})$$

$$K_{ij} = \epsilon_{ij} / \epsilon_0 \quad (\text{IV-13})$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker, definido como zero se $i \neq j$ e um se $i = j$. Todos esses tensores podem ser escritos em relação aos seus eixos principais comuns a todos eles. As relações entre suas componentes principais são:

$$\epsilon_i = \epsilon_0 K_i \quad \text{e} \quad \chi_i = K_i - 1 \quad \text{para} \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{IV-14})$$

As grandezas físicas ϵ, χ e K podem assim caracterizar um dado cristal anisotrópico se observarmos seus comportamentos relativos às suas grandezas e direções em relação aos eixos principais do cristal. Essas grandezas e direções, em geral, dependem da frequência do campo elétrico aplicado, mas elas também dependem de algumas restrições impostas pela simetria do cristal.

4.1.2. Polarizabilidade Eletrônica

A polarizabilidade eletrônica é uma propriedade atômica, que é definida como a relação entre o momento de dipolo atômico e o campo elétrico local, isto é, o campo elétrico efetivo que está atuando no dipolo atômico. Assim,

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\text{local}} \quad (\text{IV-15})$$

onde a unidade da polarizabilidade eletrônica, α , é o comprimento ao cubo.

A polarização do cristal pode ser expressa, aproximadamente, por

$$\vec{P} = \sum_j N_j \vec{p}_j = \sum_j N_j \alpha_j \vec{E}_j(\text{local}) \quad (\text{IV-16})$$

onde N_j é a concentração e α_j é a polarizabilidade do átomo j e $E_j(\text{local})$ é o campo local no átomo j . A constante dielétrica de um cristal depende do arranjo dos átomos na estrutura cristalina, e então, a polarização está relacionada ao campo elétrico macroscópico por meio da constante dielétrica. Todas as equações desenvolvidas na seção anterior envolviam o campo elétrico macroscópico. Queremos encontrar uma relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade eletrônica. Em última análise, estamos procurando uma relação entre o campo macroscópico e o campo elétrico local. Pode ser mostrado que para cristais de simetria cúbica, temos:

$$\vec{E}_{\text{local}} = \vec{E}_T + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (\text{IV-17})$$

onde \vec{E}_T é o campo macroscópico e $\frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$ é o campo de Lorentz (55). Substituindo (IV-17) em (IV-16), obtemos

$$\vec{P} = \left(\vec{E}_T + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \sum_j N_j \alpha_j \quad (\text{IV-18})$$

Resolvendo (IV-18) para P , e usando a eq. (IV-7), $\frac{P}{E} = \chi \epsilon_0$, e com $\chi = K-1$ encontramos

$$\frac{K-1}{K+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (\text{IV-19})$$

que é a relação de Clausius-Mossotti (56). Ela relaciona a constante dielétrica com a polarizabilidade eletrônica, mas somente para cristais com estruturas para as quais é válido o campo local de Lorentz. Se α_j tem somente contribuições eletrônicas (frequências óticas), podemos escrever

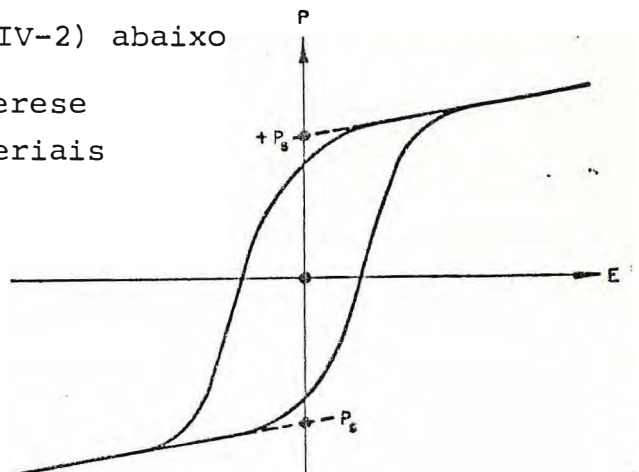
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j \quad (\text{eletrônico}) \quad (\text{IV-20})$$

onde $n^2 = K$ e o índice de refração do cristal é n .

4.1.3. Cristais Ferroelétricos

Um cristal ferroelétrico exibe um momento de dipolo mesmo na ausência de um campo elétrico externo. No estado ferroelétrico, o centro das cargas positivas do cristal não coincidem com o centro das cargas negativas. Uma curva típica de polarização versus campo elétrico para o estado ferroelétrico é mostrada na Figura (IV-2) abaixo

FIGURA IV.2. - Curva de histerese característica de materiais ferroelétricos.



Esta curva é chamada de Histerese e ela identifica se um cristal é ferroelétrico. Um cristal no seu estado dielétrico normal, não apresenta Histerese mesmo quando o campo aplicado cresce e muda de sinal suavemente. A ferroeletricidade desaparece acima de uma certa temperatura chamada "temperatura de transição".

Os cristais ferroelétricos mais importantes são: "sal de Rochelle", "KDP", "Titanato de Bário". Na fase paraelétrica, estes cristais pertencem, respectivamente, aos grupos pontuais 222 , $\bar{4}2m$, $m3m$. Quando um cristal passa para o estado ferroelétrico, ele deve baixar sua simetria e o novo grupo pontual é em geral, sub-grupo do grupo que pertencia o cristal na fase paraelétrica (57). Como exemplo, o Sal de Rochelle passa de 222 para 2 ; o KDP de $\bar{4}2m$ para $mm2$ e o titanato de bário de $m3m$ para $4mm$, $mm2$ e $3m$ que apresenta três transições de fase quando baixamos a temperatura.

4.1.4. A Catástrofe da Polarização

A ferroeletricidade pode ser entendida sob dois pontos de vista relacionados entre si. Podemos falar em termos de uma catástrofe da polarização, na qual para alguma condição crítica a polarização fica muito grande; ou podemos falar em termos de um fônon ótico transversal de baixa frequência. Os dois pontos de vista estão relacionados pela relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST) (58). Na catástrofe da polarização, o campo elétrico local, causado pela polarização, cresce muito mais rápido que a força elétrica restauradora sobre um ion

do cristal, levando-o para uma posição assimétrica. Este deslocamento é limitado pelas forças restauradoras de ordem mais alta (forças anarmônicas).

Para discutirmos a teoria da catástrofe da polarização (59), vamos supor que o campo elétrico local é dado pela eq. (IV-17). Esta teoria leva a uma transição de fase de 2^a ordem, mas a idéia física pode explicar uma transição de 1^a ordem. Resolvendo a eq. (IV-19) para K, temos

$$K = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} (\sum_j N_j \alpha_j)}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} (\sum_j N_j \alpha_j)} \quad (\text{IV-21})$$

onde α_j é a polarizabilidade eletrônica mais a iônica de um íon do tipo j e N_j é o número de íons j por unidade de volume. Na temperatura de transição ferroelétrica, a constante dielétrica vem infinita, correspondendo a uma polarização finita para o campo aplicado zero, quando $\sum_j N_j \alpha_j = 3\epsilon_0$ na eq. (IV-21). Esta é a condição para a catástrofe da polarização. O valor de K na equação (IV-21) é sensível a pequenas mudanças de $(\sum_j N_j \alpha_j)$ do valor crítico $3\epsilon_0$. Se escrevermos,

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j = 1 - 3s \quad (\text{IV-22})$$

onde $s \ll 1$, a constante dielétrica em (IV-21) torna-se

$$K \cong 1/s \quad (\text{IV-23})$$

vamos supor que próximo da temperatura de transição, s varie linearmente com T pela relação $s \cong (T-T_c)/\xi$, onde ξ é uma constante. Assim, a variação de $\sum_j N_j \alpha_j$ vem da expansão térmica normal da rede. Substituindo $s(T)$ na eq. (IV-23), a constante dielétrica tem agora a forma

$$K \cong \frac{\xi}{T-T_c} \quad (\text{IV-24})$$

que é a lei de Curie-Weiss. Isto está próximo do observado com a variação da temperatura na fase paraelétrica.

Se o cristal está sendo submetido a uma pressão, de vemos agora escrever a lei de Curie-Weiss como:

$$K(T,P) \cong \frac{\xi(P)}{T-T_c} \quad (\text{IV-25})$$

e a constante de Curie-Weiss $\xi(P)$ e determinada da experiência.

4.2. Transição de Fase Estrutural

A densidade de energia potencial acumulada no cristal devido a sua deformação, em termos das componentes de deformação e das constantes elásticas é (49):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (\text{IV-26})$$

onde C_{ij} é o tensor rigidez elástica e ϵ_i é o tensor de deformação, escrito na forma condensada segundo a notação de Voight (60).

Uma rede cristalina é considerada estável se a densidade de energia é uma forma quadrática positiva (61). Podemos então dizer que o cristal é estável frente a deformações homogêneas quando a matriz das constantes elásticas, C_{ij} , tem auto-valores positivos. Se um ou mais dos auto-valores decresce a zero, o cristal pode ser distorcido continuamente a uma nova estrutura com a simetria determinada pelo auto-vetor do auto-valor referido.

Próximo a uma transição de fase associada com uma deformação homogênea, o cristal sofre flutuações nas ondas acústicas com baixas velocidades. A velocidade de uma onda acústica é uma combinação linear das constantes elásticas para as diversas representações irredutíveis do grupo a que pertence o cristal. Em geral, as constantes elásticas se tornam pequenas para uma das representações do cristal. Isto quer dizer que a velocidade das ondas acústicas se anula somente para aquelas nas quais a distorção é exatamente a da representação irredutível da constante elástica de menor auto-valor. O modo acústico típico envolvido numa transição de fase está tabelado para os cristais nas diversas classes cristalinas (62) juntamente com as condições de estabilidade e as componentes do tensor de deformação correspondente a cada representação.

Uma transição de fase estrutural implica não só instabilidade na velocidade de fônons acústicos, mas envolve também fônons óticos. Um exemplo típico é o caso do KDP, que passa de uma fase paraelétrica (tetragonal- D_{2d}) para uma fase

ferroelétrica (ortorrômbica- C_{2v}). Os espectros Raman da simetria $B_2(z)$ revelam uma estrutura de baixa frequência, altamente dependente da temperatura, interpretada como um modo super-amortecido (soft) acoplado com um modo da rede. Medidas da constante elástica do KDP (63), mostram que a componente C_{66} decresce continuamente a zero quando a temperatura se aproxima de $T_c = 122K$. Então, há uma ligação entre o modo ótico característico desta transição e um modo acústico de velocidade relacionada à constante C_{66} .

Outros exemplos são encontrados no trabalho de revisão de estudos experimentais sobre transições de fase estrutural na ref. (44). Nestes exemplos, em geral, fônons óticos e acústicos contribuem acoplados ou independentes nos mecanismos da transição.

4.3. Efeito da Pressão Uniaxial na Simetria dos Cristais

Nessa seção discutiremos os efeitos da pressão uniaxial na simetria das estruturas cristalinas do KDP. O sistema de coordenadas ortogonais usado, o eixo-z coincide com o eixo de maior simetria do cristal. A simetria do cristal deformado é determinada pelos elementos comuns à simetria do cristal não deformado e ao elipsóide de deformação (49).

A fase tetragonal do KDP, fase paraelétrica, pertence ao grupo pontual D_{2d} . Uma força aplicada paralela ao eixo $[001]$ não muda a simetria do cristal, enquanto que uma força aplicada paralela a $[100]$ ou $[010]$ reduz a simetria para D_2 e uma força aplicada na direção $[110]$ reduz a simetria

tria do cristal para C_{2v} .

A fase ortorrômbica do KDP, fase ferroelétrica, pertence ao grupo pontual C_{2v} . Uma força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ ou $[010]$ não muda sua simetria, enquanto que uma força aplicada na direção $[110]$, muda a simetria do cristal para o grupo pontual C_2 . A Tabela (III-1) mostra como as estruturas do KDP, tanto na fase tetragonal como na fase ortorrômbica, devem mudar quando submetidas a uma força aplicada nas direções preferenciais indicadas. A Figura (IV-3) mostra a relação entre os eixos cristalográficos do KDP nas estruturas tetragonal e ortorrômbica. Como podemos ver nessa Figura, a relação entre os conjuntos de eixos cristalinicos do KDP nas duas fases são:

$$\begin{aligned} X' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X+Y) \\ Y' &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-X+Y) \\ Z' &= Z \end{aligned} \quad (IV-27)$$

TABELA IV-1 - Possíveis mudanças nas estruturas do KDP quando submetido a pressões uniaxiais.

	ESTRUTURA (simetria) $T > T_C$	ESTRUTURA (simetria) $T < T_C$
$\vec{F} = 0$ $\vec{F} // [001]$	TETRAGONAL (D_{2d})	ORTORRÔMBICA (C_{2v})
$\vec{F} // [100]$ $\vec{F} // [010]$	TETRAGONAL (D_2)	ORTORRÔMBICA (C_{2v})
$\vec{F} // [110]$	ORTORRÔMBICA (C_{2v})	MONOCLÍNICA (C_2)

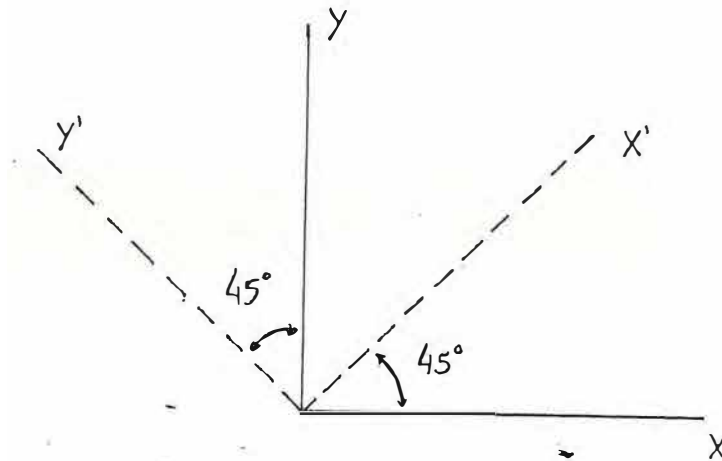


FIGURA IV-3 - Eixos cristalinos no plano ortogonal ao eixo-z do KDP. (X-Y) → TETRAGONAL
(X'-Y') → ORTORRÔMBICO

Observando as equações (IV-27), vemos que a força aplicada na direção $[010]_{D_{2d}}$ da fase tetragonal para $T > T_c$, equivale à força aplicada na direção $[110]_{C_{2v}}$ da fase ortorrômbica para $T < T_c$. Também quando $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ em $T > T_c$, equivale a $\vec{F} // [010]_{C_{2v}}$ para $T < T_c$.

Como vimos na seção (IV-2), a constante elástica $C_{66} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow T_c$. O comportamento de C_{66} em função da temperatura foi medido por Brody et al. (63), onde C_{66} vai a zero tanto pela direita como pela esquerda de T_c . Então, uma força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ ou $[010]_{C_{2v}}$ poderá facilmente induzir uma transição de fase estrutural no KDP. Da Tabela (IV-1), vemos que para $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ leva o cristal da estrutura tetragonal (D_{2d}) à estrutura ortorrômbica (C_{2v}) e para $\vec{F} // [010]_{C_{2v}}$ leva o cristal da estrutura ortorrômbica (C_{2v}) para uma nova estrutura ortorrômbica (C_{2v}). Estas transições de fase foram observadas facilmente por espalhamento Raman por

Moreira et al (41,42). O propósito desse trabalho é estudar mos essas transições de fase no KDP, quando variamos a temperatura e a pressão uniaxial através de medidas de constante dielétrica.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo discutiremos as mudanças observadas na constante dielétrica do KDP ao aplicarmos pressão uniaxial com a força aplicada em direções preferenciais para temperaturas próximas da temperatura de transição P.E. \rightarrow F.E., $T_c = 122K$, e as mudanças observadas quando variamos a temperatura em várias pressões mantidas constantes. Para facilitar a discussão, dividimos nossas experiências em três tipos

1. Medidas de constante dielétrica em função da temperatura em várias pressões constantes.
2. Medidas de constante dielétrica em função da pressão com temperatura constante e em função da temperatura com pressão constante, que chamaremos de medidas mistas.
3. Medidas de constante dielétrica em função da pressão uniaxial em várias temperaturas constantes.

As medidas de constante dielétrica em função da temperatura em várias pressões foram realizadas no intervalo de temperatura de 110K a 130K, com pressões fixas desde 0,0Kbar a aproximadamente 1,0Kbar. O resultado destas medidas com a força aplicada nas direções $[001]_{D_{2d}}$ e $[100]_{D_{2d}}$ da estrutura tetragonal, forneceu-nos a variação da temperatura de transição, T_c , com a pressão. Da medida com a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ observamos a transição de fa-

se estrutural discutida no Capítulo (IV) deste trabalho.

As medidas mistas foram realizadas, ora variando a temperatura mantendo a pressão constante e ora variando a pressão mantendo a temperatura constante. Deste resultado, confirmamos a transição de fase estrutural que o KDP exhibe, já descoberta por meio de espalhamento Raman (41). A nova fase que o KDP apresenta é ferroelétrica com grupo fator C_{2v} e é induzida por pressão uniaxial quando a força aplicada está nas direções $[110]_{D_{2d}}$ para $T > T_C$ e $[100]_{C_{2v}}$ para $T < T_C$, das estruturas tetragonal e ortorrômbica, respectivamente, como mostrado nas Figuras (V-7-10).

As medidas de constante dielétrica em função da pressão em diferentes temperaturas foram realizadas nas temperaturas de 125K e 118K com a pressão variando de 0,0Kbar a 1,0Kbar, aproximadamente.

Finalmente, discutimos as medidas de constante dielétrica em função da temperatura juntamente com as medidas de constante dielétrica em função da pressão, à luz das contribuições implícitas (relativa à expansão térmica) e explícitas, que reflete as mudanças nas polarizabilidades eletrônicas e que contribuem para a anomalia da constante dielétrica na transição de fase ferroelétrica.

A seguir apresentamos os resultados das medidas de constante dielétrica, K , em função da temperatura em várias pressões, em seguida as medidas mistas, as medidas de K em função da pressão em diferentes temperaturas e finalmente a anomalia de K proveniente das contribuições anômalas das polarizabilidades eletrônicas.

5.1. Medidas de Constante Dielétrica em Função da Temperatura para Várias Pressões.

As experiências de constante dielétrica em função da temperatura foram realizadas no intervalo de 110K a 130K, com pressão uniaxial mantida constante com a força aplicada nas direções [001-], [100] e [110], para $T > T_c$ da estrutura tetragonal do KDP. A Figura (V-1) mostra a dependência da constante dielétrica K_{zz} do KDP no intervalo de 110K a 130K com a força aplicada na direção [001] da estrutura tetragonal. Os círculos pretos, círculos, triângulos, cruces e quadrados, representam as medidas com pressões 0,0Kbar, 0,2Kbar, 0,4Kbar, 0,6Kbar e 1,0Kbar, respectivamente. Como podemos notar nesta Figura, para uma dada temperatura, os valores de K_{zz} são menores à medida que a pressão aumenta. Este efeito mais acentuado para temperaturas próximas da temperatura de transição, $T_c = 122K$.

