



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade  
nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons  
 $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  com DMRX utilizando Radiação Síncrotron**

Belém-Pará

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade  
nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons  
 $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  com DMRX utilizando Radiação Síncrotron**

Eduardo José de Lima Gomes  
*Orientador:* Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Belém-Pará

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Av. Augusto Corrêa, 01 – 66075-110, Belém-PA  
Fone/FAX: (091) 3201-7430



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE

**EDUARDO JOSÉ DE LIMA GOMES**

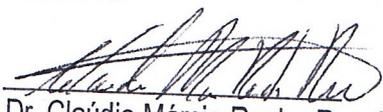
**“Cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ :  
Propriedades piezelétricas por DMRX com Radiação Síncrotron”.**

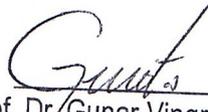
A Banca Examinadora composta pelos Professores: **Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios** (Presidente e Orientador), **Dr. Adenilson Oliveira dos Santos** (Membro), **Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira** (Membro), **Dr. Gunar Vingre da Silva Mota** (Membro), consideram o candidato:

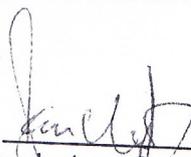
(  ) APROVADO

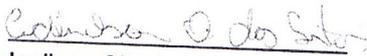
(  ) REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará, em 31 de agosto de 2010.

  
Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios  
Presidente e Orientador

  
Prof. Dr. Gunar Vingre da Silva Mota  
Membro Interno

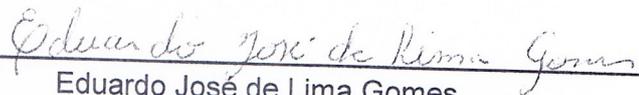
  
Prof. Dr. Sanclayton G. Carneiro Moreira  
Membro Interno

  
Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos  
Membro externo

## DECLARAÇÃO

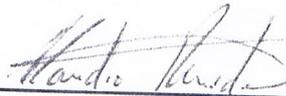


Declaramos que o título original da dissertação de mestrado do estudante Eduardo José de Lima Gomes "*Cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ : Propriedades piezelétricas por DMRX com Radiação Síncrotron*" foi alterado para "*Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  com DMRX utilizando Radiação Síncrotron*" atendendo a sugestão do membro da Banca Examinadora Adenilson Oliveira dos Santos.



Eduardo José de Lima Gomes

Autor



Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios

Orientador

---

## Resumo

# Estudo de Propriedades Estruturais e de Piezeletricidade nos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Mn}^{3+}$ com DMRX utilizando Radiação Síncrotron

A difração múltipla de raios-X utilizando radiação Síncrotron foi aplicada para o estudo de cátions de metais de transição  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  incorporados a rede cristalina do Fosfato de Amônio Monobásico (ADP) e Fosfato de Potássio Monobásico (KDP). Em todos os diagramas Renninger obtidos para as diferentes amostras e diferentes comprimentos de onda podemos observar que as posições angulares e o número de picos não sofrem alteração. Este fato nos diz que os parâmetros da célula unitária e a simetria do cristal são praticamente os mesmos, independentemente da incorporação de cátions  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Cálculos precisos dos parâmetros da célula unitária revelam que há expansão dos parâmetros de rede  $\vec{a} = \vec{b}$  e contração do parâmetro de rede  $\vec{c}$  do cristal de ADP dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ . Nas medidas com ambos os comprimentos de onda no ADP:Mn o digrama Renninger apresenta picos com perfis semelhantes aos perfis dos picos nos diagrama Renninger do cristal de ADP puro. Nenhum pico extra aparece no diagrama Renninger do cristal dopado. A partir dos diagramas resultantes das medidas no cristal de ADP:Ni pode-se observar claramente: (i) alguns picos que tinham um perfil assimétrico no diagrama do cristal de ADP puro apresentam perfis quase totalmente simétricos no diagrama do cristal dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  (*nas medidas com comprimento de onda abaixo da borda de absorção do  $\text{Ni}^{2+}$* ) e, (ii) alguns picos sofrem uma forte inversão em seus perfis (*nas medidas com comprimento de onda acima da borda de absorção do  $\text{Ni}^{2+}$* ), por exemplo, o pico (5-12)/(-112), que representa um caso de quatro feixes. Estes resultados indicam que o diagrama Renninger com radiação Síncrotron é uma sonda de alta resolução a serem utilizados na incorporação de impurezas na rede ADP. Além disso, investigamos os coeficientes piezelétricos dos cristais de ADP:Mn, KDP:Mn e KDP:Ni por difração de raios-X à temperatura ambiente. Os resultados das medidas das reflexões 440 e 066 permitiram a obtenção dos coeficientes  $d_{36}$  e  $d_{25}$ . Nós Observamos que estes coeficientes aumentaram com a dopagem dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  nos cristais de ADP e KDP.

Belém-Pará

2010

---

*Abstract***Study of structural properties and piezoelectricity  
in crystals of ADP and KDP pure and doped with ions Ni<sup>2+</sup>  
and Mn<sup>3+</sup> with XRMD using Synchrotron Radiation**

The X-ray multiple diffraction using synchrotron radiation has been applied to study transition metal cations Mn<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> incorporated into Ammonium Dihydrogen Phosphate (*ADP*) crystal lattice and potassium dihydrogen phosphate (*KDP*). The results shows that regarding peak positions and number of peaks all the profiles look almost identical. This fact alone tells us that the unit cell parameters and the crystal symmetry are practically the same regardless of the incorporation of Mn<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup> cations. Accurate calculation of the unit-cell parameters reveals that the lattices parameters  $\vec{a} = \vec{b}$  increase and lattices parameters  $\vec{c}$  decrease following Ni<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup> incorporation. In the measurements for the two wavelengths ADP:Mn crystal exhibit asymmetric peak profiles and no extra peak appears in the whole Mn<sup>3+</sup> doped RS. On the other hand, in the ADP:Ni measurements one can clearly observe: (i) suppression of the intensity profile asymmetry in secondary peaks for the Ni<sup>2+</sup> doped RS (*below  $l$  Ni<sup>2+</sup> Kedge*) and also, (ii) marked asymmetry inversion (*above  $l$  Ni<sup>2+</sup> Kedge*), for example the peak (5-12)/(-112) which represents a four beam case. These results indicate that synchrotron radiation RS is a high resolution probe to be used in the impurity incorporation in the ADP lattice. Moreover we have investigated ADP:Mn, KDP:Mn and KDP:Ni crystals using X-ray diffraction at room temperature. The results of the measurements of 440 and 066 reflections allow obtaining the  $d_{36}$  and  $d_{25}$  coefficients. We reported on the experimental verification based on X-ray measurements, the  $d_{36}$  piezoelectric coefficients increased with doping of the Mn and Ni<sup>2+</sup> in the KDP and in ADP crystals.