Uma característica peculiar destas medidas é a forte dependência da temperatura de transição com a pressão. Como podemos observar, a Figura (V-2) mostra a variação da temperatura de transição, T_c , com a pressão para a força aplicada na direção [001]. Nesta figura, os pontos representam os dados experimentais obtidos da Figura (V-1) e a reta e um ajuste linear. Do ajuste linear obtemos $\frac{dT_c}{dP} = -4,62 \text{ K/Kbar}$. Para a direção [100] D_{2d} nos obtemos

$$\frac{dT_c}{dP} \sim 0,$$

como veremos adiante. Estes resultados estão em excelente acor

do com o resultado publicado por **Samara** (64), para pressão hidrostática que é $-4,6 \text{ K/Kbar}$ (69).

A Figura(V-3) apresenta os pontos experimentais e os ajustes lineares para a dependência do inverso da constante dielétrica com a temperatura em várias pressões, na fase paraelétrica. Nesta figura os círculos pretos, círculos, triângulos e quadrados representam as medidas com pressões 0,0 Kbar, 0,4Kbar, 0,6Kbar e 1,0Kbar, respectivamente, obtidos da Figura(V-1).

Como mostrado na equação (IV-25) a lei de Curie-Weiss para a constante dielétrica em função da temperatura para uma dada pressão, pode ser escrita como

$$K_{ZZ}(T,P) = \frac{\xi(P)}{T - T_C} \quad (\text{IV-25})$$

Dos ajustes lineares da figura (V-3) para várias pressões, obtivemos vários valores de $\xi(P)$. A Figura(V-4) mostra a dependência de $\xi(P)$ com a pressão, os pontos representam o inverso dos coeficientes angulares das curvas mostradas na Figura (V-3). A reta representa um ajuste linear, dado por

$$\xi(P) = 898,793P + 2.340,87 \quad (\text{V-1})$$

Substituindo (V-1) em (IV-25) temos,

$$K_{ZZ}(T,P) = \frac{898,79P + 2.340,87}{T - T_C} \quad (\text{V-2})$$

A equação (V-2) mostra o comportamento da constante dielétrica K_{zz} do KDP com a temperatura para várias pressões fixas no intervalo de 0,0Kbar a 1,0Kbar.

A Figura (V-5) mostra a dependência da constante dielétrica K_{xx} com a temperatura no intervalo de 115K a 130K, com a força aplicada na direção $[100]_{D_{2d}}$. Os círculos fechados, círculos abertos, triângulos, quadrados e cruzes representam as pressões de 0,0Kbar, 0,2Kbar, 0,4Kbar, 0,6Kbar e 1,0Kbar, respectivamente. Como podemos observar, esta figura apresenta duas características interessantes. Uma é o aumento de K_{xx} para uma dada temperatura, quando a pressão aumenta. Notamos também que o ombro de K_{xx} em T_c para $P = 0,0Kbar$ vai desaparecendo até tornar-se uma curva suave em $P = 1,0Kbar$. A segunda característica é a pequena dependência da temperatura de transição com a pressão. Assim, temos que $\frac{dT_c}{dP} \cong 0$. Então, concluímos que toda mudança na variação da temperatura de transição está na direção do eixo ferroelétrico $[001]$.

A Figura (V-6) mostra a dependência da constante dielétrica K_{xy} com a temperatura para a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ e $[100]_{C_{2v}}$ das estruturas cristalinas do KDP. Os círculos fechados, círculos abertos, triângulos, quadrados e cruzes representam as medidas realizadas nas pressões de 0,00Kbar, 0,15Kbar, 0,30Kbar, 0,60Kbar e 0,80Kbar, respectivamente. Como visto nas figuras (V-1) e (V-5), as curvas de constante dielétrica não se cruzam, enquanto que na Figura (V-6) observamos claramente a interseção das curvas de constante dielétrica K_{xy} em várias pressões. Na Figura (V-1), para uma dada temperatura, K_{zz} decresce com o aumento da pressão e na Figura (V-5) K_{xx} cresce com o aumento da pressão. A Figura

(V-6) mostra claramente estes dois efeitos, dependendo do intervalo de temperatura observado. As curvas de K_{xy} para 0,00Kbar e 0,15Kbar se cruzam na temperatura de 121K. Podemos observar nesta figura, que as temperaturas dos pontos de interseção entre as curvas de K_{xy} versus T aumentam quando aumentamos a pressão, relativos ao primeiro ponto de interseção em (0,15Kbar, 121K). Para qualquer temperatura abaixo de 121K, K_{xy} cresce quando aumentamos a pressão e para qualquer temperatura acima de 121K, K_{xy} decresce quando aumentamos a pressão, dentro do intervalo de temperatura medido. Curvas de constante dielétrica que se cruzam são podem ser entendidas se o cristal sofre uma transição de fase(70). Como visto nas Figuras (V-1) e (V-5), as curvas de K_{zz} e K_{xx} mostram a transição ferroelétrica conhecida em $T_c = 122K$ e $P = 0,0Kbar$ e nunca se cruzam com o aumento da pressão. Assim, podemos supor que os pontos de K_{xy} para temperaturas abaixo de 121K e $P > 0,15Kbar$ mostram o comportamento da constante dielétrica de uma nova fase estrutural do KDP, induzida por pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ ou $[100]_{C_{2v}}$. Levando em consideração este ponto de vista, podemos afirmar que o ponto (0,15Kbar, 121K) é o ponto de coexistência destas três fases, isto é, é o ponto tríplice. De acordo com a teoria desenvolvida no Capítulo(IV) deste trabalho, a nova fase do KDP tem estrutura ortorrômbica com o mesmo grupo fator C_{2v} da fase ferroelétrica original. Esta transição de fase já foi observada por nós pela técnica de Espalhamento Raman (41,42). Das medidas Raman, mostramos que o mecanismo desta transição de fase é governado pela mudança de simetria dos íons PO_4^{+3} , passando de sítios locais de si-

metria C_2 para sítios locais de simetria C_1 . Assim, podemos esperar que a transição de fase F.E. \rightarrow N.F.E. (nova fase) não provoque grandes anomalias na constante dielétrica do cristal e que a transição N.F.E. \rightarrow P.E. tenha um comportamento semelhante a transição F.E. \rightarrow P.E. original.

5.2. Medidas Mistas

Para evidenciar melhor as transições de fase F.E. \rightarrow N.F.E. e N.F.E. \rightarrow P.E., fizemos experiências de K_{xy} versus P em $T = 118K$ e $T = 125K$ com a força na direção $[110]_{D_{2d}}$ e K_{xy} versus T em $P = 0,32Kbar$ e $P = 0,80Kbar$.

A Figura (V-7) mostra o comportamento de K_{xy} em função da pressão em 118K. Os círculos fechados representam a variação de K_{xy} com a pressão aumentando. Como podemos observar nesta curva, em torno de 0,15Kbar existe uma leve variação na constante dielétrica, observada em todas experiências deste tipo. Para esta pressão, foi observado no laboratório que a ponte de capacitância não equilibrava, mesmo quando mantínhamos essa medida por um longo tempo (cerca de 2 horas). Isto evidencia a transição de fase já discutida no item anterior deste Capítulo e previsto no Capítulo (IV).

Os círculos abertos, na Figura (V-7), representam a variação de K_{xy} com a pressão decrescente desde 0,8Kbar a 0,1Kbar. Como podemos observar, esta curva não volta pelo mesmo caminho de quando a pressão aumenta (círculos fechados). Isto significa que a transição F.E. \rightarrow N.F.E. é irreversível. Este fato vem confirmar as conclusões de **Moreira et al** (41,42), ti

radas das medidas de Espalhamento Raman que nós reproduzimos no apêndice A, juntamente com suas discussões e que são evidenciadas nas figuras (V-14) e (V-15). Finalmente, os triângulos na Figura (V-7) mostram um comportamento linear da constante dielétrica na N.F.E. com a pressão variando de 0,1Kbar a 0,8Kbar.

A Figura (V-8) mostra o comportamento da constante dielétrica da N.F.E. em função da temperatura a uma pressão de 0,8Kbar. O ponto de temperatura mais baixa desta figura, representa o ponto de pressão mais alta (0,8Kbar) da Figura (V-7) na temperatura de 118K. Com o aumento da temperatura observamos uma mudança acentuada na constante dielétrica da N.F.E., semelhante àquela observada na Figura (V-6) na mesma pressão. Isto evidencia a existência da transição de fase N.F.E. → P.F.. A Figura (V-9) mostra como a constante dielétrica K_{xy} varia com a diminuição da pressão na temperatura de 125K. O ponto de pressão mais alta (0,8Kbar) nesta figura, e aquele de temperatura mais alta na Figura (V-8). Com o decréscimo da pressão, observamos que a constante dielétrica K_{xy} passa por um máximo em torno de 0,15Kbar e depois decresce novamente para um valor aproximadamente igual àquela de pressão 0,8Kbar. A Figura (V-10) mostra a variação da constante dielétrica K_{xy} com a pressão. Os círculos fechados são pontos experimentais obtidos com a pressão crescente na temperatura de 125K. Como podemos observar, K_{xy} aumenta linearmente até aproximadamente 0,15Kbar e depois satura para pressões da ordem de 1,0Kbar. O círculo aberto de pressão mais alta ($\sim 0,36$ Kbar) foi obtido a partir da N.F.E., subindo a temperatura de 118K a 125K com pressão constante e igual a $\sim 0,36$ Kbar.

As linhas sólidas são ajustes polinomiais. Como podemos observar, a variação da constante dielétrica K_{xy} no decréscimo da pressão (círculos abertos), tem um comportamento semelhante ao observado na Figura (V-9), passando também por um máximo em torno de 0,15Kbar. A diferença na magnitude da constante dielétrica nestas duas experiências nós atribuímos às impurezas do cristal, aos erros da definição dos eixos cristalográficos na hora do corte das amostras e aos erros das medidas de capacitância. A passagem da constante dielétrica por um máximo pode ser uma evidência que a N.F.F. seja ferroelétrica com a mesma estrutura ortorrômbica e o mesmo grupo fator C_{2v}^S da fase ferroelétrica original, diferindo apenas na classe $s \neq 19$. Isto indica um rearranjo dos íons na estrutura ortorrômbica da fase ferroelétrica original do KDP.

5.3. Medidas de Constante Dielétrica em Função da Pressão Uniaxial para Várias Temperaturas

As medidas de K versus P a temperatura constante foram realizadas em 118K e 125K com força aplicada nas direções $[001]$, $[100]$ e $[110]$ da estrutura tetragonal do KDP. A dependência da constante dielétrica com a pressão para a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ nas temperaturas de 118K e 125K já foram apresentadas nas Figuras (V-7) e (V-10), respectivamente. Nestas figuras, observamos que K_{xy} tem um comportamento não linear com o aumento da pressão. Este comportamento é semelhante aos apresentados pela constante dielétrica para a força aplicada nas direções $[001]_{D_{2d}}$ e $[100]_{D_{2d}}$. A Fig

ra (V-11) mostra a dependência de K_{zz} com a pressão em 118K e 125K. Os círculos e os triângulos são resultados experimentais em 125K e 118K, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais. Como podemos observar, na Figura (V-11) a constante dielétrica K_{zz} na fase ferroelétrica ($T = 118K$) cresce muito mais rapidamente com a pressão do que na fase paraelétrica ($T = 125K$). A Figura (V-12) apresenta a dependência da constante dielétrica K_{xx} com a pressão, nas temperaturas de 118K e 125K. Os círculos abertos e círculos fechados são pontos experimentais obtidos nas temperaturas de 125K e 118K, respectivamente. As linhas sólidas são ajustes polinomiais. Como podemos notar nesta Figura, as constantes dielétricas apresentam comportamentos semelhantes com o aumento da pressão. A Tabela (V-1) mostra os valores das constantes dielétricas em $P = 0,0Kbar$ nas temperaturas de 118K e 125K, juntamente com os coeficientes a_n dos ajustes polinomiais do tipo: $K(P) = \sum_n a_n P^n$ (V-3)

5.4. Dependência Explícita da Constante Dielétrica com Pressão e Temperatura.

As interações anarmônicas entre fônons são conhecidas por serem importantes na dinâmica de rede de cristais (67,68). Os efeitos destas anarmonicidades são observadas na dependência das frequências e larguras de linha dos fônons com a temperatura, assim como a dependência da constante dielétrica com a temperatura, já que esta está intimamente ligada com as frequências dos fônons em um cristal pela relação de LST generalizada (44).

TABELA V-1. Valores numéricos obtidos dos ajustes polinomiais de K versus P nas temperaturas de 125K e 118K para as estruturas cristalinas tetragonal e ortorrômbica do KDP, respectivamente. Para $\vec{F} // [110]$ mostramos também os valores de a_n com a pressão de crescente em 125K.

Direção da Força Aplicada Relativa à Estrutura Te - *tragonal.	K (P=0)	COEFICIENTES a_n				Temperatura
		a_0	a_1	a_2	a_3	
$\vec{F} // [001]$	81,10	361,81	-599,87	445,40	-121,35	125K
	62,03	240,42	- 79,26	-	-	118K
$\vec{F} // [100]$	23,57	51,97	-110,11	109,89	- 39,85	125K
	14,99	30,72	- 27,51	10,32	-	118K
$\vec{F} // [110]$	41,53	27,32	- 71,85	-	-	125K (*)
	40,93	27,56	- 44,64	24,17	-	125K
	18,37	39,94	- 68,29	37,57	-	118K

(*) Pressão decrescente

A dependência da constante dielétrica com a temperatura a pressão constante é devida a duas contribuições diferentes: (i) contribuição implícita, que é associada com a expansão térmica do cristal; (ii) contribuição explícita, que pode ocorrer se o volume do cristal for mantido constante. Ela está associada com a variação das amplitudes de vibração dos átomos, isto é, com o número de ocupação de fônons se são mantidas as posições de equilíbrio. Em última análise, ela está intimamente relacionada com a mudança na polarizabilidade do cristal. Como sabemos, a constante dielétrica está relacionada com a polarizabilidade do cristal pela equação (IV-19) que é a relação de Clausius-Mossotti.

A separação da dependência da constante dielétrica com a temperatura a pressão constante, entre as contribuições implícitas e explícitas é feita combinando os resultados de $K_{ij}(T, P = \text{const.})$ com $K_{ij}(P, T = \text{const.})$, juntamente com a expansão térmica volumétrica e a compressibilidade volumétrica isotérmica. Se tratarmos $K_{ij} = K_{ij}(T, V)$ e usarmos a regra da cadeia para a diferenciação, podemos escrever

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_V \quad (\text{V-4})$$

ou

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_P = -\beta_V B \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_V \quad (\text{V-5})$$

onde $\beta_V = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P$ é o coeficiente de expansão volumétrica e $B = - \left(\frac{\partial P}{\partial \ln V} \right)_T$ é o inverso da compressibilidade volumétrica isotérmica. O primeiro termo do lado direito da eq. (V-5) é a contribuição implícita e o segundo é a contribuição explícita. Esta equação é válida na forma diferencial para um dado valor da temperatura, conhecendo os valores dos parâmetros β_V , B e K_{ij} . Para integrarmos esta equação é necessário conhecermos as dependências desses parâmetros com a temperatura. Um resultado simples é obtido quando os parâmetros β_V e B são considerados independentes da temperatura ou quando suas variações são pequenas, no intervalo considerado, podendo serem substituídos por valores médios (tomados como constantes). No caso do coeficiente de expansão térmica, conforme Figura (III-3), podemos considerá-lo constante no intervalo de 125K a 130K para a fase tetragonal do KDP. Para a fase ortorrômbica temos que considerar o valor médio de β_V , entre 118K e 125K. Para o caso dos módulos de "Bulk", que foram obtidos da Figura (III-2) e da equação (III-21), podemos considerá-los constantes nos intervalos de temperatura que trabalhamos, em ambas as fases estruturais do KDP. A equação (V-5) é estritamente válida para cristais com simetria cúbica ou isotrópicos. Um tratamento adequado para cristais de simetria mais baixa que a cúbica ou não isotrópicos foi desenvolvido por Samara e Peercy (44) na análise das medidas de constante dielétrica e dos fônons óticos ativos no Raman para o TiO_2 , o qual tem simetria tetragonal (grupo espacial $P4/mmm$) e considerado com maiores detalhes por Fritz (65) na análise de medidas das constantes elásticas no rutilo. Para cristais com menor simetria que a cúbica e não isotrópicos, a equação (V-5) aparece modificada,

já que K_{ij} é também uma função da razão entre os parâmetros da rede cristalina, isto é, $K_{ij} = K_{ij}(a, c, T)$. Aplicando a regra da cadeia, obtemos para cristais de estrutura tetragonal:

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_P = 2\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln a}\right)_{c,T} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln c}\right)_{a,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_V \quad (V-6)$$

Em geral, as equações (V-5) e (V-6) não são equivalentes. Para torná-las equivalentes é necessário adicionarmos o termo de correção, α , no lado direito da equação (V-5), a fim de corrigi-la para a dependência de K_{ij} com a razão c/a . Este procedimento pode ser feito da seguinte maneira: somamos e subtraímos o termo $-\beta_V B \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial P}\right)_T$ na equação (V-6) e notando que,

$$\beta_V = 2\beta_a + \beta_c = 2\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_{c,P} + \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_{a,P} \quad (a)$$

$$\kappa_V = 2\kappa_a + \kappa_c = -2\left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_{c,T} - \left(\frac{\partial \ln c}{\partial P}\right)_{a,T} \quad (b)$$

(V-7)

e

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial P}\right)_T = 2\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln a}\right)_{c,T} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln c}\right)_{a,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial P}\right)_T \quad (c)$$

levando esses resultados na equação (V-6), e depois de alguma álgebra, encontramos

$$\left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_P = -\beta_V B \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial K_{ij}}{\partial T}\right)_V + \alpha \quad (V-8)$$

com

$$\alpha = \frac{2(\beta_a \kappa_c - \beta_c \kappa_a)}{\kappa_V} \left[\frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln a} - \frac{\partial K_{ij}}{\partial \ln c} \right] \quad (V-9)$$

ou

$$\alpha = \frac{2(\beta_a \kappa_c - \beta_c \kappa_a)}{\kappa_V} \left[\frac{1}{\kappa_c} \frac{\partial K_{ij}}{\partial P_c} - \frac{1}{\kappa_a} \frac{\partial K_{ij}}{\partial P_a} \right] \quad (V-10)$$

onde β_a , β_c e κ_a , κ_c são respectivamente as expansividades térmicas uniaxiais e compressibilidades isotérmicas uniaxiais, enquanto $\frac{\partial K_{ij}}{\partial P_c}$ e $\frac{\partial K_{ij}}{\partial P_a}$ são as derivadas da constante dielétrica em função da pressão nas direções $\vec{F}//[001]$ e $\vec{F}//[100]$, respectivamente.

Comparando a equação (V-8) com a equação (V-5), notamos que a diferença entre elas está no termo α . Em princípio, $|\alpha|$ pode ter a mesma ordem de grandeza que $|\beta_V B \frac{\partial K_{ij}}{\partial P^{ij}}|$. Escrevendo a equação (V-6) para a direção do eixo ferroelétrico c , temos

$$\left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial T} \right)_P = 2 \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial \ln a} \right)_{c,T} \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial \ln c} \right)_{a,T} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial T} \right)_V \quad (V-11)$$

usando as equações (V-7), temos,

$$\left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial T} \right)_P = - \frac{2\beta_a}{\kappa_a} \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial P_a} \right)_{c,T} - \frac{\beta_c}{\kappa_c} \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial P_c} \right)_{a,T} + \left(\frac{\partial K_{ZZ}}{\partial T} \right)_V \quad (V-12)$$

Como podemos observar na equação (V-12), necessitamos das derivadas da constante dielétrica K_{zz} em relação a pressão nas direções $[001]$ e $[100]$ para a estrutura tetragonal. O mesmo acontece para a constante dielétrica K_{xx} na direção perpendicular ao eixo ferroelétrico c . Essas medidas serão feitas posteriormente em nosso laboratório. E para K_{xx} obtemos:

$$\left(\frac{\partial K_{xx}}{\partial T}\right)_P = -\frac{2\beta_a}{\kappa_a} \left(\frac{\partial K_{xx}}{\partial P_a}\right)_{c,T} - \frac{\beta_c}{\kappa_c} \left(\frac{\partial K_{xx}}{\partial P_c}\right)_{a,T} + \left(\frac{\partial K_{xx}}{\partial T}\right)_V \quad (V-13)$$

A seguir vamos estimar o valor do termo de correção $|\alpha|$ e compará-lo ao termo de contribuição implícita

$$\left| \beta_{VB} \frac{\partial K_{ij}}{\partial P} \right|$$

tanto para K_{zz} como K_{xx} da estrutura tetragonal. Como podemos observar, as figuras (V-11) e (V-12) mostram um comportamento de K_{zz} e K_{xx} com a pressão semelhantes tanto em 125K como em 118K. Então, é razoável supor que $\frac{\partial K_{zz}}{\partial P_a} \approx \frac{\partial K_{xx}}{\partial P_a}$ e que $\frac{\partial K_{zz}}{\partial P_c} \approx \frac{\partial K_{xx}}{\partial P_c}$.

Com essa suposição e considerando apenas o regime linear de K_{zz} versus P e K_{xx} versus P (o regime linear nas figuras (V-11) e (V-12) é válido para pressões $P \lesssim 0,15\text{Kbar}$, a razão de considerarmos apenas o regime linear será esclarecida posteriormente) podemos escrever a equação (V-10) como:

$$\alpha = \frac{2(\beta_a \kappa_c - \beta_c \kappa_a)}{\kappa_V} \left[\frac{1}{\kappa_c} \frac{\partial K_{zz}}{\partial P_c} - \frac{1}{\kappa_a} \frac{\partial K_{zz}}{\partial P_a} \right] \quad \text{ou}$$

$$\alpha \cong 2B(\beta_a \kappa_c - \beta_c \kappa_a) \left[\frac{1}{\kappa_c} \frac{\partial K_{zz}}{\partial P_c} - \frac{1}{\kappa_a} \frac{\partial K_{xx}}{\partial P_a} \right] \quad (\text{V-14})$$

onde usamos a equação (III-13). De maneira análoga para K_{xx} , se trocarmos K_{zz} por K_{xx} na equação (V-14). Usando as equações (III-20), (III-24), (III-35) e os valores de a_0 da Tabela (V-1) em $T = 125\text{K}$, temos

$$|\alpha| \cong 5,385 \text{ K}^{-1} \quad (\text{V-15})$$

O termo $|\beta_V B \frac{\partial K_c}{\partial P}|$ é calculado a partir das equações (III-24) e (III-36) e dos valores de a_0 na Tabela (V-1). Assim,

$$|\beta_V B \frac{\partial K_c}{\partial P}| \cong |\beta_V B (\frac{\partial K_c}{\partial P_c} + 2 \frac{\partial K_a}{\partial P_a})| \cong 9,974 \text{ K}^{-1} \quad (\text{V-16})$$

Então, concluímos que não podemos usar a aproximação hidrostática para a fase tetragonal do KDP na temperatura de 125K. Como não dispomos dos valores de κ_a , κ_b e κ_c da fase ortorrômbica do KDP, não podemos estimar $|\alpha|$ e $|\beta_V B \frac{\partial K_{ij}}{\partial P}|$.

As contribuições de puro-volume e puro-temperatura podem ser separadas se escrevermos a equação (V-12) como:

$$(\Delta K_T)_P = - (\Delta K_P)_T + (\Delta K_T)_V \quad (\text{V-17})$$

onde $(\Delta K_T)_P$ é a mudança em K vindo de T de 122K a TK a pressão constante (1 bar), $(\Delta K_T)_V$ é a mudança em K vindo de T de 122K a TK a volume constante (o volume em 122K e $P = 1\text{bar}$) e $-(\Delta K_P)_T$ é a mudança em K para o valor de P suficiente para decrescer V de seu valor a TK com $P = 1\text{bar}$ para seu valor em 122K e 1bar. A quantidade $(\Delta K_T)_P$ é medida diretamente das experiências de K versus T a pressão constante; $(\Delta K_P)_T$ pode ser obtido de medidas de K versus P com a temperatura fixa ($T = 125\text{K}$). Finalmente, $(\Delta K_T)_V$ é obtido da diferença destas duas quantidades, conforme a equação (V-17). Então para obtermos valores de $(\Delta K_T)_V$ é necessário realizarmos medidas independentes de constante dielétrica em função da temperatura a pressão constante e em função da pressão a temperatura constante. Esta contribuição é entendida como vindo de anarmonicidade na polarizibilidade da rede cristalina. As expressões explícitas para as quantidades referidas na equação (V-17), podem ser escritas como:

$$(\Delta K_T)_P = K(T, P_0) - K(T_c, P_0)$$

$$(\Delta K_P)_T = K(T, P) - K(T, P_0) \cong \left(2 \frac{\beta_a}{\kappa_a} \frac{\partial K_a}{\partial P_a} + \frac{\beta_c}{\kappa_c} \frac{\partial K_c}{\partial P_c} \right) (T-122)$$

(V-18)

$$(\Delta K_T)_V = (\Delta K_T)_P + (\Delta K_P)_T$$

onde consideramos: (i) $K(T_c, P_0) = K(122, 1\text{bar})$ medido experimentalmente; (ii) $\Delta P = P - P_0 \cong P = -B \frac{\Delta V}{V} = \beta_V B (T-122)$ é a variação de P que provocaria uma variação em $\frac{\Delta V}{V}$ equivalente a uma variação provocada por ΔT . Para $\Delta T = 8\text{K}$ temos: $\Delta P = 0,17\text{Kbar}$. Por

tanto, usamos somente o termo linear de K versus P apresentado na Tabela (V-1), devido as variações de K com P , nas Figuras (V-11) e (V-12), serem lineares no intervalo de pressão de zero a 0,17Kbar.

As variações de $(\Delta K_P)_T$ e $(\Delta K_T)_V$ são mostradas na Figura (V-13) para T variando de 122K a 130K. Os valores de $(\Delta K_P)_T$ obtidos por meio das suposições feitas anteriormente não afetam nossas conclusões. Ao contrário do que ocorre em outros materiais, as curvas de $(\Delta K_P)_T$ não vão a zero com tangente zero quando $T \rightarrow T_C$, devido as funções

$$\beta_a(T) = \frac{\partial \ln a}{\partial T} \text{ e } \beta_c(T) = \frac{\partial \ln c}{\partial T}$$

não irem a zero em $T = T_C$. O que observamos é uma mudança abrupta na inclinação de $\beta(T)$ como mostrado na Figura (III-3).

A Figura (V-13) mostra os resultados dos cálculos de $(\Delta K_P)_T$ de acordo com o procedimento anterior, para as constantes dielétricas K_{zz} e K_{xx} da estrutura tetragonal do KDP, como sendo a linha sólida. Os valores de $(\Delta K_T)_V$ calculados desta curva e dos valores experimentais de $(\Delta K_T)_P$ conforme a equação (V-18) estão representados na Figura (V-13) com círculos para K_{zz} e triângulos para K_{xx} . Estes resultados mostram claramente a predominância do termo puro-temperatura para todas as temperaturas no intervalo medido entre 122K e 130K, tanto para K_{zz} como para K_{xx} .

Os resultados da Figura (V-13) para o KDP, são semelhantes aos resultados obtidos para muitos cristais paraelétricos com estrutura "perovskites" e ferroelétricos normais. Para estes materiais é costumeiro discutir-se a dependência de

K com a temperatura em termos de: (i) catástrofe da polarização, isto é, quando a temperatura aproxima-se da temperatura de transição, a flutuação na polarização é grande e o campo local cresce muito mais rápido que as forças elásticas restauradoras. (ii) um fônon TO "soft" cuja frequência decresce com $T \rightarrow T_c$. Estes dois pontos de vista são duas maneiras diferentes de falarmos a mesma coisa, já que elas estão relacionadas entre si pela relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST).

Em termos da catástrofe da polarização, as constantes dielétricas estática (K) e de alta frequência (K_∞) são relacionadas por meio de campos locais com as polarizabilidades macroscópicas ou microscópicas dos íons individuais. Esta relação é conhecida como a relação de Clausius-Mossotti (equação IV-19). As medidas de constante dielétrica em função da temperatura a pressão constante e em função da pressão a temperatura constante, podem ser combinadas para calcularmos as dependências implícita e explícita das polarizabilidades. Samara (66), para o BaTiO_3 e SrTiO_3 , mostra que o termo explícito (puro-temperatura) é o termo dominante dessas contribuições. Samara (66) encontrou que a dependência explícita com T da polarizabilidade da rede (ou polarizabilidade infravermelho) $\alpha_{i.r.}$, isto é, $(\frac{\partial \alpha_{i.r.}}{\partial T})_V$, e a que produz a contribuição dominante para a dependência com T a pressão constante, das constantes dielétricas estáticas desses materiais. A dependência explícita com T de $\alpha_{i.r.}$ vem de termos anarmônicos no potencial do cristal e relaciona diretamente a dependência com T de um modo TO "soft" da rede cristalina. O KDP apresenta um comportamento semelhante ao BaTiO_3 ou SrTiO_3 . De acordo com o que foi exposto acima, podemos dizer que as contribui -

ções dominantes de $(\Delta K_T)_V$ na Figura (V-13), é devido a grandes anarmonicidades no potencial do cristal, que afetam diretamente a polarizabilidade da rede cristalina para temperaturas próximas da temperatura de transição P.E. \leftrightarrow F.E. onde a constante elástica C_{66} vai a zero em $T_c = 122K$.

CAPÍTULO VI

C O N C L U S Õ E S

Começamos este trabalho apresentando uma discussão geral sobre trabalhos realizados no KDP por várias técnicas sobre as transições ferroelétricas que ele exhibe. Nos Capítulos seguintes fornecemos um tratamento detalhado sobre nossas experiências de medidas de constante dielétrica em função da pressão e temperatura. Neste Capítulo faremos um breve resumo dos resultados mais importantes descritos nos Capítulos anteriores.

Das medidas da constante dielétrica K_{zz} em função da temperatura em várias pressões fixas com $\vec{E} // [001]$, obtivemos o comportamento com a pressão da constante de Curie-Weiss, $\xi(P)$. Observamos que $\xi(P)$ é uma função linear da pressão. A dependência da temperatura de transição, T_c , com a pressão uniaxial está em bom acordo com a obtida por pressão hidrostática (64) e é vista que a direção ferroelétrica é a responsável pela dependência de T_c com a pressão uniaxial.

Foi observado uma característica peculiar nas medidas de K_{zz} em função da temperatura e pressão. O valor da constante dielétrica K_{zz} em função da temperatura em várias pressões, diminui com o aumento da pressão, enquanto que o valor de K_{zz} em função da pressão para as temperaturas de 118K e 125K, aumentam quando aumentamos a pressão para a for

ça aplicada na direção $[001]$. Esta peculiaridade pode indicar uma forte dependência anômala da energia livre do cristal com a temperatura e pressão uniaxial, quando o submetemos a variações de temperaturas isobáricas e pressões isotérmicas.

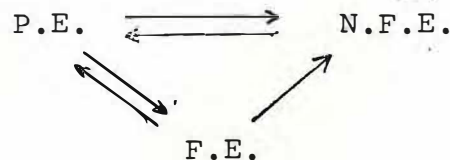
A dependência da constante dielétrica K_{xx} em função da temperatura em várias pressões, mostra um comportamento semelhante ao seu comportamento em função da pressão nas temperaturas de 118K e 125K. Ou seja, K_{xx} sempre aumenta quando aumentamos a pressão para a força aplicada na direção $[100]$ da fase paraelétrica.

Para a força aplicada na direção $[110]$ para $T > T_c$ e $[100]$ para $T < T_c$, confirmamos as transições de fase observadas anteriormente por **Moreira et al** (41), pela técnica de Espalhamento Raman. A transição de fase F.E. → N.F.E. é irreversível e pode ser observada para temperaturas abaixo de $T_c = 121K$ e pressões acima de 0.15Kbar. Nesta transição o KDP mantém a estrutura ortorrômbica passando do grupo espacial C_{2v}^{19} para o grupo espacial $C_{2v}^s \neq 19$. O mecanismo que governa esta transição, sugerido por **Moreira et al** (41) e o movimento dos íons PO_4^{-3} , passando de sítios de simetria local C_2 para C_1 dentro da célula cristalina. A transição de fase P.E. → N.F.E. é reversível e pode ser observada tanto variando a temperatura como a pressão, para temperaturas no intervalo (121K, 125K) e pressões no intervalo (0.15Kbar, 1,00Kbar) medido. Nesta transição, o cristal de KDP passa da estrutura tetragonal com grupo espacial D_{2d}^{12} para uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial C_{2v}^s , com $s \neq 19$. Infelizmente não podemos identificar a classe s , devido a inabilidade de nossas técnicas em determiná-la. O mecanismo que governa

esta transição e via força de cisalhamento na direção $[110]_{D_{2d}}$, onde a constante elástica $C_{66} \rightarrow 0$ em $T_c = 122K$.

Nossos resultados experimentais foram bem entendidos à luz da teoria de transição de fase estrutural induzida por pressão uniaxial, apresentada no Capítulo IV.

Podemos resumir a dinâmica destas transições de fase de acordo com o esquema:



onde: P.E. e a fase Paraelétrica

F.E. é a fase Ferroelétrica

N.F.E. e a nova fase ferroelétrica.

Finalmente, a partir de medidas independentes da dependência da constante dielétrica com a pressão e temperatura, conseguimos separar as contribuições anarmônicas implícitas das explícitas. Foi mostrado para a dependência com a temperatura de K_{zz} e K_{xx} e isobáricas da fase paraelétrica, que as contribuições anarmônicas explícitas são dominantes para todo intervalo de temperatura medido (122K a 130K). Estes termos são responsáveis pelas anomalias da constante dielétrica na transição ferroelétrica. Tais anomalias são induzidas pela variação da polarizabilidade da rede ($\alpha_{i.r.}$) com a temperatura.

Trabalhos futuros poderiam ser feitos no sentido de determinarmos os comportamentos das constantes dielétricas com

a temperatura e pressão uniaxial, com a força aplicada em direções ortogonais àquelas da medida de constante dielétrica. Poderiam também realizar medidas da polarização espontânea em função da pressão tanto na fase ferroelétrica como na nova fase ferroelétrica.

APÊNDICE A

A Figura V.14(a) mostra o espectro Raman característico do KDP na fase ferroelétrica para a temperatura de 109K e $P = 0,0\text{Kbar}$. Mantendo a temperatura em 109K e aplicando uma pressão de 0,32Kbar (Figura V.14(b)), obtemos um espectro Raman que é qualitativamente diferente daqueles espectros Raman conhecidos das fase ferroelétrica e paraelétrica a $P = 0,0\text{Kbar}$. O espectro Raman da Figura V.14(b) é característico da nova fase que o cristal de KDP experimenta quando submetido a uma temperatura de 109K e $P = 0,32\text{Kbar}$. Mantendo agora a pressão em $P = 0,32\text{Kbar}$ e subindo a temperatura para 125K (Figura V.14(c)) obtemos um espectro Raman característico. Variando agora a pressão para $P = 0,0\text{Kbar}$ e mantendo a temperatura em 125K, obtemos o espectro Raman do KDP característico da fase paraelétrica, como na Figura V.14(d). Mantendo a pressão em 0,0Kbar e baixando a temperatura para 100K, Figura V.14(c), obtemos o espectro que é idêntico ao espectro da Figura V.14(a). Portanto, voltamos à fase ferroelétrica original do KDP. Assim, concluimos que estas fases são cíclicas no sentido anti-horário. Isto é, partindo da fase ferroelétrica, variamos primeiro a pressão e depois, variamos a temperatura. A Figura V.15 mostra os espectros Raman do KDP para $\omega < 700\text{cm}^{-1}$) em função da temperatura e pressão uniaxial. A geometria de espalhamento e a força aplicada são idênticas as da Figura V.14. A variação da temperatura e da pressão é ago-

ra no sentido horário. Isto é, variamos primeiro a temperatura e depois, a pressão. Como na Figura V.14, partimos da Figura V.15(a) que é o espectro Raman característico da fase ferroelétrica do KDP na temperatura de 119K e 0,0Kbar. Mantendo a pressão em 0,0Kbar e subindo a temperatura para 123K, obtemos o espectro Raman característico do KDP na fase tetragonal para a representação irreduzível E, como é mostrado no espectro da Figura V.15(b). No espectro da Figura V.15(c), que é qualitativamente o mesmo daquele da Figura V.15(b), o cristal está submetido a uma temperatura de 128K e 0,16Kbar, para garantir que a fase paraelétrica está bem estabilizada. Aumentando a pressão para 0,12Kbar e depois baixando a temperatura para 118K, obtemos o espectro Raman característico da nova fase do KDP, como é mostrado na Figura V.15(d). Mantendo agora a temperatura de 118K e levando a pressão aplicada a 0,0Kbar, Figura V.15(e), observamos que o espectro Raman ainda é aquele espectro característico da nova fase do KDP. A partir das condições de temperatura e pressão do espectro da Figura V.15(e), mantivemos a pressão em 0,0Kbar e baixamos a temperatura de 118K para 77K (temperatura do nitrogênio líquido). O espectro Raman do KDP manteve-se qualitativamente idêntico ao espectro da Figura V.15(e), mesmo quando o cristal foi mantido por um tempo de 12hs nestas condições. Com base em nossas medidas experimentais, podemos dizer que a transição de fase ferroelétrica + nova fase não é reversível, no sentido horário, quando variamos a temperatura e pressão no cristal de KDP.