*“A minha mãe Maria, ao meu irmão André  
e a minha querida filha Gabriella.”*

*"...o tempo não é algo que possa voltar para trás,  
portanto, plante seu jardim e decore sua alma,  
em vez de esperar que alguém lhe traga flores ..."*

*William Shakespeare (c. 1564-1616)*

---

## Agradecimentos

Agradeço.

- Especialmente, ao meu tutor, Professor Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios, pela paciência, orientação técnica e convivência diária, no intuito de ensinar e de formar um pesquisador que estabeleceu laços de respeito e amizade. Aos Professores Dr. Sanclayton Moreira e ao Dr. Petrus Alcântara Jr., por confiarem e acreditarem em meu desempenho, nesses dois anos de pesquisa.
- À minha namorada e companheira, pelo conforto e apoio afetivo, nas horas que mais precisei...
- Aos meus amigos do mestrado e doutorado de Física - Pesquisa, que participaram direta e indiretamente de minha formação científica.
- Particularmente, aos companheiros de laboratório de Amostra, os mestrandos, Felix Anderson, Messias Ferreira, e aos da iniciação científica, Lineide Lima e Thiago Calil, que me acompanharam nos momentos de alegria e aflição, no decorrer deste trabalho.
- Aos grandes amigos, que fiz no decorrer destes anos de estudo, aos mestres Ezequiel Belo, Marcel Ferreira, Matheus Lima, e aos doutores, Carlos Alberto, Gunar Vingre, não podendo esquecer a Celia Bráz uma grande pessoa e amiga.
- Aos novos amigos e colegas encontrados durante os trabalhos realizados em Campinas, no LNLS (*Laboratório Nacional Luz Síncrotron*), os doutorandos, Alan Menezes, Gardênia Sousa e ao Dr. Adenilson Oliveira dos Santos.
- Ao Professor Dr. Lisandro Pavie Cardoso, por oferecer a oportunidade de poder usar, para fins experimentais, o seu espaço de trabalho (*laboratório de Raios-X*) na UNICAMP.
- À CAPES pela bolsa de estudos para realização deste trabalho, concedida pelo período de dois (2) anos.
- Ao CNPQ que financiou o projeto de pesquisa para realização das medidas em Campinas-SP.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (*LNLS*), pelo apoio financeiro e a utilização do seu espaço, pois sem o LNLS não teria nesta dissertação medidas tão boas e precisas. Estou bastante grato a toda equipe do LNLS por tudo.

- À coordenação de Pós-Graduação, em Física, da UFPA, por financiar ajuda de custo em eventos nacionais.

Muito obrigado!

# Lista de Figuras

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 1  | Espalhamento de raios X entre planos cristalinos e a diferença de caminho seguido pelos raios, em azul. . . . .  | p. 4  |
| 2  | Comparação entre a DRX no espaço real e a Esfera de Ewald em um caso de DRX de 2-feixes. . . . .   | p. 6  |
| 3  | Representação geométrica dos vetores da Esfera de Ewald. . . . .   | p. 7  |
| 4  | Representação da DMRX <b>(a)</b> no espaço real aplicando uma rotação no eixo azimutal e <b>(b)</b> no espaço recíproco utilizando o formalismo de Ewald. . . . .                                      | p. 8  |
| 5  | Representação do vetor de acoplamento $\vec{H}_c$ . . . . .  | p. 8  |
| 6  | <b>(a)</b> Representação da DMRX na esfera de Ewald para o caso de 3-feixes em relação ao vetor de acoplamento, <b>(b)</b> Esquema mostrando a entrada e saída de um ponto na esfera de Ewald. . . . . | p. 9  |
| 7  | Esfera de Ewald e a Relação do vetor primário ( $\vec{H}_0$ ) e secundário ( $\vec{H}$ ) com o vetor $\vec{k}$ . . . . .   | p. 11 |
| 8  | Relação ao ângulo de referência ( $\phi_0$ ) o <b>(a)</b> ângulo de Entrada ( $\phi_{in}$ ) e <b>(b)</b> ângulo de Saída ( $\phi_{out}$ ). . . . .   | p. 11 |
| 9  | Efeito da aplicação de uma tensão mecânica sobre dois vetores $\vec{r}$ e $\vec{s}$ quaisquer no interior de um monocristal, formando um ângulo $\theta$ entre eles. . . . .                           | p. 17 |
| 10 | Representação da deformação do cristal aplicando um campo elétrico na direção $z$ . . . . .  | p. 21 |
| 11 | Representação de quatro defeitos na formação da estrutura cristalina. Adaptação de Callister, Jr. W. D. Materials Science and Engineering 7 <sup>th</sup> , p.82 e p.84). . . . .                      | p. 24 |
| 12 | Representação espacial dos defeitos ( <i>Lacuna, Impurezas Substitucional e Intersticial</i> ). . . . .  | p. 24 |
| 13 | Cristal de ADP, forma prisma + pirâmide ( <i>estrutura tetragonal</i> ) . . . . .  | p. 26 |

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 14 | Estrutura do cristal de ADP . . . . .   | p. 26 |
| 15 | Estrutura do cristal de KDP . . . . .   | p. 28 |
| 16 | Cloreto de Níquel Hexahidratado . . . . .   | p. 31 |
| 17 | Cloreto de Manganês Tetra hidratado . . . . .   | p. 31 |
| 18 | Destilador . . . . .  | p. 32 |
| 19 | Balança . . . . .   | p. 32 |
| 20 | Agitador . . . . .  | p. 32 |
| 21 | (a) Filtragem da solução supersaturada, (b) Armazenamento da solução com filme de PVC . . . . . | p. 33 |
| 22 | Suportes de aço utilizados no Laboratório de Amostra UFPA . . . . .                             | p. 35 |
| 23 | Cristal pronto para experimento após o processo de polimento. . . . .                           | p. 35 |
| 24 | Linha de Luz, Acelerador de Partículas do LNLs. . . . .   | p. 36 |
| 25 | Linha de Luz, área de trabalho da estação XRD1 do LNLs. . . . .                                 | p. 39 |
| 26 | Difratômetro Huber de 3-eixos mostrado na estação XRD1 do LNLs. . . . .                         | p. 39 |
| 27 | Equipamentos para a coleta dos dados fornecidos pela DRX ou DMRX. . . . .                       | p. 40 |
| 28 | Goniômetro 3-eixos com destaque do círculo Goniométrico Huber, estação XRD1 no LNLs. . . . .    | p. 40 |
| 29 | Difratômetro Huber de 3-eixos da estação XRD1, do LNLs. . . . .                                 | p. 41 |
| 30 | Fonte de alta tensão utilizada na estação XRD1. . . . .   | p. 42 |
| 31 | Diagrama Renninger KDP:Mn (espelho em $\phi = 0$ ) . . . . .                                    | p. 46 |
| 32 | Diagrama Renninger KDP:Ni (espelho em $\phi = 0$ ) . . . . .                                    | p. 47 |
| 33 | Diagrama Renninger ADP:Mn e ADP:Ni (espelho em $\phi = 0$ ) . . . . .                           | p. 48 |
| 34 | Varredura Renninger no cristal de ADP puro e ADP:Ni com energia de 8,4550(5) KeV. . . . .       | p. 49 |
| 35 | Varredura Renninger no cristal de ADP puro e ADP:Ni com energia de 8,1840(5) KeV. . . . .       | p. 50 |
| 36 | Varredura Renninger no intervalo de 50 a 63 no cristal de ADP puro e ADP:Mn. . . . .            | p. 51 |
| 37 | Varredura Renninger no intervalo de 66 a 83 no cristal de ADP puro e ADP:Mn. . . . .            | p. 52 |
| 38 | Varredura Renninger no intervalo de 53,5 a 58,5 no cristal de ADP puro e ADP:Ni. . . . .        | p. 53 |