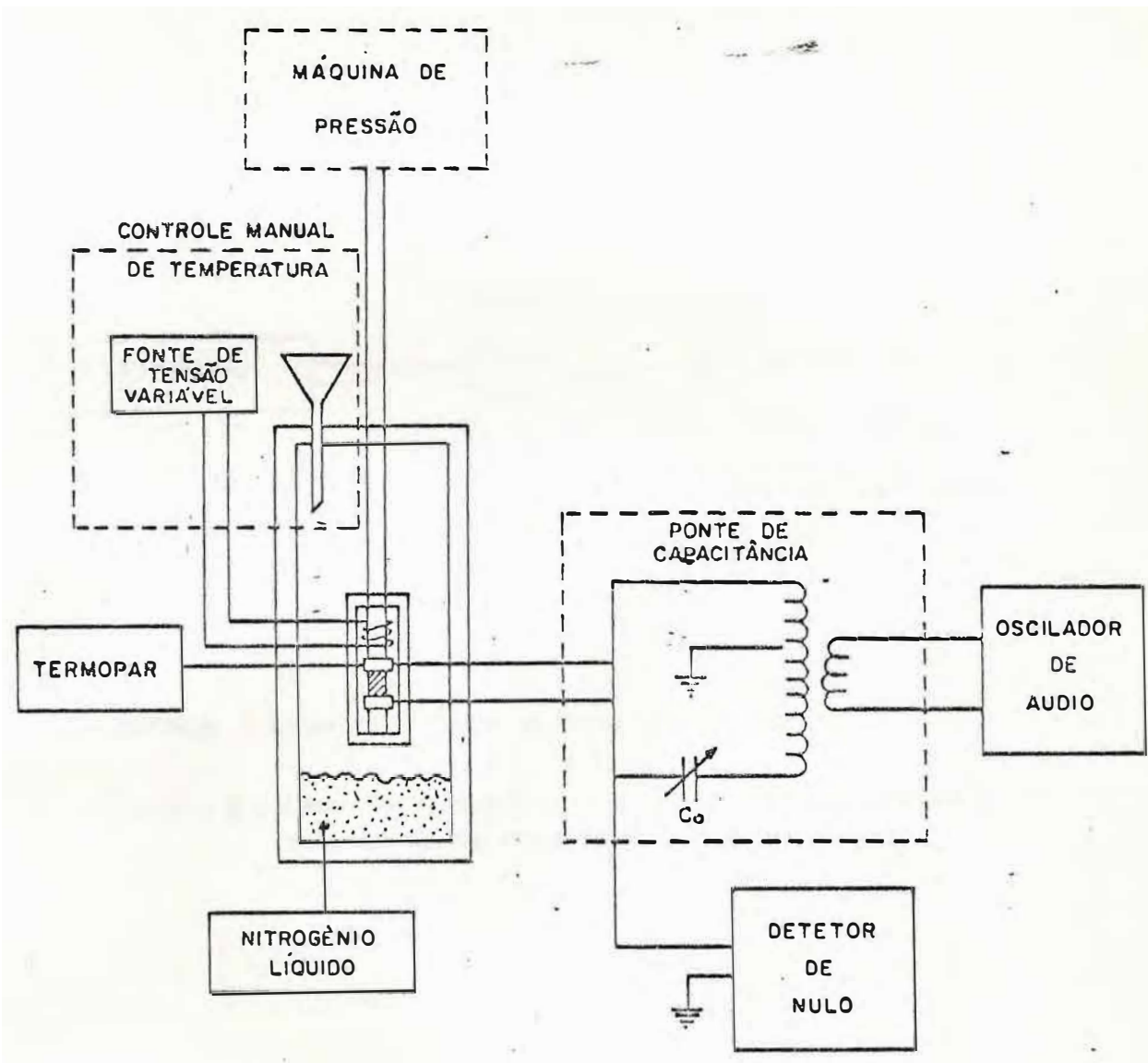
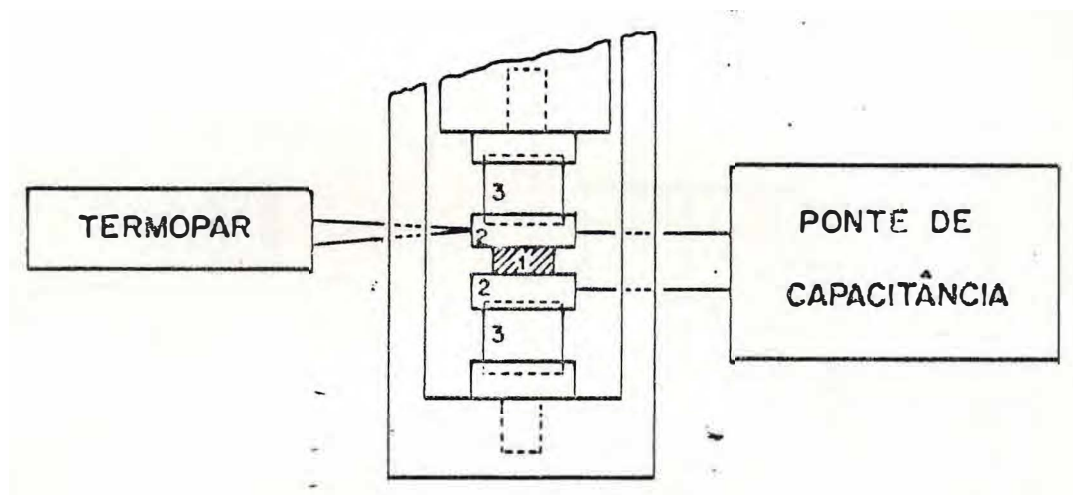
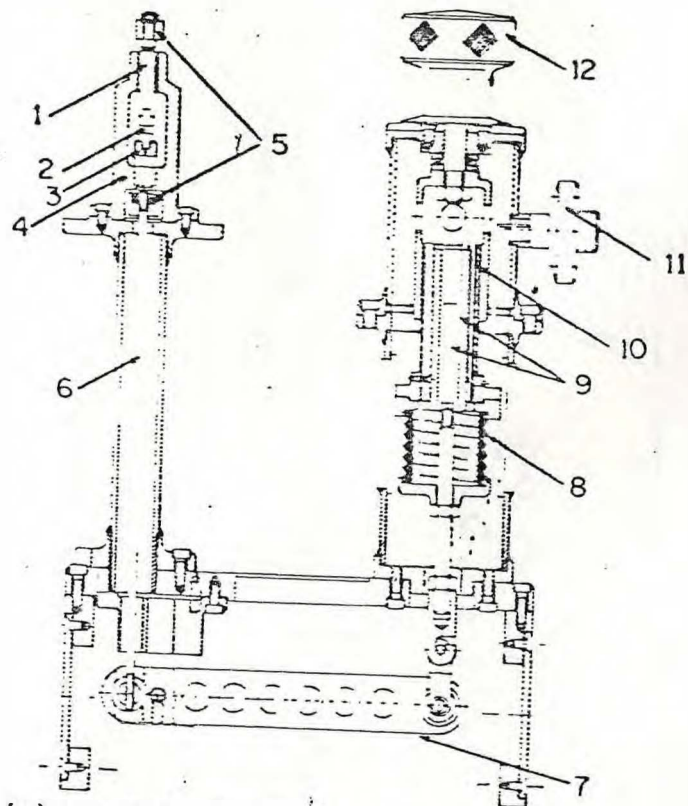


FIG. II.1 - Descrição básica da montagem do equipamento usado para medidas de constante dielétrica.



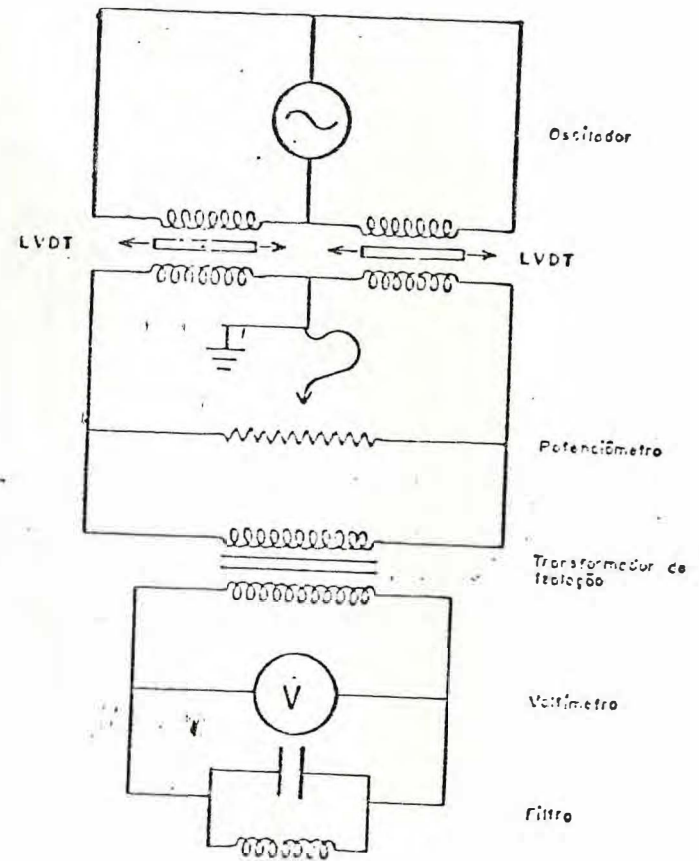
LEGENDA: 1-Amostra, 2- Placas do Capacitor, 3- Safiras.

Fig. II - 2 - Descrição esquemática do cabeçote usado para realização das medidas de capacitância com pressão uniaxial.



(a) Parte Mecânica.

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



(b) Circuito elétrico para medição da
 força aplicada.

Figura II-3. Aparelho de Pressão Uniaxial

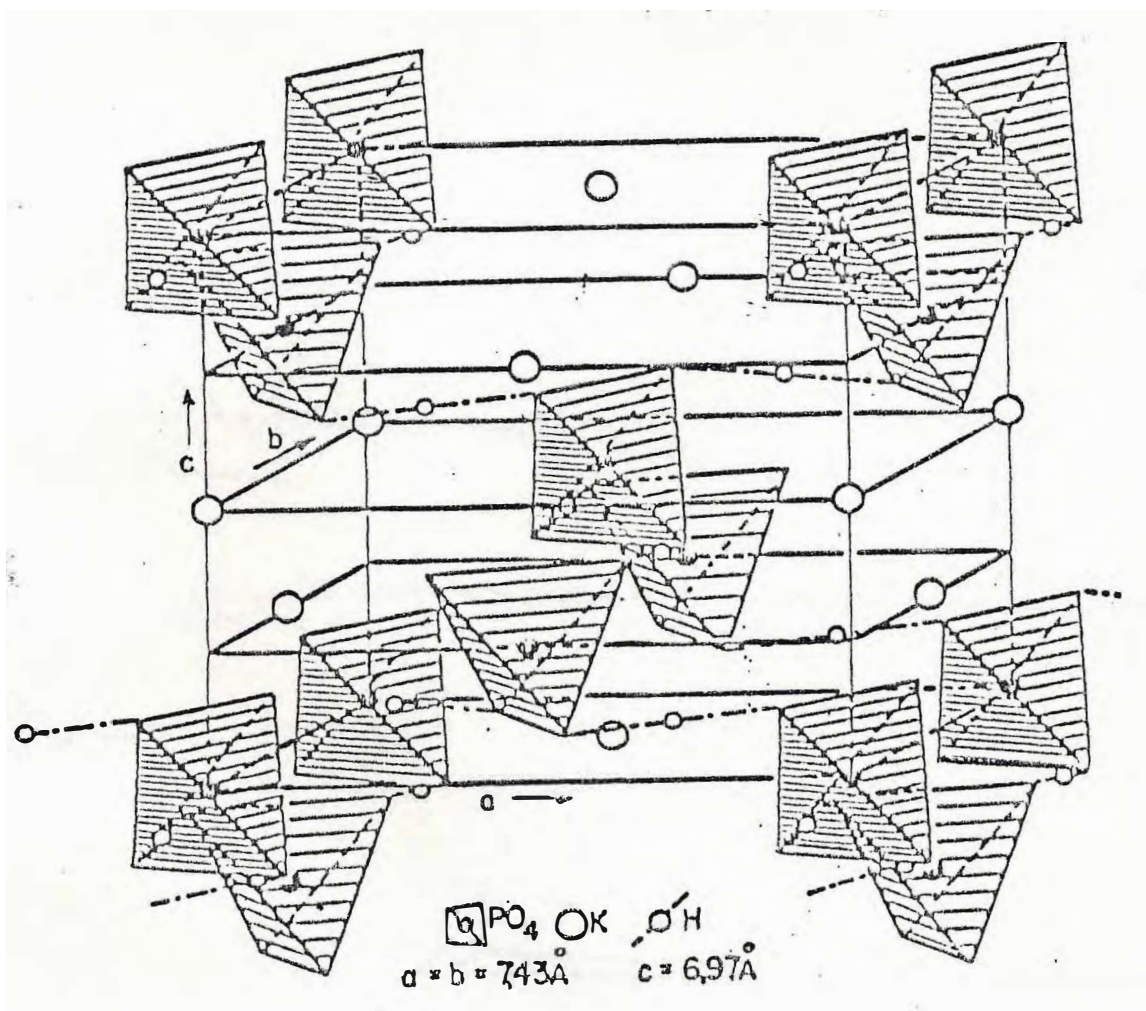


Fig. III-1: Estrutura do KDP. Célula unitária no grupo espacial $I\bar{4}2d(47)$.

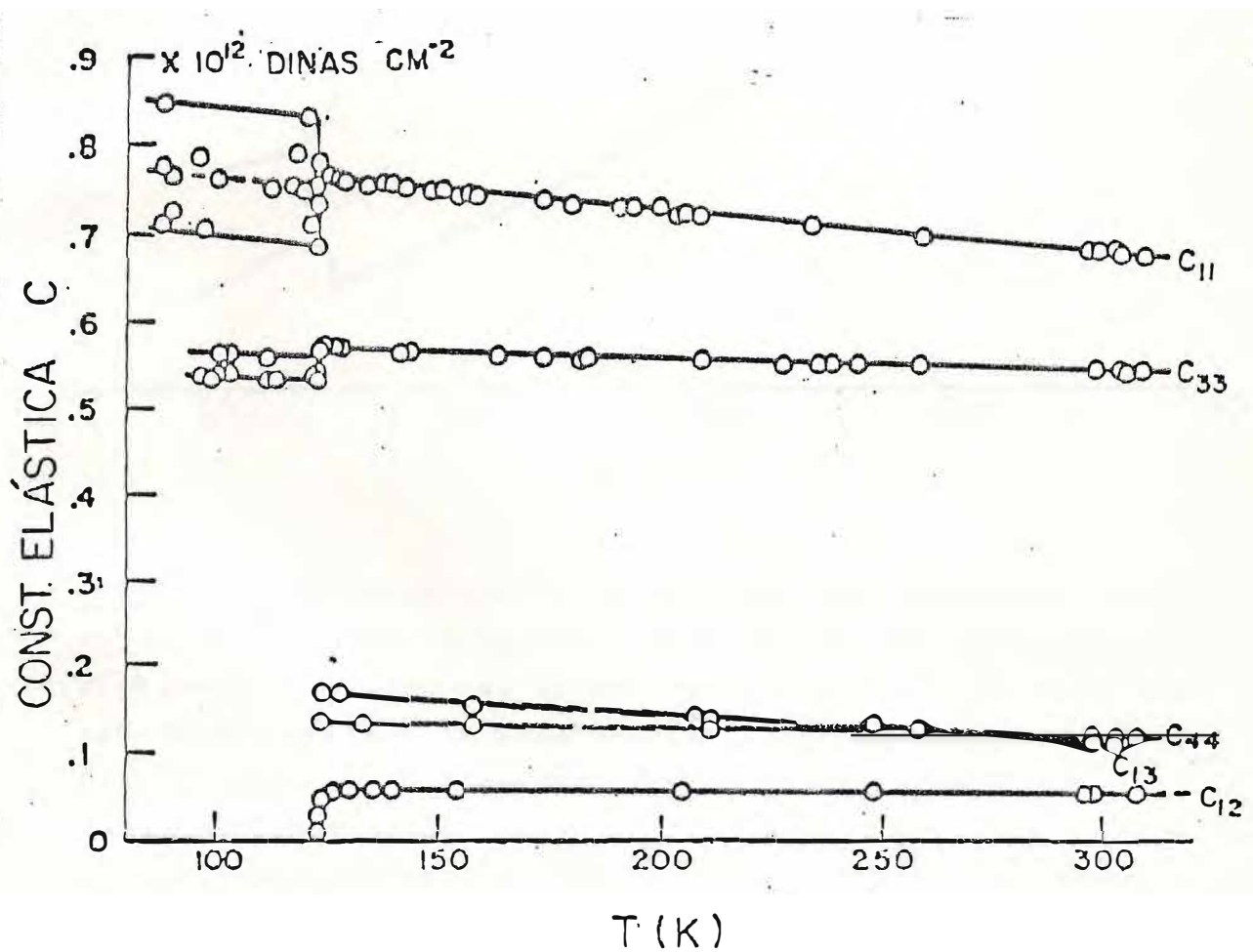


Fig. III-2: Dependência da temperatura das constantes elásticas do KDP que não são acopladas à polarização ao longo do eixo ferroelétrico(48). O "splitting" abaixo da temperatura de Curie é devido o abaixamento da simetria.