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 39 | Varredura Renninger no intervalo de 69,5 a 73,5 no cristal de ADP puro e ADP:Ni. . .  | p. 54 |
| 40 | ADP puro e dopado com manganês ( $Mn^{3+}$ ). . . . .   | p. 55 |
| 41 | ADP puro e dopado com níquel ( $Ni^{2+}$ ). . . . .   | p. 56 |
| 42 | Comparação dos cristais de ADP puro e dopados com $Ni^{2+}$ e $Mn^{3+}$ em relação à simetria do cristal. . . . .   | p. 57 |
| 43 | Ângulo de Entrada, pico (217) . . . . .   | p. 59 |
| 44 | Ângulo de Saída, pico (217) . . . . .   | p. 59 |
| 45 | Ângulo de Entrada, pico (271) . . . . .   | p. 60 |
| 46 | Ângulo de Saída, pico (271) . . . . .   | p. 61 |
| 47 | Os pontos pretos são obtidos em uma varredura Renninger usando a reflexão primária (040) no cristal de ADP. A linha vermelha é um ajuste gaussiano. . . . .   | p. 64 |
| 48 | Os pontos pretos experimentais relacionam $-\Delta\phi \tan(\phi)$ e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear. . . . .   | p. 64 |
| 49 | Curva de Rocking pontos pretos experimentais, reflexão (400), figura (a) e (b) são cristais de KDP puros de reflexões (066) e (440), respectivamente, com um ajuste gaussiano (linha vermelha). . . . .   | p. 66 |
| 50 | Curva de Rocking pontos pretos experimentais, reflexão (400), figura (c) e (d) são cristais de KDP com dopantes com íons de manganês $Mn^{3+}$ , de reflexões (066) e (440), respectivamente, com um ajuste gaussiano (linha vermelha). . . . . | p. 66 |
| 51 | Variação na posição da reflexão (066) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP puro. . . . .  | p. 67 |
| 52 | Variação na posição da reflexão (066) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP:Mn. . . . .  | p. 67 |
| 53 | Variação na posição da reflexão (440) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP puro. . . . .  | p. 68 |
| 54 | Variação na posição da reflexão (440) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP:Mn. . . . .  | p. 68 |
| 55 | KDP puro, reflexão (440). Os pontos pretos experimentais relacionam $-\Delta\theta \cotg(\theta)$ e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear. . . .  | p. 69 |

- 
- 56 Deformação em função de campo elétrico para o KDP puro, reflexão (066). Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear. . . . . p. 70
- 57 Deformação em função do campo elétrico para o KDP:Mn. Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear. . . . . p. 71
- 58 Deformação em função do campo elétrico para o KDP:Mn. Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear. . . . . p. 72

## Lista de Tabelas

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 1  | Transformação de notação Tensorial para Matricial . . . . .                            | p. 16 |
| 2  | Coordenadas Atômicas do Cristal de ADP . . . . .                                       | p. 27 |
| 3  | Coordenadas Atômicas do Cristal de KDP . . . . .                                       | p. 28 |
| 4  | Características dos componentes da estação de trabalho XRD1 do LNLS . . . . .          | p. 38 |
| 5  | Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Ni, com $\lambda = 1,9133(5) \text{ \AA}$ . . . . . | p. 62 |
| 6  | Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Mn, com $\lambda = 1,9133(5) \text{ \AA}$ . . . . . | p. 62 |
| 7  | Parâmetros de rede, KDP puro e KDP:Mn, com $\lambda = 1,8801(5) \text{ \AA}$ . . . . . | p. 62 |
| 8  | Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Ni, $\lambda = 1,91333 \text{ \AA}$ . . . . .       | p. 78 |
| 9  | Para dados de medidas de campos elétricos, realizadas no LNLS. . . . .                 | p. 79 |
| 10 | Dados para o Origin, na obtenção do coeficiente piezelétrico. . . . .                  | p. 80 |

# Sumário

|  |       |
|--|-------|
| <b>Introdução</b>  | p. 1  |
| <b>1 Teoria e a Metodologia</b>  | p. 3  |
| 1.1 Difração de Raios X (DRX)  | p. 3  |
| 1.2 Difração Múltipla de Raios X (DMRX ou DM)                            | p. 5  |
| 1.2.1 Formalismo de Ewald  | p. 5  |
| 1.2.2 Indexação dos Picos da Varredura Renninger                         | p. 9  |
| 1.3 Piezeletricidade   | p. 14 |
| 1.3.1 Módulos Piezelétrico   | p. 15 |
| 1.3.1.1 Efeito Piezelétrico Direto ( <i>EPD</i> )                        | p. 15 |
| 1.3.1.2 Efeito Piezelétrico Inverso ou Reverso ( <i>EPI ou EPR</i> )     | p. 15 |
| 1.3.2 Coeficiente Piezelétrico   | p. 16 |
| 1.3.3 Coeficiente Piezelétrico em função de um Campo Elétrico Externo    | p. 19 |
| 1.3.3.1 Cálculo do Coeficiente Piezelétrico por Difração Múltipla        | p. 21 |
| 1.3.3.2 Cálculo do Coeficiente Piezelétrico por Curva de Rocking         | p. 22 |
| 1.4 Defeitos gerados por Impurezas e má formação na Estrutura Cristalina | p. 23 |
| <b>2 Propriedades Físicas dos Cristais de ADP e KDP</b>                  | p. 25 |
| 2.1 Estrutura do Cristal de ADP  | p. 25 |

|          |  |              |
|----------|--|--------------|
| 2.2      | Módulos Piezelétricos do Cristal de ADP . . . . .  | p. 27        |
| 2.3      | Estrutura do Cristal de KDP . . . . .  | p. 28        |
| 2.4      | Módulos Piezelétricos do Cristal de KDP . . . . .  | p. 29        |
| <b>3</b> | <b>Procedimentos Experimentais e Materiais Utilizados</b>  | <b>p. 30</b> |
| 3.1      | Crescimento de Cristais e preparação das Amostras. . . . .   | p. 31        |
| 3.1.1    | Reagentes e os Equipamentos Utilizados . . . . .   | p. 31        |
| 3.1.2    | O Crescimento dos Cristais de ADP e KDP Puros e Dopados . . . . .  | p. 32        |
| 3.1.3    | Preparação das Amostras para medidas Piezelétricas . . . . .   | p. 34        |
| 3.2      | Utilização da Radiação Síncrotron no LNLS . . . . .  | p. 36        |
| 3.2.1    | Fonte de Radiação Síncrotron . . . . .   | p. 37        |
| 3.2.2    | Estação XRD1 e seus Equipamentos no LNLS . . . . .   | p. 38        |
| 3.3      | Softwares Utilizados . . . . .   | p. 42        |
| 3.4      | Cálculos dos Parâmetros de Rede . . . . .  | p. 43        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e Discussões</b>   | <b>p. 45</b> |
| 4.1      | Medidas de Difração Múltipla em cristais de ADP e KDP puros e dopados<br>com íons de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Mn}^{3+}$ . . . . . | p. 45        |
| 4.1.1    | Varreduras Renninger nos cristais de ADP puro e dopados . . . . .  | p. 49        |
| 4.1.2    | Medidas dos parâmetros de rede dos cristais de ADP puro e dopados. . . . .   | p. 58        |
| 4.1.3    | Medidas do coeficiente piezelétrico $d_{36}$ do ADP:Mn por Difração<br>Múltipla. . . . .   | p. 63        |
| 4.2      | Medidas de coeficientes piezelétricos em cristais de KDP por Curva de Rock-<br>ing puro e dopado com $\text{Mn}^{3+}$ . . . . .    | p. 65        |
|          | <b>Conclusões</b>  | <b>p. 73</b> |
|          | <b>Apêndice A - Cálculos no Maple</b>  | <b>p. 74</b> |
| A.1      | Procedimento do cálculo: . . . . .   | p. 74        |

---

|   |       |
|---|-------|
| <b>Apêndice B - Tabela de Dados no Excel</b>    | p. 79 |
| B.1 Tabela de Dados . . . . .                   | p. 79 |
| B.1.1 Lista de Símbolos . . . . .               | p. 80 |
| B.1.2 Comandos utilizados na tabela 2 . . . . . | p. 80 |
| <b>Apêndice C - Cálculo da equação 1.42</b>     | p. 82 |
| C.1 Comandos para o Cálculo no Maple . . . . .  | p. 82 |
| C.2 Exemplo do Cálculo no Maple . . . . .       | p. 83 |
| <b>Referências Bibliográficas</b>               | p. 85 |

# Introdução

Cristais de Fosfato de Potássio Monobásico (*KDP*) e sua família de isomorfos como o Fosfato de Amônio Monobásico (*ADP*). Os cristais já foram muito investigados, mas ainda são objetos de muitos estudos atualmente. Entre estes estudos existem vários trabalhos recentes com pesquisas relacionadas ao efeito de íons dopantes na estrutura cristalina destes materiais. Alguns destes trabalhos são voltados no sentido de investigar a possibilidade de algum dopante poder aperfeiçoar alguma propriedade física do cristal de *KDP* ou de seus isomorfos. Outros trabalhos apresentam estudos a respeito da influência dos dopantes no hábito e tamanho de crescimento dos cristais.

Monocristais da família do *KDP* são usados frequentemente como modelo de sistema para estudos teóricos, que têm por objetivo definir os mecanismos físicos que suportam os processos de cristalização mediados por aditivos. Alguns estudos anteriores apresentaram certa discordância sobre a química estrutural associada com a incorporação dos íons manganês ( $Mn^{3+}$ ) na matriz do cristal de *KDP*. Alguns trabalhos sugerem que as impurezas se incorporam em posições intersticiais da rede, enquanto outros artigos sugerem que a incorporação ocorre de forma substitucional (*dos íons potássio ou íons fosfato*) [1, 2]. Lai *et al.* [3], verificou por Difração Múltipla de raios-X a presença de íons  $Mn^{3+}$  de forma intersticial no cristal de *KDP*. Por outro lado, Remédios *et al.* [4] verificaram também por Difração Múltipla de raios-X a presença de íons  $Mn^{3+}$  de forma substitucional no sítio do K em cristais de *KDP*. Mais recentemente Remédios *et al.* [5] verificou também por Difração Múltipla de raios-X que o Mecanismo de incorporação é fortemente influenciado pela concentração dos íons  $Mn^{3+}$  na amostra de *KDP*, verificando em uma mesma medida com amostras de várias concentrações que para concentrações menores de 9 ppm a dopagem ocorre de forma substitucional e para concentrações maiores que 9 ppm a dopagem ocorre de forma intersticial. As valências dos íons adicionados além do pH da solução de crescimento também podem influenciar na forma de incorporação dos dopantes.

Em outro trabalho recente foi determinado que os íons de  $Mn^{3+}$  na estrutura do cristal de KDP diminuem o ponto de Curie deste material além de diminuir as distâncias das ligações por pontes de hidrogênio existentes em sua estrutura [6].

Uma propriedade importante a ser estudada em um cristal dopado é a piezeletricidade. A difração de raios-X pode ser usada no estudo de propriedades piezelétricas de materiais podendo ser aplicada pelo método convencional através de curvas de Rocking ou pelo método da difração múltipla de raios-X (*DM*). Este último método (*DM*) vêm sendo bastante empregado para o estudo de coeficientes piezelétricos de monocristais [7, 8, 9, 10, 11].

Neste trabalho, usamos a difração de raios-X para estudar as propriedades piezelétricas dos cristais de ADP e KDP, dopados com metais de transição. O trabalho será dividido em quatro capítulos:

O capítulo 1 contém os fundamentos teóricos e um resumo das teorias envolvidas na difração de raios-X em cristais; difração de *n*-feixes ou difração múltipla [12, 13], piezeletricidade [14, 15, 16, 17] e estudo de defeitos em cristais [18, 19].

No capítulo 2 mostramos algumas propriedades físicas dos cristais de ADP e KDP.

No capítulo 3 mostramos os procedimentos e materiais utilizados em nossos experimentos. Discutimos os métodos de crescimento utilizados na obtenção dos cristais estudados. Mostramos os laboratórios e os equipamentos utilizados para realização desse trabalho. Os procedimentos para os crescimentos dos cristais puros e dos dopados são descritos. Apresentaremos algumas características da estação de trabalho XRD1 do Laboratório Nacional Luz Síncrotron (*LNLS*) [20] assim como os software utilizados no tratamento de dados.