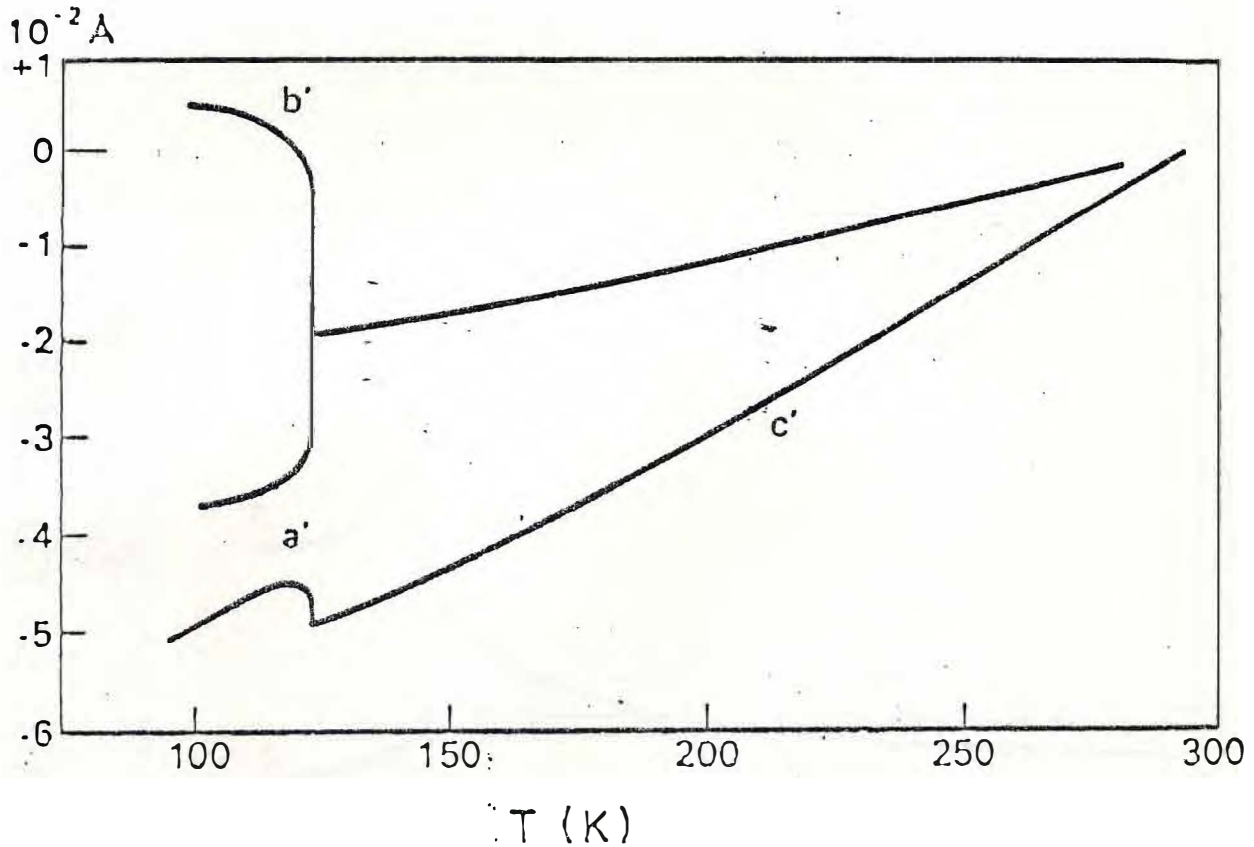


Fig. III-3: Dependência da temperatura das constantes de rede do KDP, medidas no padrão dos eixos cristalográficos ortorrômbico(52). O eixo das ordenadas representa os desvios das constantes de rede de seus valores na temperatura ambiente. Os coeficientes de expansão térmica neste conjunto de eixos são $\gamma_1' = (1/a_0') (da'/dT)$, $\gamma_2' = (1/b_0') (db'/dT)$, $\gamma_3' = (1/c_0') (dc'/dT)$, $\gamma_4' = \gamma_5' = \gamma_6' = 0$, enquanto nos eixos cristalográficos tetragonais eles são $\gamma_1 = \gamma_2 = (1/2) \{ (1/a_0') (da'/dT) + (1/b_0') (db'/dT) \}$, $\gamma_3 = (1/c_0') (dc'/dT)$, $\gamma_4 = \gamma_5 = 0$, $\gamma_6 = \{ (1/a_0') (da'/dT) - (1/b_0') (db'/dT) \}$. a_0', b_0', c_0' representam os valores das constantes de rede na temperatura ambiente. Por inspeção γ_3 tem uma forte dependência da temperatura em T . (da'/dT) e (db'/dT) têm sinais opostos; entretanto, a soma dessas duas grandezas mostra uma forte dependência da temperatura; então γ_1 e γ_2 são anômalos.

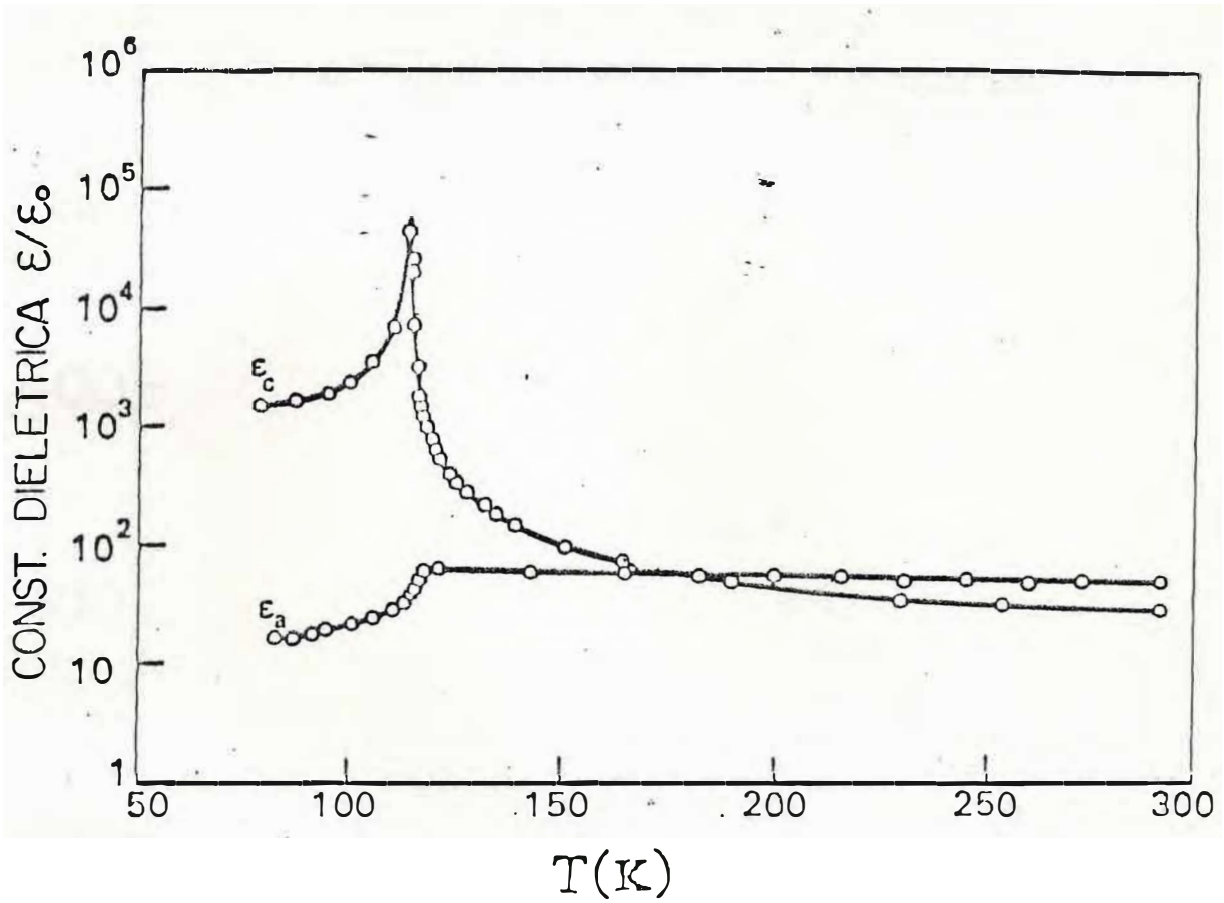


Fig. III-4: Dependência da temperatura das constantes dielétricas (ϵ_a/ϵ_0) e (ϵ_c/ϵ_0) do KDP(26).

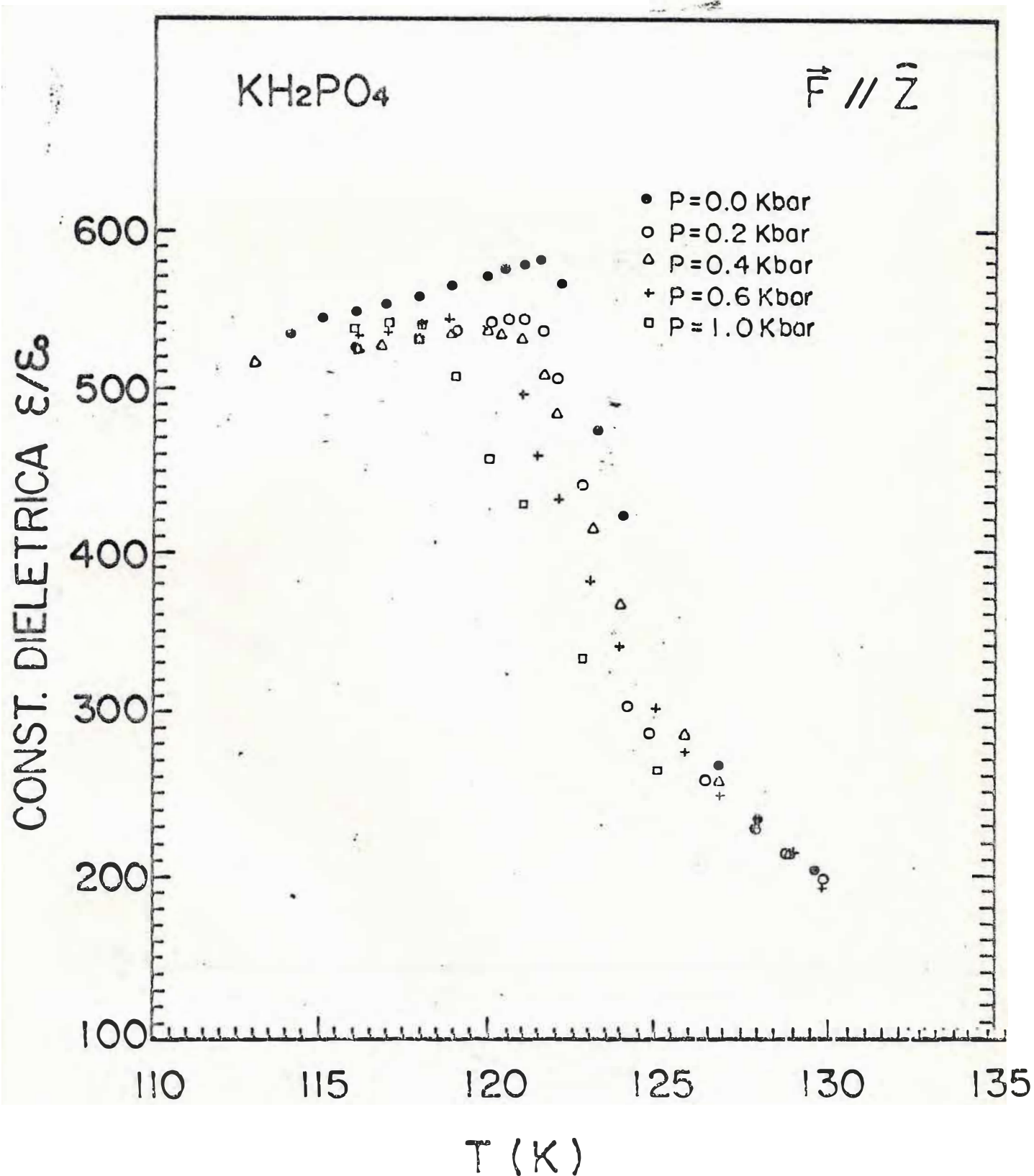


FIGURA V.1 - Medidas de constante dielétrica versus temperatura para várias pressões com $\vec{F} \parallel [001]$. Círculos fechados 0,0Kbar; círculos abertos 0,2Kbar; triângulos 0,4Kbar; cruzes 0,6Kbar e quadrados 1,0Kbar.

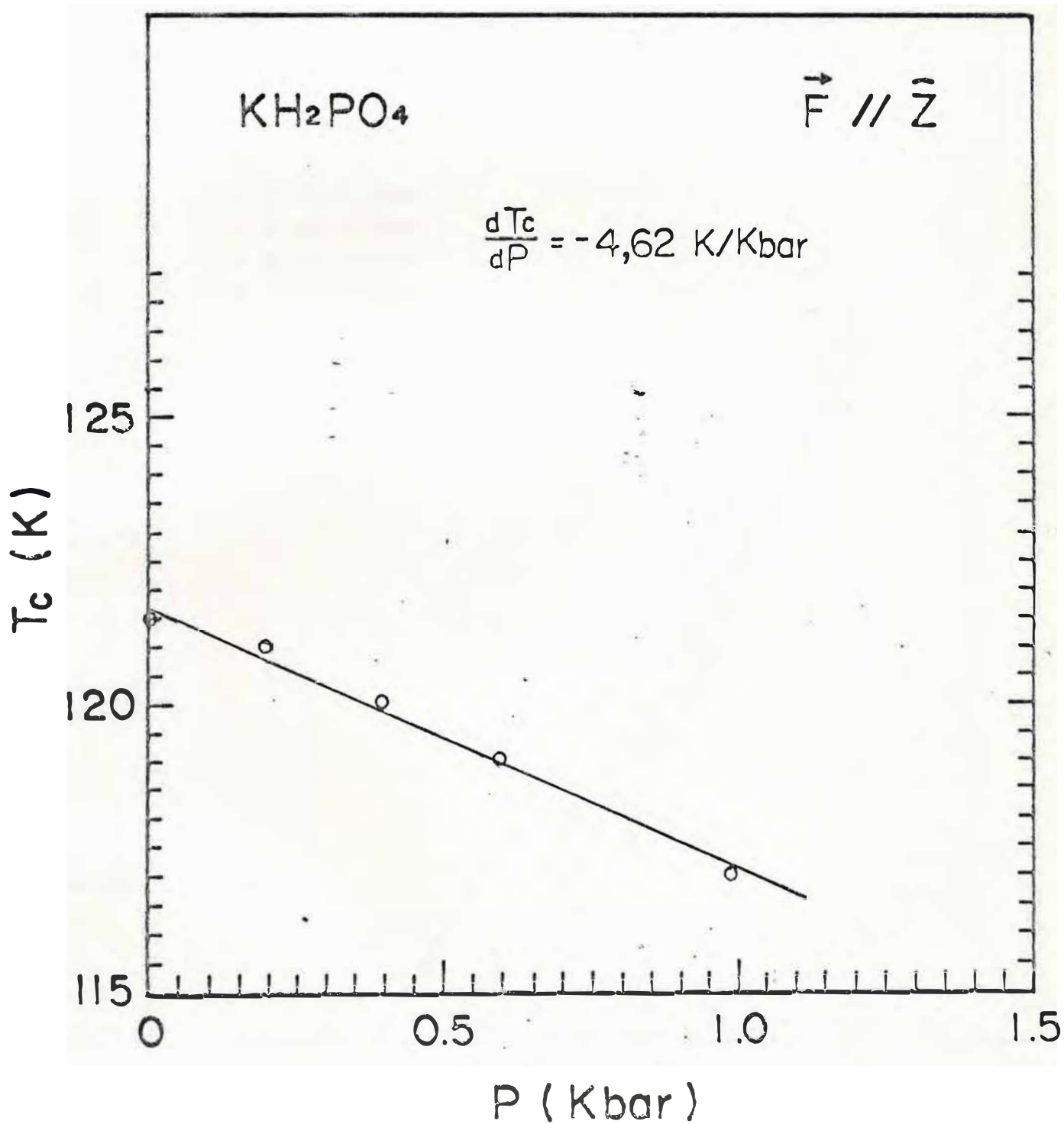


FIGURA V.2 - Variação da temperatura crítica, T_c , com a pressão uniaxial para $\vec{F} // [001]$; $dT_c/dP = -4,62 \text{ K/Kbar}$.

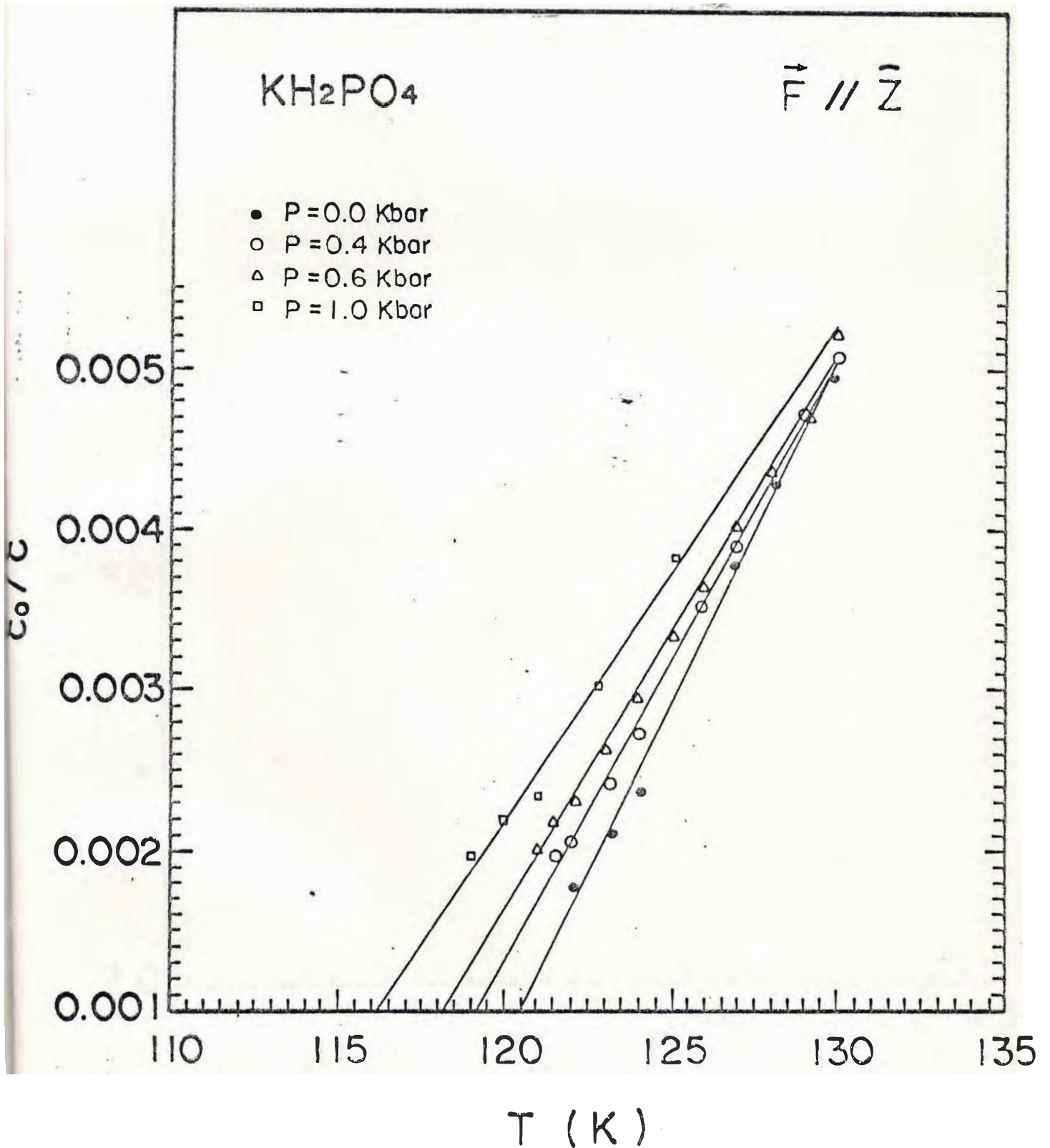


FIGURA V.3 - Inverso da constante dielétrica vs temperatura em várias pressões na direção [001] para a fase paraelétrica do KDP. Círculos fechados 0,0 Kbar; círculos abertos 0,4Kbar; triângulos 0,6 Kbar; quadrados 1,0Kbar e linhas sólidas são fit lineares.