No capítulo 4, são apresentados os principais resultados obtidos no LNLS assim como todos os resultados obtidos através dos cálculos empregados. Mostramos e discutimos resultados dos parâmetros de rede e coeficientes piezelétricos dos cristais de ADP (*coeficiente*  $d_{36}$ ) e KDP (*coeficientes*  $d_{25}$  e  $d_{36}$ ) puros e dopados com íons de níquel ( $Ni^{2+}$ ) e manganês ( $Mn^{3+}$ ).

# 1

## Teoria e a Metodologia

### 1.1 Difração de Raios X (DRX)

Quando feixes de raios X provenientes de uma dada fonte incidem em uma amostra cristalina, vários efeitos podem ocorrer. Entre estes estão o espalhamento elástico e espalhamento inelástico. A difração de raios X ocorre quando feixes espalhados elasticamente por uma amostra de um cristal se superpõem formando um padrão de intensidades devido à simetria de agrupamento dos átomos do cristal (Figura 1). Este padrão pode ser medido com um detector adequado. Os feixes espalhados são chamados feixes difratados. Estes feixes difratados obedecem à lei da difração ótica clássica [21].

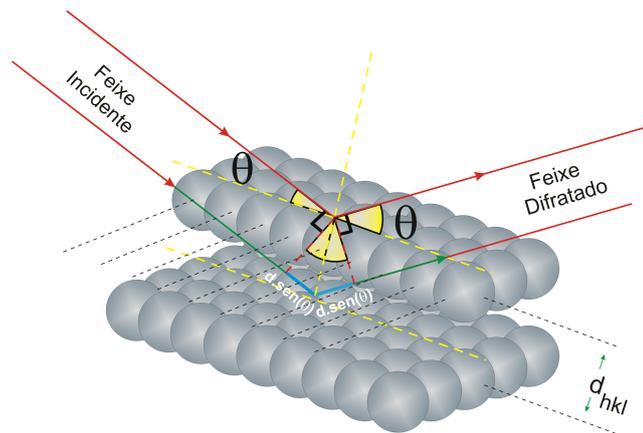


Figura 1: Espalhamento de raios X entre planos cristalinos e a diferença de caminho seguido pelos raios, em azul.

Para que ocorra a difração de raios X o espalhamento deve ser *coerente* e *elástico* [22]. Max Von Laue [23], em 1912, descreveu a estrutura cristalina como sendo um arranjo de átomos distribuídos de maneira regular e periódica em todo seu espaço. Na difração de raios-X, devido aos efeitos de interferência, uma parte da radiação espalhada é anulada em quanto que outra parte é reforçada (interferência *construtiva* ou *destrutiva*).

Os físicos britânicos, Sir William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg [24] desenvolveram, em 1913, a teoria da difração de raios-X, publicado em 1915 como *X-rays and Crystal Structure (Raios-X e Estrutura Cristalina)*, que lhes concedeu o prêmio Nobel de Física (1915). A teoria de DRX nos diz que cada família de planos de átomos no cristal é representada por três índices (*hkl*), denominados índices de Miller. Estabelece-se a relação entre o comprimento de onda da radiação incidente, a diferença de caminho percorrido pelos feixes incidentes em relação aos planos de átomos e o ângulo  $\theta$  de incidência, formado entre o plano de átomos e o feixe de raios X. Isto está representado na seguinte equação:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

onde:

$n \Rightarrow$  número inteiro do comprimento de onda

$\lambda \Rightarrow$  comprimento de onda da radiação incidente

$d_{hkl} \Rightarrow$  distância interplanar para o conjunto de planos *hkl* (*índice de Miller*)

$\theta \Rightarrow$  ângulo de difração (medido entre o *feixe incidente* e aos *planos cristalinos*)

Quando a relação entre  $d_{hkl}$ ,  $\theta$  e  $\lambda$  satisfaz a equação 1.1 dizemos que foi satisfeita a condição de difração [21], sendo o sinal uma somatória dos feixes difratados emitido ao detector. Se  $n$  não fosse um número inteiro do comprimento de onda, não haveria difração e o detector não detectaria nenhum sinal do feixe resultante, os feixes espalhados se anulariam.

Utilizando comprimentos de onda na ordem das distâncias inter-atômicas, o espalhamento elástico da radiação por cristais produz padrões de difrações característicos de cada estrutura. Assim é possível obtermos um mapeamento das posições atômicas do cristal. Essas informações são obtidas pelas análises das diferentes intensidades coletadas pelo detector.

## 1.2 Difração Múltipla de Raios X (DMRX ou DM)

Na seção anterior, fizemos uma discussão a respeito da condição de difração para um feixe de raios X incidindo em um cristal. Neste tópico, iremos discutir a teoria da difração de  $n$ -feixes ou difração múltipla de raios-X. A difração múltipla ocorre quando feixes espalhados por vários conjuntos diferentes de planos de átomos estiverem simultaneamente em condições de difração [13]. Devido a este espalhamento ocorre em mais de uma família de planos secundários, ocorrerá a interação entre os feixes espalhados. Esta interação entre dois ou mais feixes pode gerar um aumento ou uma diminuição de intensidade da radiação espalhada na direção do feixe primário.

O primeiro estudo sistemático, desta técnica aconteceu em 1937 por Renninger [12], que obteve picos difratados intensos, no diamante, em uma reflexão que é proibida (222). Assim foi o início dos estudos sistemáticos com a técnica de DMRX.

A DMRX pode ser utilizada para a detecção de pequenas modificações estruturais em um cristal. Em amostras submetidas a campos elétricos esta técnica pode ser usada para o estudo de transições de fase ou determinação de coeficientes piezelétricos.

### 1.2.1 Formalismo de Ewald

O formalismo de Ewald [25] pode ser utilizado na descrição da difração de raios X e também na descrição da difração múltipla de raios X. A esfera de Ewald é uma esfera gerada no espaço recíproco, com raio dado por  $\frac{1}{\lambda}$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. Todo cristal pode ser associado a uma rede cristalina no espaço real e uma rede recíproca no espaço de Fourier associado no cristal. No espaço recíproco os vetores têm dimensões de inverso do comprimento. A difração de um cristal constitui um mapa de sua rede recíproca. Cada ponto

da rede recíproca é representado por índices  $hkl$ . Cada ponto no espaço recíproco é relacionado com um plano de átomos com índices  $hkl$  no espaço real. Os números inteiros  $hkl$  atribuídos a um ponto da rede recíproca não são necessariamente iguais aos índices de Miller do plano de átomos responsável pela difração, já que  $h, k, l$  podem ter um fator  $n$  (*número inteiro*) em comum, enquanto que na definição dos índices de Miller os fatores comuns são eliminados.