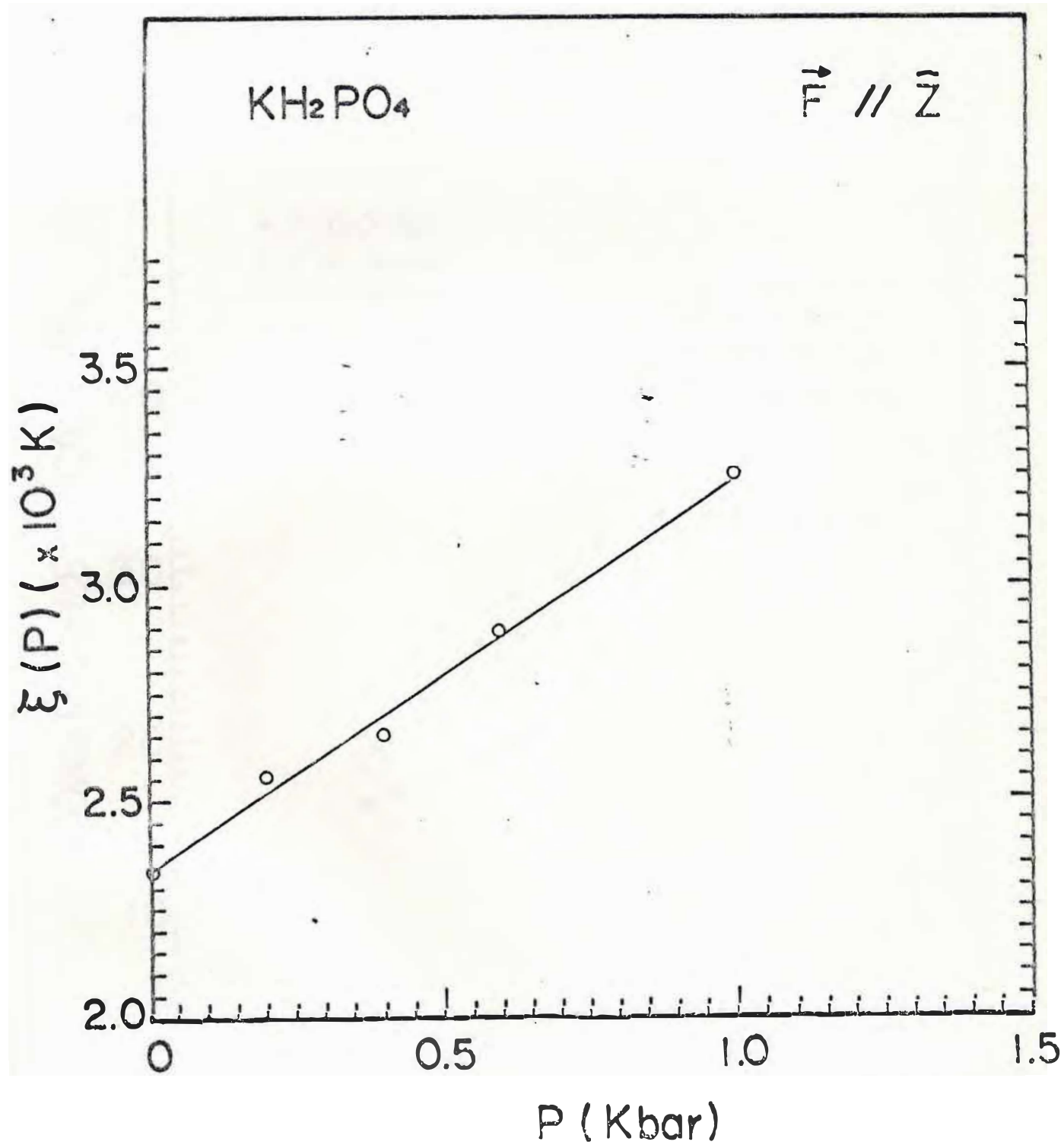


FIGURA V.4 - Variação da constante de Curie, $\xi(P)$, com a pressão uniaxial para $\vec{F} // [001]$.

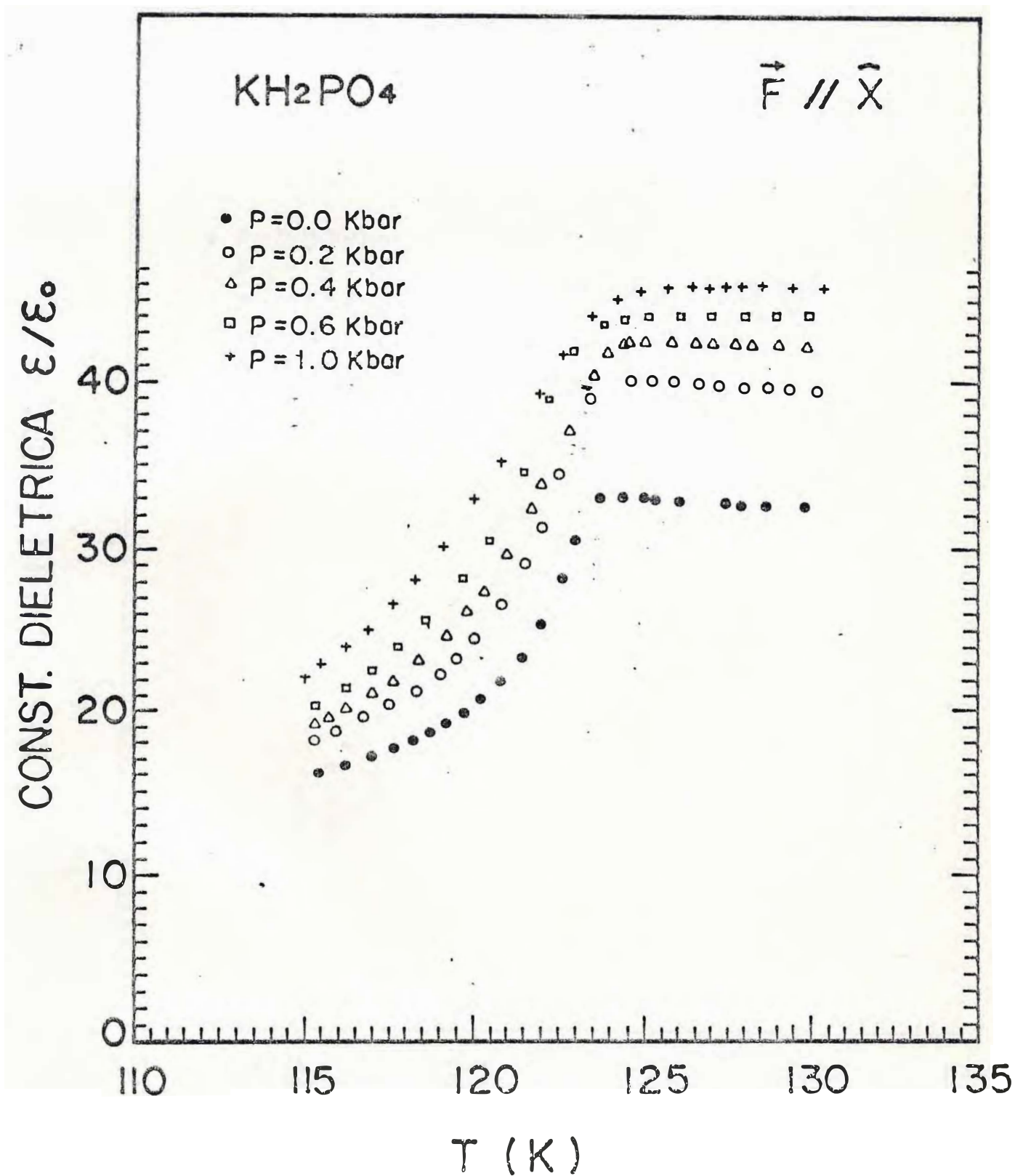


FIGURA V.5 - Medidas de constante dielétrica versus temperatura para várias pressões com $\vec{F} // [100]_{D_{2d}}$. Círculos fechados 0,0Kbar; círculos abertos 0,2Kbar; triângulos 0,4Kbar; quadrados 0,6Kbar e cruces 1,0Kbar.

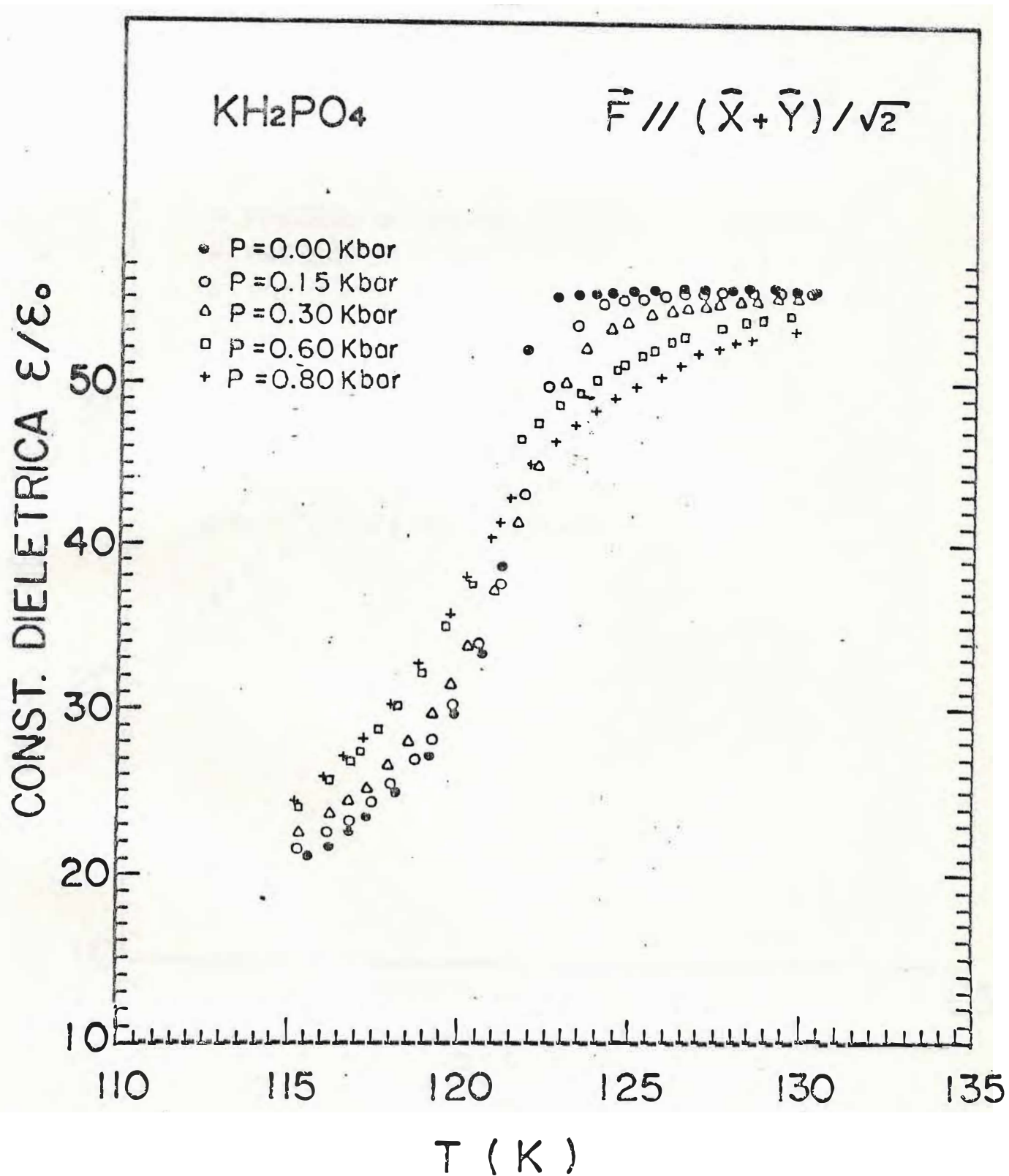


FIGURA V.6 - Medidas de constante dielétrica versus temperatura para várias pressões com $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$. Círculos fechados 0,00Kbar; círculos abertos 0,15 Kbar; triângulos 0,30Kbar; quadrados 0,60Kbar e cruces 0,80Kbar.

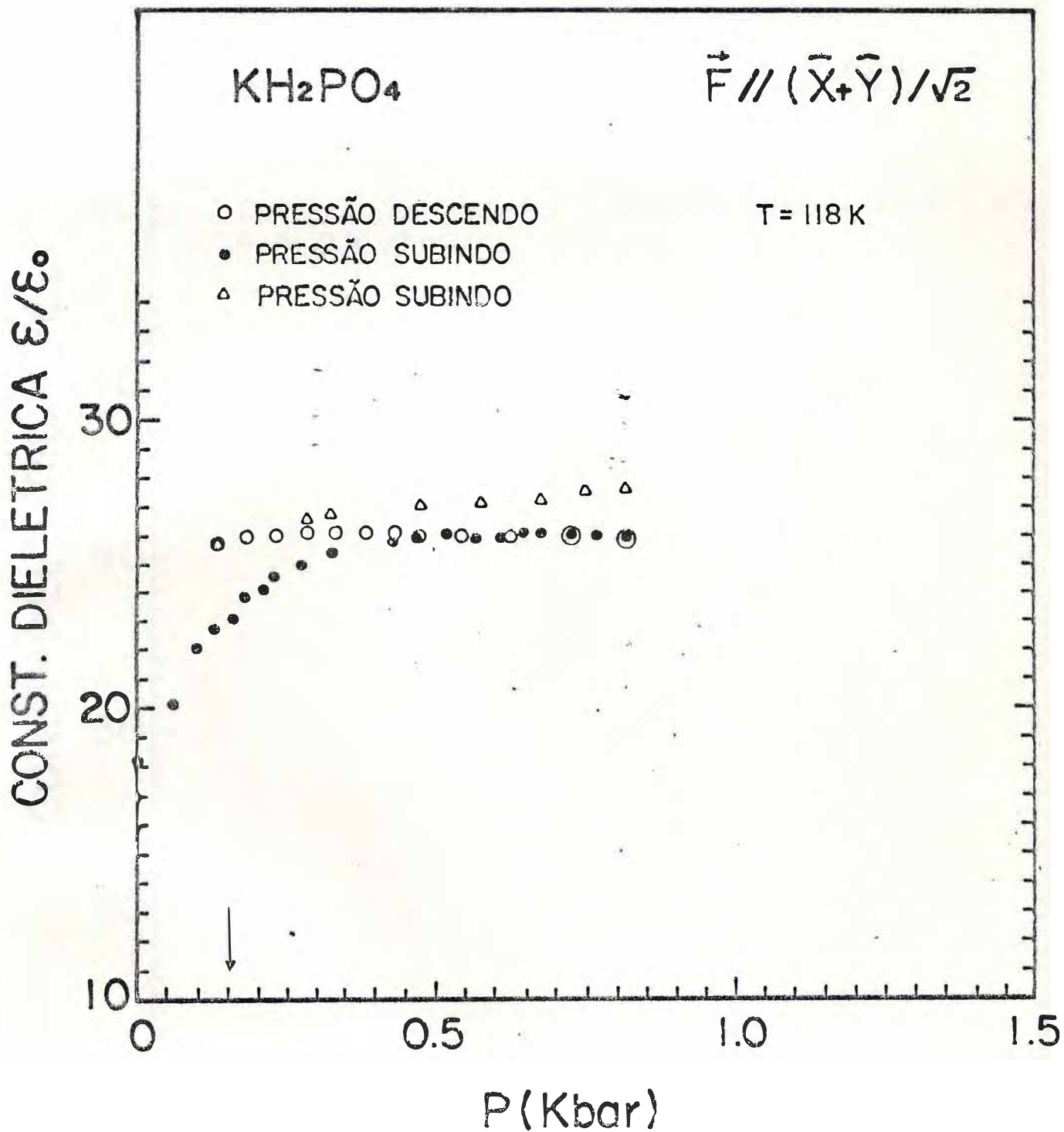


FIGURA V.7 - Medidas de constante dielétrica versus pressão com $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ em T = 118K. Círculos fechados pressão subindo; círculos abertos pressão descendo e triângulos pressão subindo novamente.

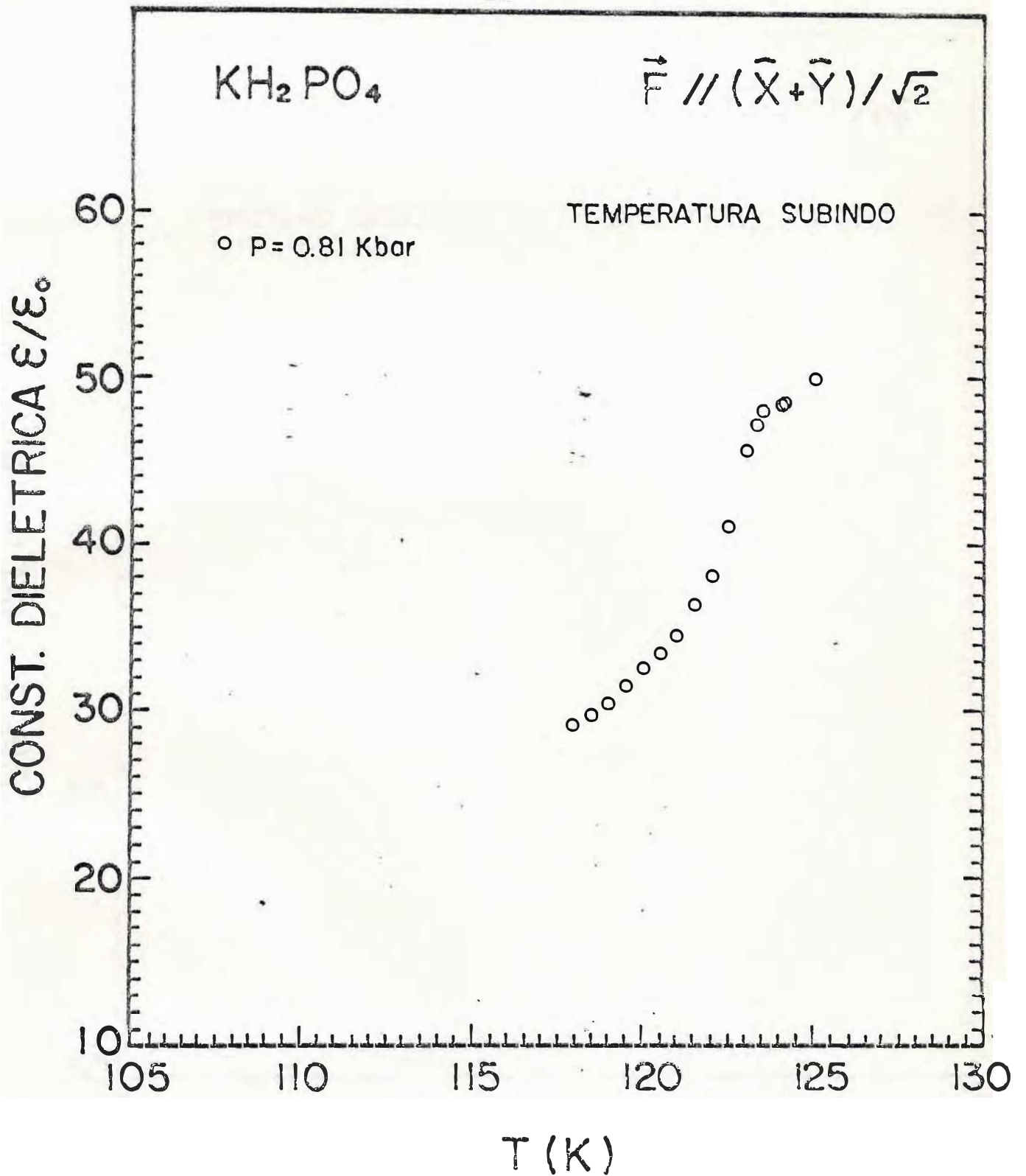


FIGURA V.8 - Medidas de constante dielétrica versus temperatura para pressão de 0,81Kbar com $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$.