Na Figura 2a temos uma representação de um feixe incidente ( $FI$ ) e outro difratado em um cristal. A Figura 2b temos um vetor  $\vec{K}$  no espaço recíproco, vetor de onda de módulo  $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ . Este vetor  $\vec{K}$  terá sua extremidade tocando num ponto da rede recíproca e sua origem tocando o centro da esfera Ewald.

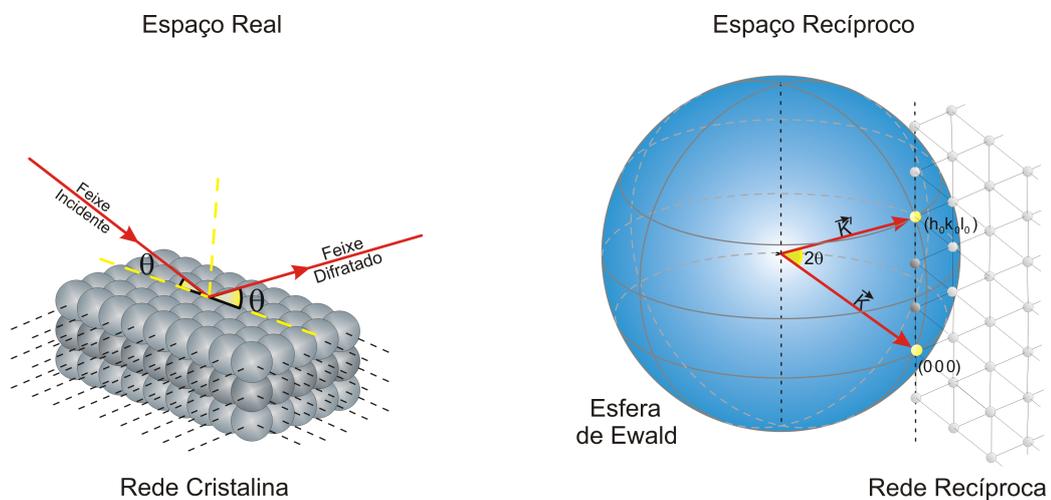


Figura 2: Comparação entre a DRX no espaço real e a Esfera de Ewald em um caso de DRX de 2-feixes.

Sempre que dois pontos da rede recíproca tocam a esfera de Ewald simultaneamente, geram um vetor denominado de vetor primário  $\vec{H}_0$ , onde a origem deste vetor é definido como  $000$  e a extremidade de reflexão primária  $(h_0k_0l_0)$ . O plano de átomos associado ao ponto primário estará em condição de difração no espaço real.

Os módulos dos vetores  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$  são expressos por:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (a)$$

$$|\vec{K}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (b) \quad (1.2)$$

e

$$|\vec{K}| = |\vec{K}'| = \frac{1}{\lambda} \quad (1.3)$$

Usando o formalismo de Ewald, podemos chegar à conhecida Lei de Bragg (equação 1.1). Pode-se adotar que  $d'_{hkl}$  é a distância entre os pontos que tocam simultaneamente a esfera e  $\frac{d_{hkl}}{n}$  no espaço real [26] (Figura 1) representa a distâncias entre planos de átomos com índices  $(hkl)$ . Assim podemos ter:

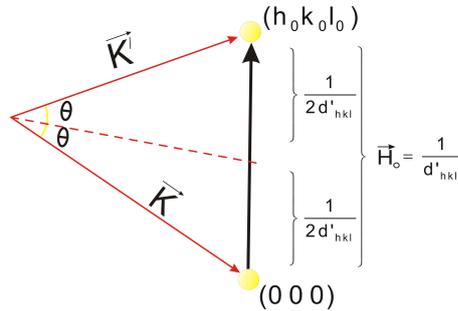


Figura 3: Representação geométrica dos vetores da Esfera de Ewald.

Pela Figura 3, o ângulo  $\theta$  entre os vetores  $\vec{K}$  e  $\vec{H}_0$ , pode ser definido pela seguinte equação:

$$\text{sen } \theta = \frac{\frac{\vec{H}_0}{2}}{|\vec{k}|} = \frac{n}{d} \quad (1.4)$$

onde:

$$\vec{H}_0 = \frac{1}{d'_{hkl}} \quad (1.5)$$

sendo,

$$d'_{hkl} = \frac{d_{hkl}}{n} \quad (1.6)$$

Substituindo as relações obtidas acima temos a Lei de Bragg, expressa na equação 1.1.

Entretanto, no caso das reflexões de 3 ou mais feixes, interagindo no interior da amostra, em condição de difração simultânea, é conhecido como difração múltipla de raios X [13]. Para se obter a DM de modo sistemático, o cristal é alinhado para difratar uma família de planos que serão os planos primários, em seguida a amostra sofre uma rotação, no ângulo azimutal  $\phi$ , em torno do eixo perpendicular a esses planos. Esta rotação da amostra em seu eixo azimutal equivale a girar toda a rede recíproca da amostra em torno do vetor  $\vec{H}_0$  (Figura 4).

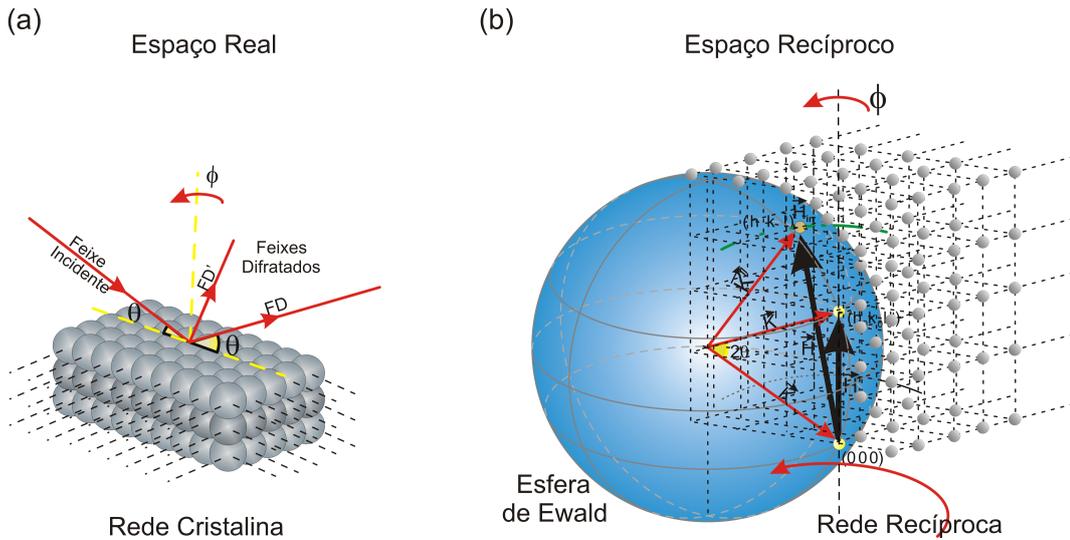


Figura 4: Representação da DMRX (a) no espaço real aplicando uma rotação no eixo azimutal e (b) no espaço recíproco utilizando o formalismo de Ewald.