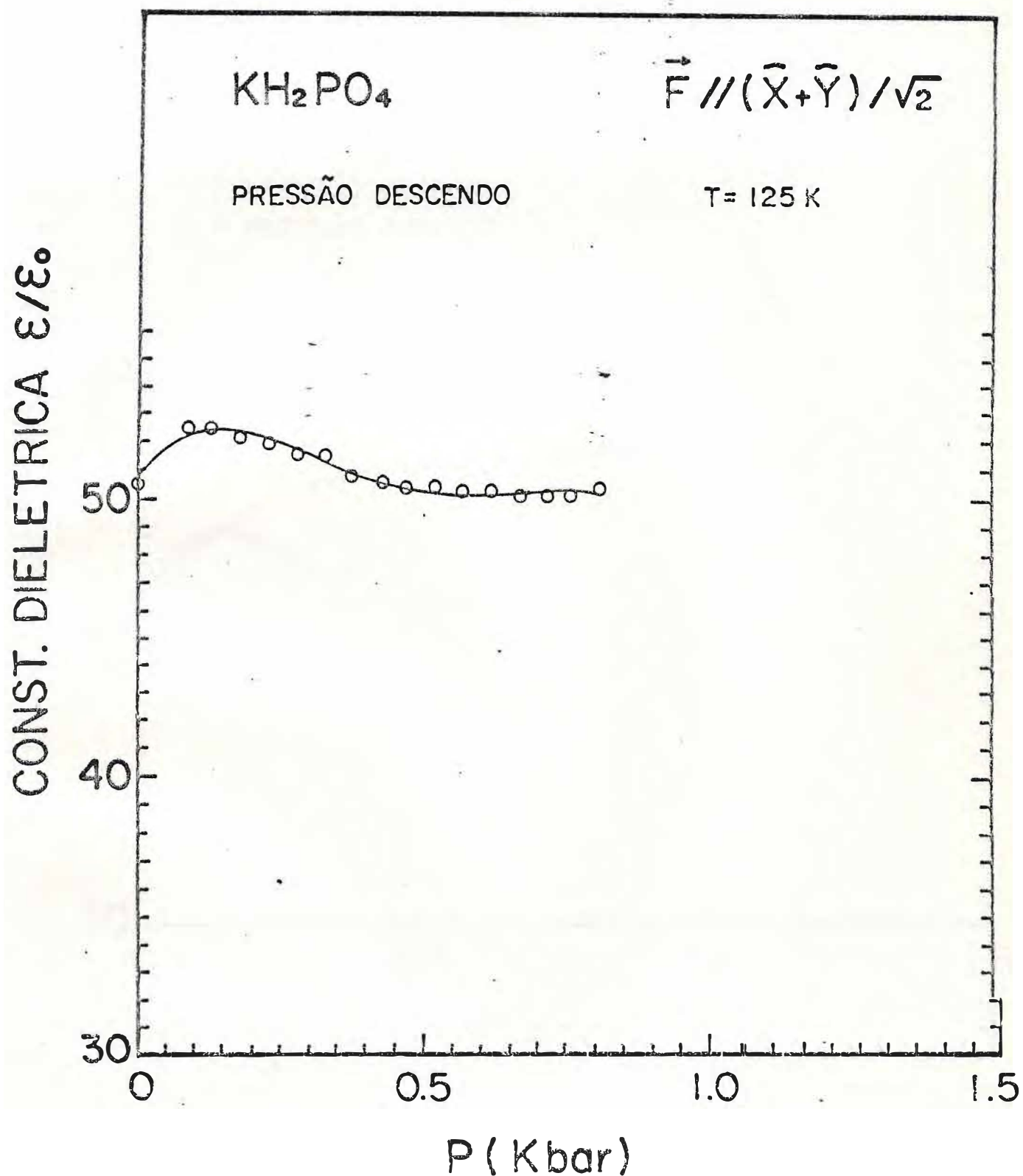


FIGURA V.9 - Medidas de constante dielétrica versus pressão com $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ em T = 125K.

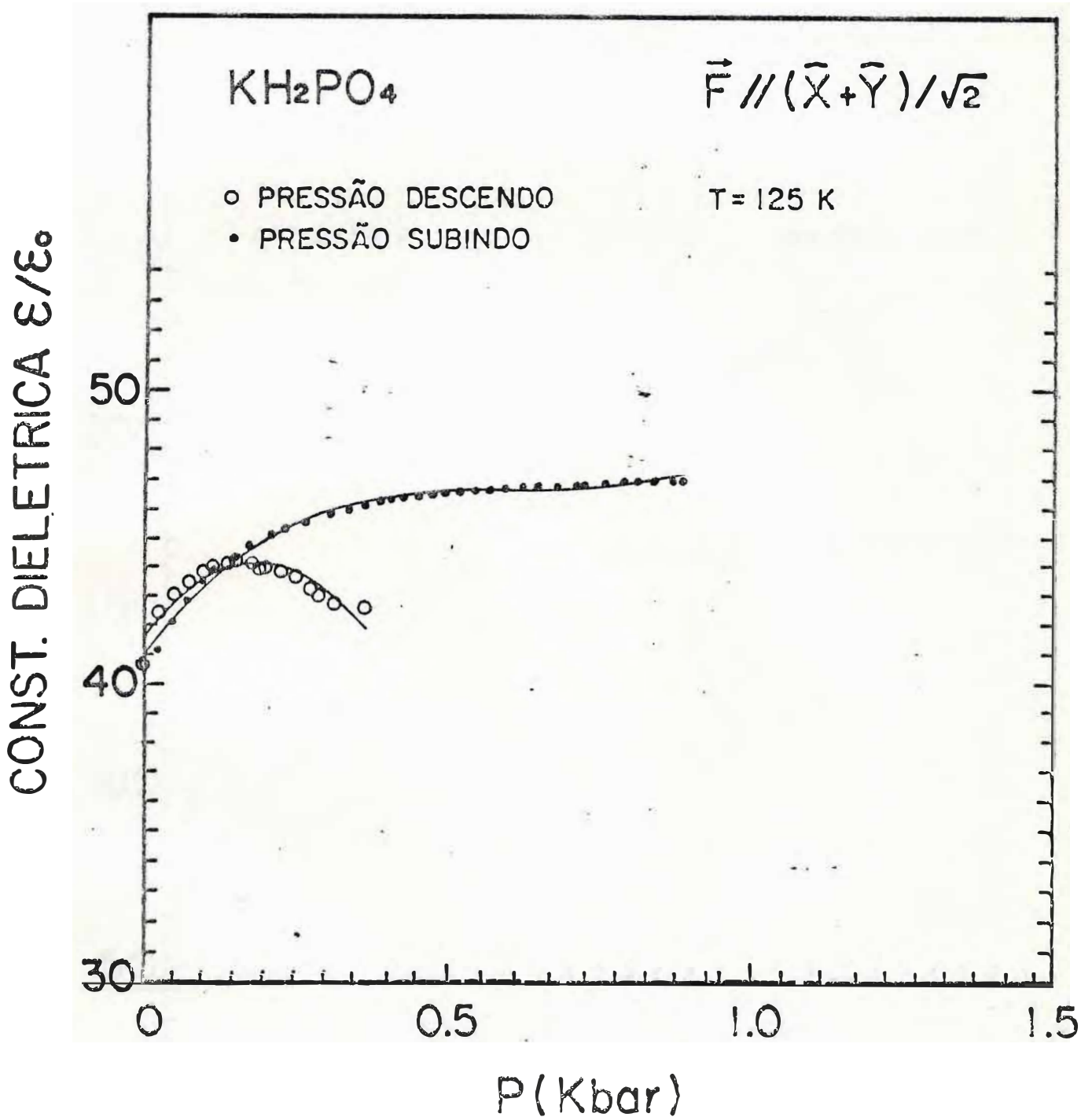


FIGURA V.10. - Medidas de constante dielétrica versus pressão com $\vec{F} // [110]_{D_{2d}}$ em $T = 125\text{K}$. Círculos abertos; pressão descendo e círculos fechados pressão subindo.

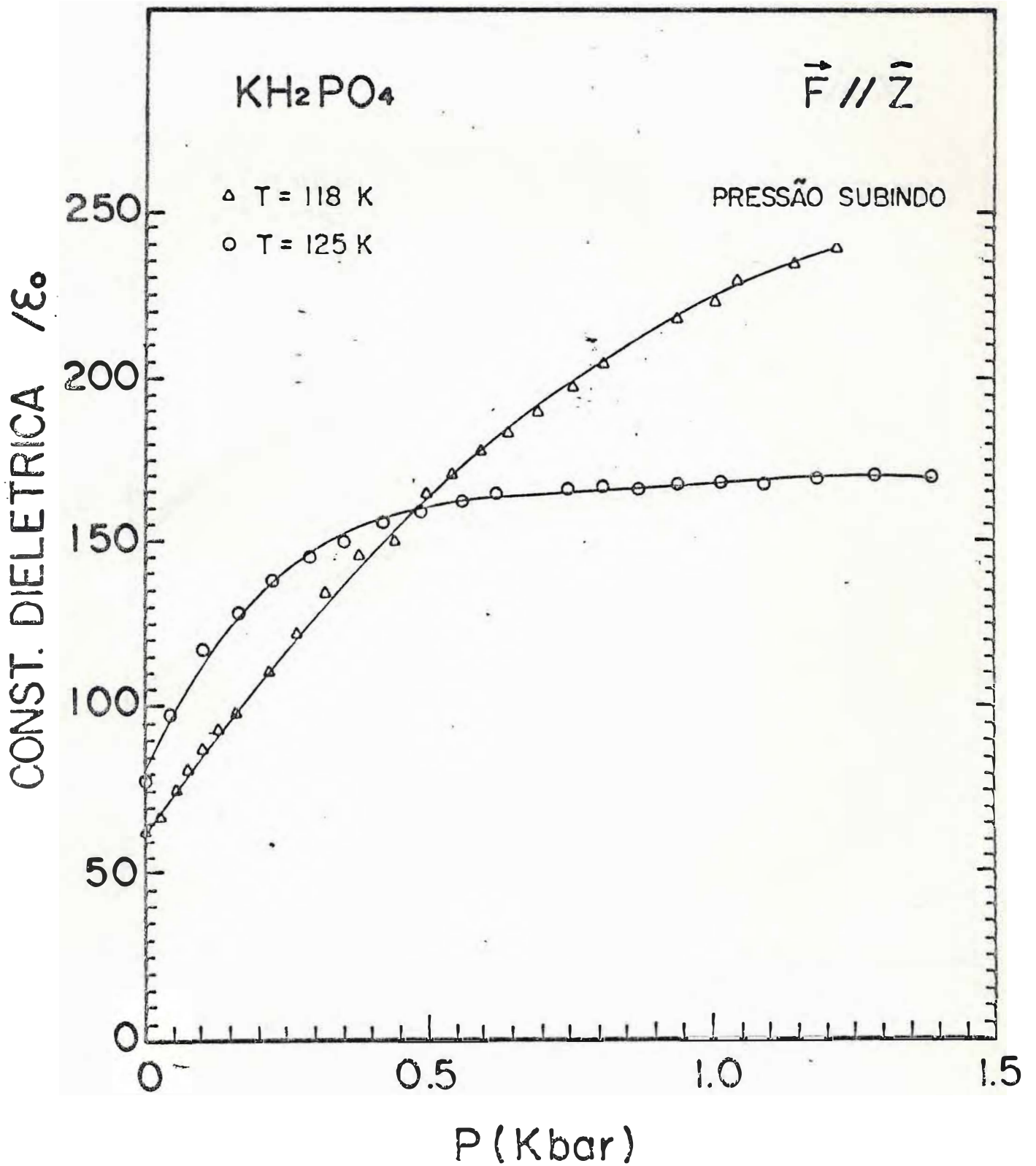


FIGURA V.11 - Medidas de constante dielétrica versus pressão com $\vec{F} // [001]$ em várias temperaturas. Triângulos T = 118K e círculos T = 125K.

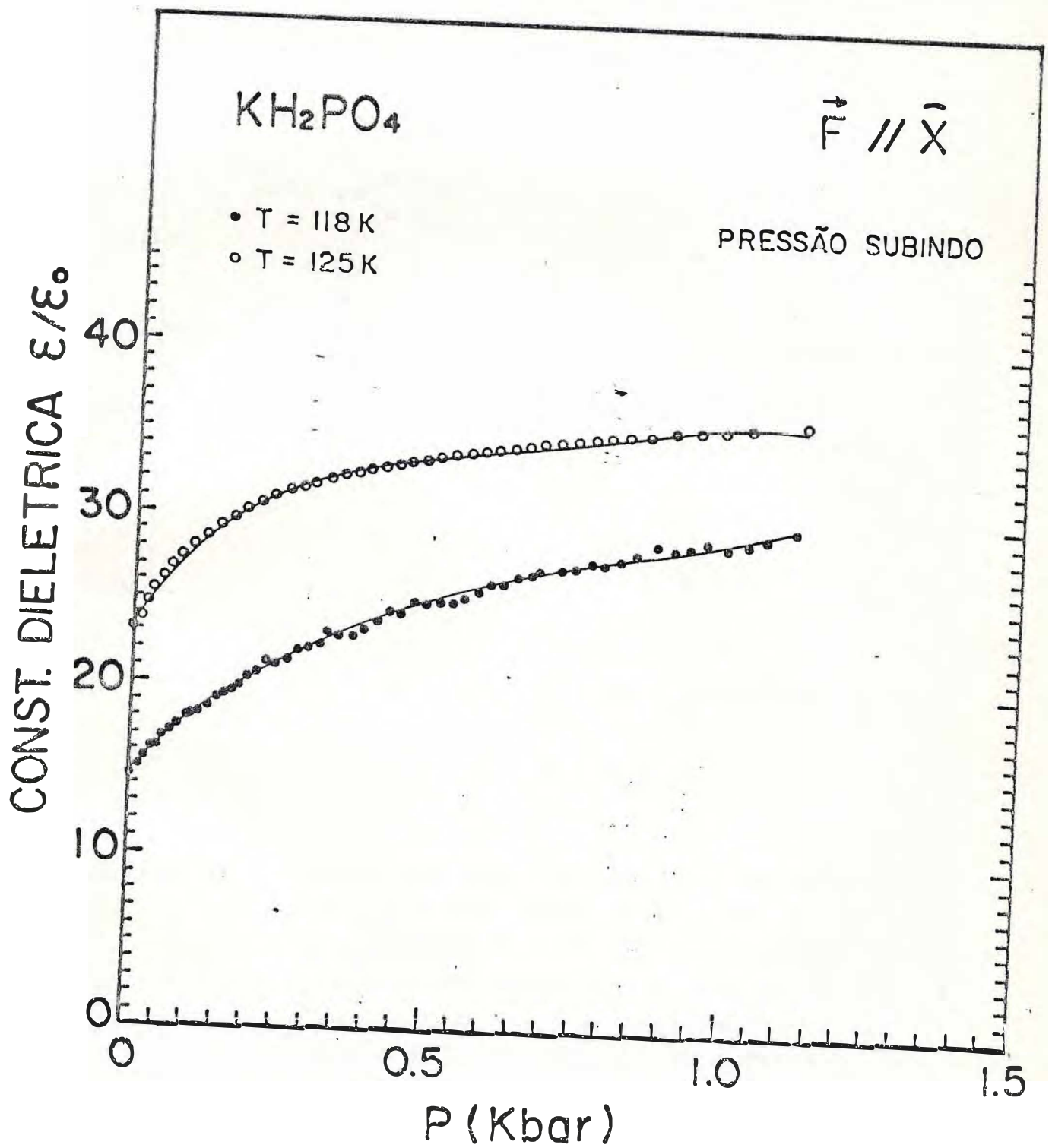


FIGURA V.12 - Medidas de constante dielétrica versus pressão com $\vec{F} // [100]$ em várias temperaturas. Círculos fechados T = 118K e círculos abertos T = 125K.