A Figura 4a, representa um cristal de duas famílias de planos cristalinos em condição de difração no espaço real, onde FD' é um segundo feixe difratado. Na Figura 4b esta representado a mesma situação no espaço recíproco, onde FD' é um novo vetor associado a  $\vec{K}''$ . O novo vetor formado na rede recíproca é chamado de vetor secundário  $\vec{H}''$ .

Tendo esses vetores (primário e secundário) pode-se definir outro vetor, chamado de vetor de acoplamento  $\vec{H}_c$  (Figura 5).

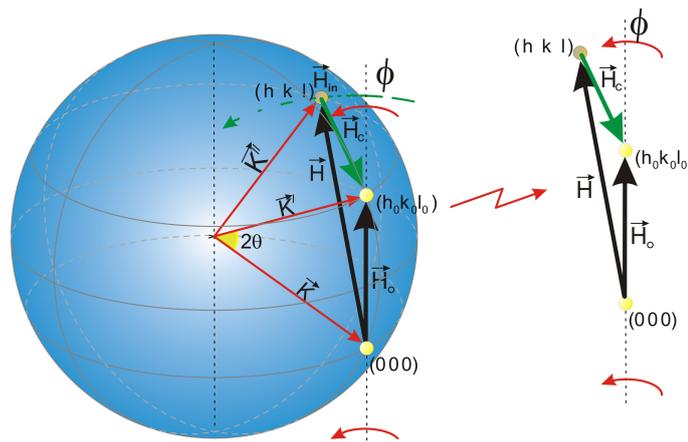


Figura 5: Representação do vetor de acoplamento  $\vec{H}_c$ .

A Figura 5 mostra a conexão entre os vetores primário e secundário na rede recíproca. Os planos de acoplamento serão dados por  $(h_0-h, k_0-k, l_0-l)$ .

A rotação azimutal proporciona o estudo da intensidade do feixe espalhado pela amostra, em

função da posição angular  $\phi$ , que é chamado de diagrama de DM ou varredura Renninger [12].

### 1.2.2 Indexação dos Picos da Varredura Renninger

Na interação entre os feixes no interior da amostra incidente ocorre certa transferência de energia entre os mesmos, através dos planos de acoplamento. O vetor de acoplamento é responsável pelo redirecionamento da energia dos feixes, esta energia pode ser positiva (*umweganregung*), neste caso o feixe primário tem um ganho de energia do feixe secundário ou negativa (*aufhellung*), quando o feixe primário sofre uma perda de energia para a o feixe secundário [13].

A varredura Renninger presença espelhos de simetria devido a estruturas das amostras. Isso é uma característica particular e muito importante deste tipo de diagrama. O espelho de simetria esta relacionado ao plano primário e a rotação azimutal. A Figura 6 mostra que, quando um ponto da rede recíproca toca a esfera de Ewald duas vezes (*na entrada e na saída*) gera dois picos de intensidade no diagrama Renninger referentes à mesma reflexão com o mesmo índice de Miller.

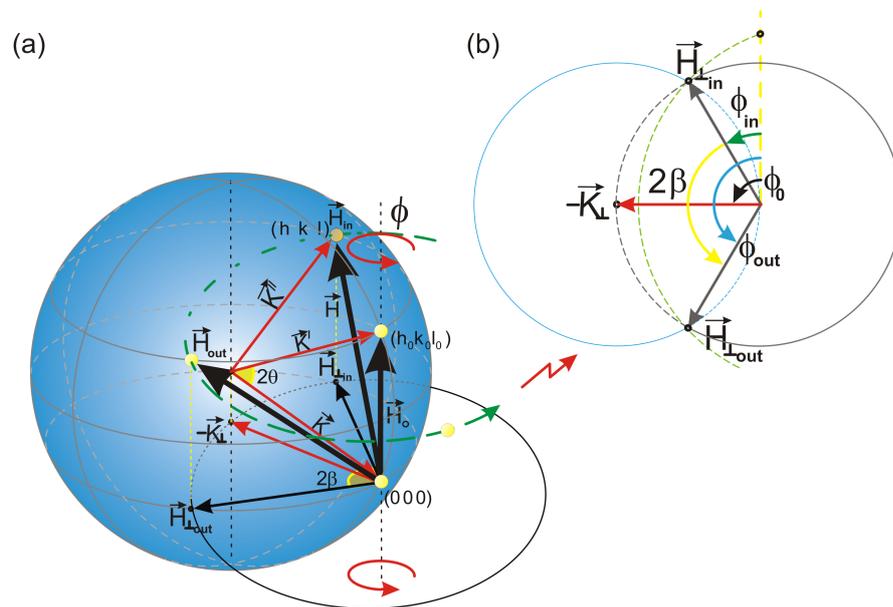


Figura 6: (a) Representação da DMRX na esfera de Ewald para o caso de 3-feixes em relação ao vetor de acoplamento, (b) Esquema mostrando a entrada e saída de um ponto na esfera de Ewald.

Podemos achar uma relação entre o ângulo  $\beta$  e os vetores de projeção  $\vec{H}_\perp$  e  $\vec{K}_\perp$  representados na Figura 6b, pela seguinte equação:

$$\cos \beta = - \frac{\vec{H}_\perp \cdot \vec{K}_\perp}{|\vec{H}_\perp| \cdot |\vec{K}_\perp|} \quad (1.7)$$

Sendo:  $\vec{H}$  ( $hkl$ ) e  $\vec{H}_0$  ( $h_0k_0l_0$ ) os vetores da rede recíproca, secundário e primário, respectivamente, mostrado na Figura 6, a relação entre o vetor  $\vec{H}_\perp$  e o vetor  $\vec{H}$  é demonstrado, a seguir:

$$\vec{H}_\perp = \vec{H} - \vec{H}_\parallel = \vec{H} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \quad (1.8)$$

onde:  $\vec{H}_\parallel$  é o vetor projeção de  $\vec{H}$  em  $\vec{H}_0$ , dado pela relação:

$$\vec{H}_\parallel = (\vec{H} \cdot \vec{H}_0) \left( \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \quad (1.9)$$

e

$$\vec{K}_\perp = \vec{K} - \vec{K}_\parallel = \vec{K} - \frac{\vec{H}_0}{2} \quad (1.10)$$

Substituindo as relações encontradas nas equações 1.8 e 1.10 na equação 1.7, temos:

$$\cos \beta = - \frac{\left[ \vec{H} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \right] \cdot \left( \vec{K} - \frac{\vec{H}_0}{2} \right)}{\sqrt{H^2 - H_\parallel^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{\vec{H}_0^2}{4}}} \quad (1.11)$$