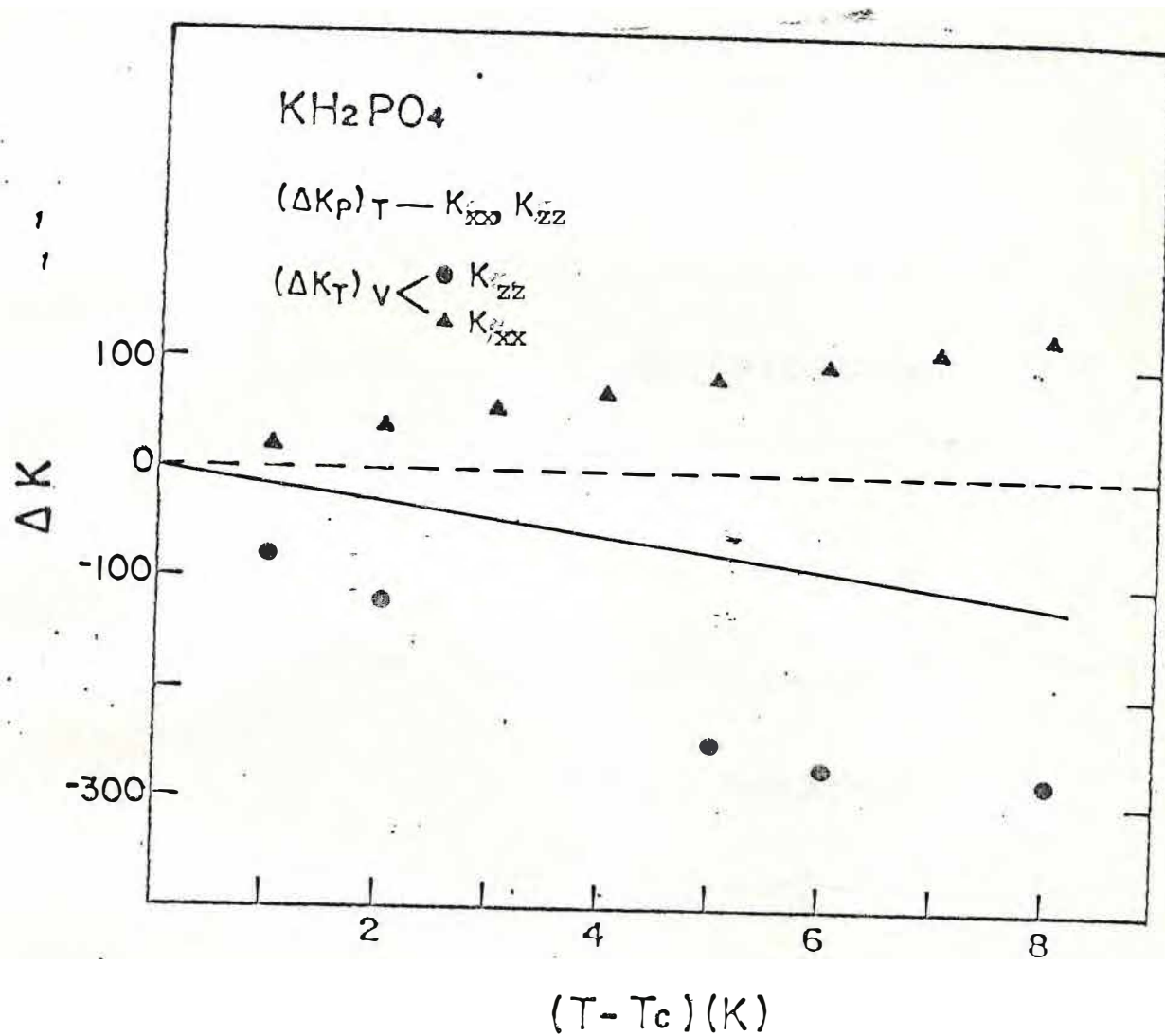


FIGURA V.13. - Medidas das contribuições de puro-volume $((\Delta K_p)_T)$ e puro-temperatura $((\Delta K_T)_V)$ das contribuições anarmônicas da constante dielétrica da estrutura tetragonal do KDP. Círculos fechados é a contribuição de puro-temperatura para K_{zz} ; triângulos é a contribuição de puro-temperatura para K_{xx} e a linha sólida é a contribuição de puro-volume para K_{zz} e K_{xx} na aproximação linear.

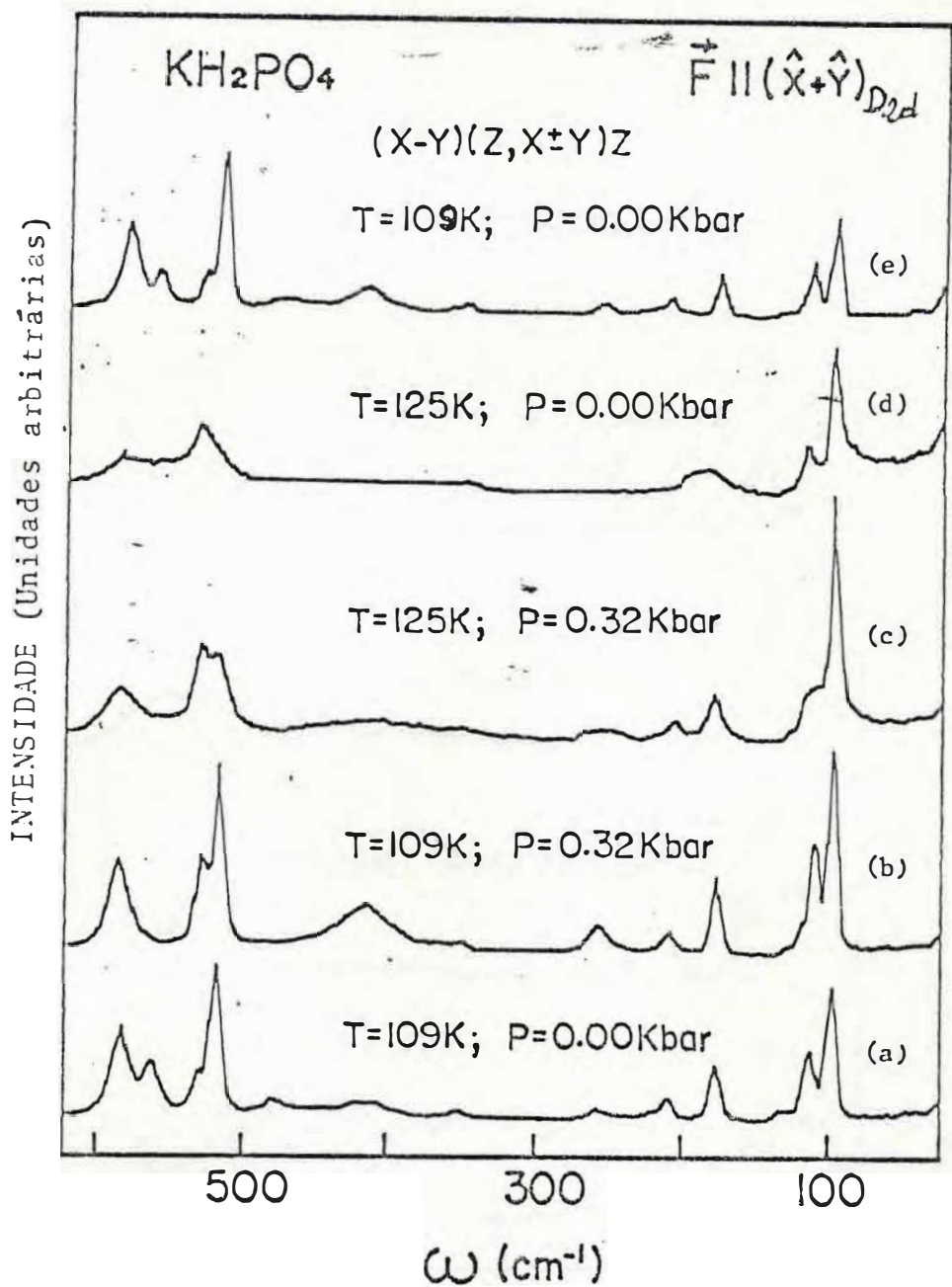


FIGURA V. 14 - Espectros Raman do KDP na região $0-600\text{cm}^{-1}$, em função da temperatura e função uniaxial com a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$ (a) e (e): representam espectros da fase ferroelétrica (F.E); (c) e (d) espectros da fase paraelétrica (P.E) deformada e não de-respectivamente e (b) espectro da nova fase do KDP (N.F) ciclo anti-horário.

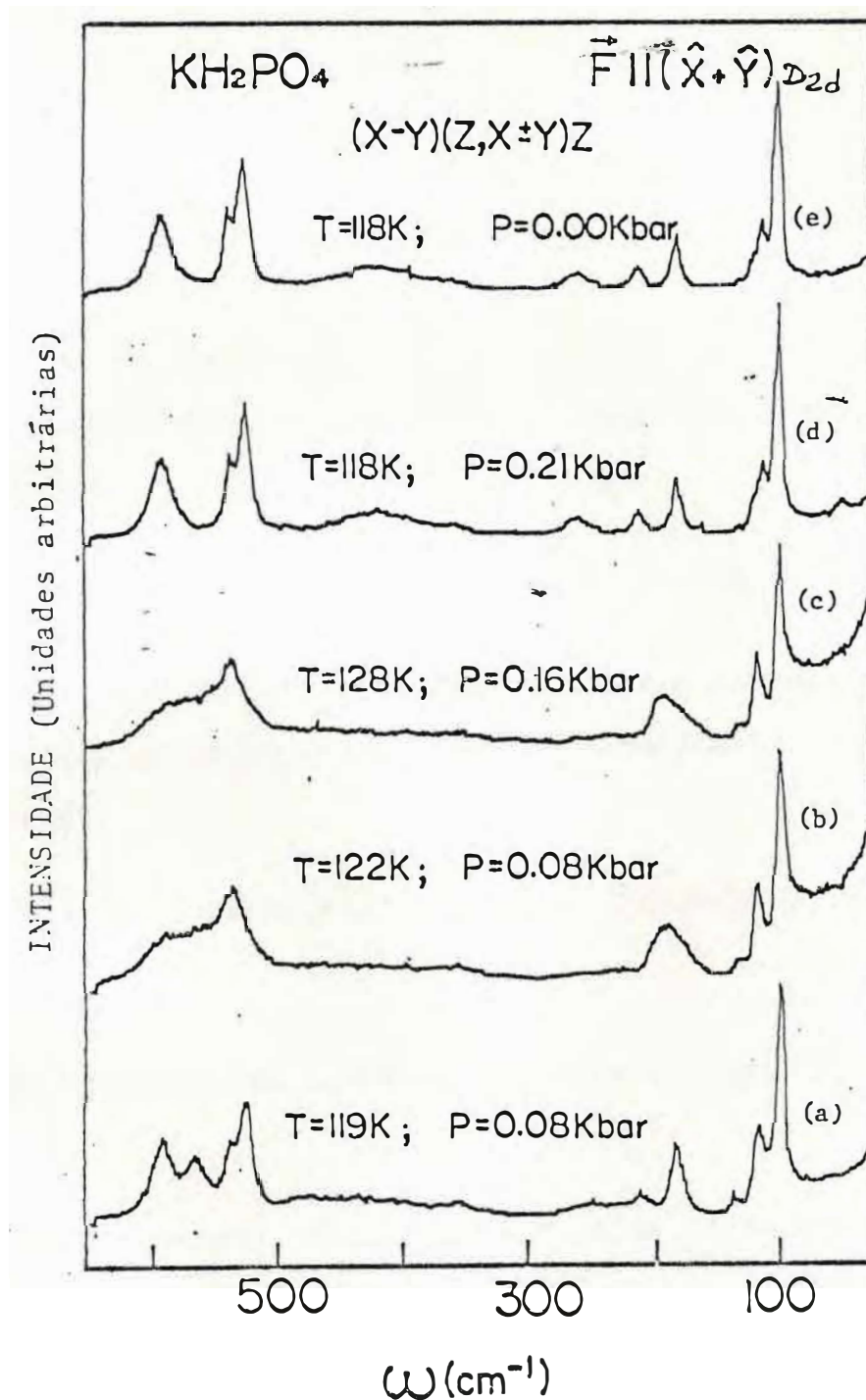


FIGURA V.15 Espectro Raman do KDP, na região $0-600\text{cm}^{-1}$, em função da temperatura e pressão uniaxial com a força aplicada na direção $[110]_{D_{2d}}$. (a): espectro da fase ferroelétrica (F.E); (b) e (c); espectros da fase ferroelétrica deformada; (d) e (e): espectro da Nova Fase do KDP (N.F.). Ciclo horário.

REFERÊNCIAS

1. A.I.STEKHANOV and E.A.POPOVA, *Sov. Phys. Sol. State* 7, 2849 (1966).
2. I.P.KAMINOV and T.C.DAMEN, *Phys.Rev.Lett.* 20, 1105 (1968).
3. K.C.SERRA - "Transições de fase e efeitos anarmônicos em monocristais de KH_2PO_4 , estudados por Espalhamento Raman", UFCE, maio/1987.
4. F.JONA and G.SHIRANE, *Ferroelectrics Crystals* (Pergamon Press), 1962.
5. Y.IRMY, I.PELAH and E.WIENER (Avnaer), *J.Chem.Phys.* 43, 2332 (1965).
6. E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH, *Israel AEC Repts.* IA-1135, IA-1136 (1967).
7. E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH, *J.Chem.Phys.* 52, 2891 (1970).
8. E.WIENER (Avnaer), S.LEVIN and I.PELAH, *J.Chem. Phys.* 52, 2881 (1970).
9. R.M.HILL and S.K.ICHIKI, *J.Chem.Phys.* 48, 838 (1967).

10. A.S.BAKER and M.TINKHAM, *J.Chem.Phys.* 38, 2257 (1963).
11. R.BLINC and D.HADZI, *Mol. Phys.* 1, 391 (1958).
12. S.LEVIN, "Ferroelectric Transition in KDP studied by Infrared Polarized Reflection"., Thesis, The Tel-Aviv University, Israel (1968).
13. V.H.SCHMIDT and E.A.UHELING, *Phys. Rev.* 126, 447 (1962).
14. K.KREBS and I.PELAH, *Euratom Report EUR 1643*, 181 (1964).
15. Ch.SCHENK, E.WIENER (Avnaer), B. WECKERMANN and W.KLEY, *Phys. Rev.* 172, 576 (1968).
16. P.BASTIE et al , *J. Physique* 42, 445 (1981).
17. F.TROUSSANT, P. BASTIE and M.VALLADE; *Ferroelectrics* 88, 45 (1988).
18. F.TROUSSANT and M.VALLADE, *J. Physique* 46, 1173 (1985).
19. W.N.LAWLESS, *Ferroelectrics* 71, 149 (1987).
20. A.VON ARX and W.BANTLE, *Helv. Phys. Acta* 16, 211 (1943).
21. C.C.STEPHENSON and J.G.HOOLEY, *J.Am.Chem.Soc.* 66, 1397 (1944).
22. W.BANTLE, *Helv. Phys. Acta* 15, 373 (1942).
23. H.DANNER and R.PEPINSKY, *Phys. Rev.* 99, 1215 (1955).
24. J.MENDELSSOHN and K.MENDELSSOHN, *Nature* 144, 595 (1939).

25. M.O'KEEFFE and C.T.PERRINO, *J.Phys.Chem.Sol.* 28,1086 (1966).
26. G.BUSCH, *Helv. Phys. Acta* 11, 269 (1938).
27. H.MOTEGI, K.KURAMOTO, E.NAKAMURA, K.HAYASHI and I.KITAYAMA, *J.Phys.Soc. Jpn.* 54, 2735 (1985).
28. V.I.KRYZHANOVSKII, A.A.CHERTKOV, V.A.MALINOV, V.V.NIKITIN, V.N.CHERNOV, A.V.CHARUKHCHEV, *Sov. J.Quantum Electron.* 15, 239 (1985).
29. K.TAKIZAWA et al ., *J.Opt. Soc. Am. B* 2, 289 (1985).
30. G.BUSCH and P.SCHERRER, *Naturwiss* 23, 737 (1935).
31. J.C.SLATER, *J.Chem.Phys.* 9, 6 (1941); Y. TAKAGI, *J.Phys. Soc. Jpn.* 3, 271 (1948).
32. B.C.FRAZER and R.PEPINSKY, *Acta Cryst.* 6, 273 (1953).
33. R.BLINC and D.HADZI, *Mol. Phys.* 1, 391 (1958).
34. R.BLINC, *J. Phys. Chem. Sol.* 13, 204 (1960).
35. M.TOKUNAGA and T.MATSUBARA, *Prog. Theor. Phys.* 36, 857 (1966).
36. K.KOBAYASHI, *J.Phys.Soc. Jpn.* 24, 497 (1968).
37. P.R.P. SILVA and J.A.ROVERSI, *Phys.Rev. B* 21, 5237 (1980).
38. M.TOKUNAGA, *Prog. Theor. Phys. Supplemente*, n^o 80, 156 (1984).

39. Y.TOMINAGA, M.TOKUNAGA and I.TATSUZAKI, *Sol. State Commun.* 54, 979 (1985).
40. K.C.SERRA, F.E.A.MELO, J.MENDES FILHO, F.A.GERMANO and J.E. MOREIRA, *Sol. State Commun.* 66, 575 (1988).
41. S.G.C.MOREIRA - "Transições de fase no KH_2PO_4 induzidas por pressão uniaxial", UFCE, março/1989.
42. S.G.C.MOREIRA et al - Submetido para publicação.
43. R.ZALLEN and M.SLADE, *Phys. Rev. B* 18, 5775 (1978).
44. G.A.SAMARA and P.S.PEERCY, *Phys. Rev. B* 7, 1131 (1973).
45. WYCKOFF. V.3, pp. 18, 160-164, 236 (1951).
46. WYCKOFF. V.3., pp. 34 (Cap. VIII), 16 (1951).
47. J.WEST, *Z.Krist.* 74, 306 (1930).
48. B.ZWICKER, *Helv. Phys. Acta* 19, 523 (1946).
49. J.F.NYE, *Physical properties of crystals*, pp. 146, 137, Oxford, Clarendon Press (1985).
50. N.SOGA, N.KUNUGI and R.OTA, *J.Phys.Chem.Sol.* 34, 2143 (1973).
51. B.A.WEINSTEIN, R.ZALLEN and M.SLADE, *Phys.Rev.* B24, 4652 (1981).
52. M.de QUERVAIN, *Helv. Phys. Acta* 17, 509 (1944).

53. H.MONTEGI, K.KURAMOTO and E.NAKAMURA, *J.Phys.Soc. Jpn.* 52, 1131 (1983).
54. Veja por exemplo "*Eletromagnetic Fields and Waves*", 2nd. ed., P.LORRAIN and D.R.CORSON, Cap. 3, FREEMAN (San Francisco).
55. LORENTZ, H.A., *Theory of Electrons*, 2nd ed., (1915), Dover, New York (1952).
56. Veja por exemplo: FRÖHLICH, H.; *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press (1949).
57. "*Chemical Applications of Grupo Theory*" F.A.COTTON, 2nd. ed., John Wiley and Sons, Inc. (1971).
58. C.KITTEL, "*Introdução à Física do Estado Sólido*", 5ª edição, pp. 300, Guanabara Dois (1978).
59. C.KITTEL, "*Introd. à Fís. do Est. Sólido*", 5ª ed., Cap. 13, Guanabara Dois (1978).
60. S.BHAGAVATAN, "*Crystal Symmetry and Physical Properties*", Academic Press, New York (1966).
61. M.BORN and K.HUANG, "*Dinamical Theory of Crystal Lattices*", pp.140, Oxford University Press, London (1954).
62. R.A.COWLEY, *Phys. Rev.* B13, 4877 (1976).

63. E.M.BRODY and H.Z.CUMMINS, "Brillouin Scattering Study of the Ferroelectric Phase Transition of KH_2PO_4 ", *Light Scattering Spectra Solids*, pp. 683-688, (1969).
64. G.A.SAMARA, *Ferroelectrics* 71, 161 (1987).
65. I.J.FRITZ, *J.Phys.Chem. Solids* 35, 817 (1974).
66. G.A.SAMARA, *Phys.Rev.* 151, 378 (1966).
67. A.A.MARADUDIN and A.E.FEIN, *Phys.Rev.* 128 ,2589 (1962).
68. R.A.COWLEY, *Philos.Mag.* 11, 673 (1965); *Adv. Phys.* 12, 421, (1963).
69. Para a estrutura tetragonal temos que $dT_c/dP_h = 2(dT_c/dP_x) + (dT_c/dP_z)$, onde P_h é pressão hidrostática.
70. O que é fácil compreender observando o diagrama de fases obtido por S.G.C.Moreira usando espalhamento Raman, na referência (41), figura V.15, página 102.