Simplificando,

$$\cos \beta = - \frac{\vec{H} \cdot \vec{K} - \left( \vec{H} \cdot \frac{\vec{H}_0}{H_0^2} \right) \vec{H}_0 \cdot \vec{K}}{\sqrt{H^2 - H_\parallel^2} \cdot \sqrt{\left( \frac{1}{\lambda} \right)^2 - \frac{\vec{H}_0^2}{4}}} \quad (1.12)$$

Observando a esfera de Ewald (Figura 7), pode-se tirar a relação dos produtos vetoriais da equação 1.12:

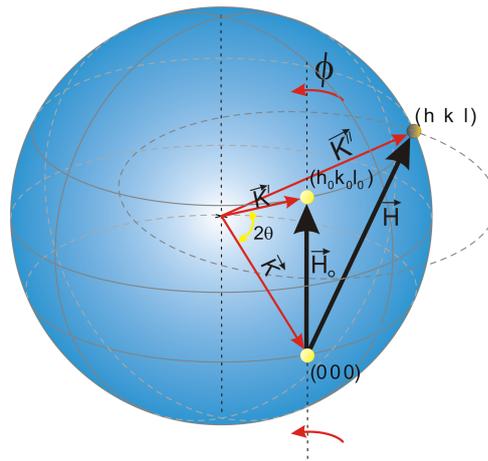


Figura 7: Esfera de Ewald e a Relação do vetor primário ( $\vec{H}_0$ ) e secundário ( $\vec{H}$ ) com o vetor  $\vec{k}$ .

Observando os vetores da Esfera de Ewald (Figura 7) tiramos os produtos vetoriais expressos na equação 1.12, da seguinte forma:

$$\vec{H} \cdot \vec{K} = -\frac{\vec{H}^2}{2} \quad (a)$$

$$\vec{H}_0 \cdot \vec{K} = \vec{H}_0 \frac{\vec{H}_0}{2} \cos(180^\circ) = -\frac{\vec{H}_0^2}{2} \quad (b) \quad (1.13)$$

As figuras 8a e 8b nos fornece relações de um ângulo de referência e os ângulos de entrada e saída para obtenção do ângulo  $\beta$ :

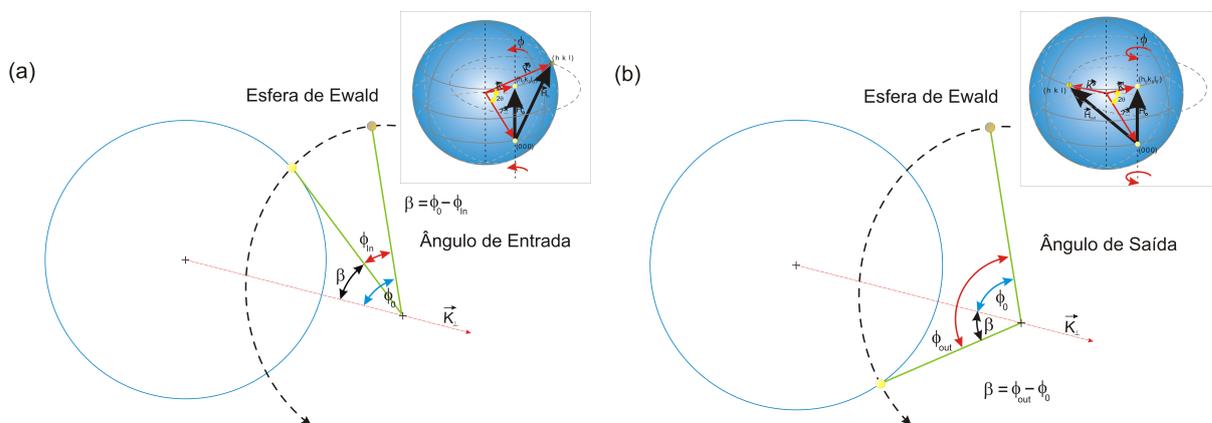


Figura 8: Relação ao ângulo de referência ( $\phi_0$ ) o (a) ângulo de Entrada ( $\phi_{in}$ ) e (b) ângulo de Saída ( $\phi_{out}$ ).

O ângulo  $\beta$  é definido como sendo:

$$\beta = \phi^{hkl} \pm \phi_0 \quad (1.14)$$

A equação 1.14 representa o ângulo  $\beta$  em relação ao ângulo de referência ( $\phi_0$ ) e o ângulo  $\phi^{hkl}$ , onde  $\phi^{hkl}$  pode ser o ângulo de entrada ( $\phi_{in}$ ) ou de saída ( $\phi_{out}$ ). Outra maneira de representar o ângulo  $\beta$  é dado por:

$$\beta = \frac{\phi_{out} - \phi_{in}}{2} \quad (1.15)$$

Substituindo os valores das equações 1.13a, 1.13b e 1.14 na equação 1.12 e para um dado plano ( $hkl$ ), o ângulo  $\beta$  que define a posição do pico de difração múltipla, é dado por:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{\vec{H}^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - \frac{\vec{H}_0^2}{4}}} = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (1.16)$$

A equação 1.16, relaciona a posição angular ( $\phi^{hkl}$ ) de qualquer pico secundário ( $hkl$ ) no diagrama Renninger, utilizado na difração múltipla com as reflexões primária ( $\vec{H}_0$ ), secundária ( $\vec{H}$ ), o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) e os valores para o ângulo  $\beta$  ( $\phi^{hkl}, \phi_0$ ).

Aplicando os conceitos de vetores da rede recíproca na equação 1.16, pode-se obter uma expressão que só depende dos parâmetros de rede ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ), do comprimento de onda e dos ângulos de simetria ( $\phi^{hkl}, \phi_0$ ).

Sendo o vetor ( $\vec{H}$ ), um vetor em função dos ( $hkl$ ), isto é,  $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  e os vetores  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ , são os parâmetros da rede recíproca, dados por:

A equação 1.19 é referente aos cristais que possuem estruturas cristalinas cúbicas, ortorrômicas ou tetragonal. Com  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} & (a) \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} & (b) \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} & (c)\end{aligned}\quad (1.17)$$

Reescrevendo os vetores  $\vec{H}$  e  $\vec{H}_0$  em relação aos vetores primários obtemos:

$$\begin{aligned}\vec{H}_{hkl} &= \frac{h}{a}\hat{a} + \frac{k}{b}\hat{b} + \frac{l}{c}\hat{c} & (a) \\ \vec{H}_{0_{hkl}} &= \frac{h_0}{a}\hat{a} + \frac{k_0}{b}\hat{b} + \frac{l_0}{c}\hat{c} & (b)\end{aligned}\quad (1.18)$$

Definidos os vetores  $\vec{H}$ ,  $\vec{H}_0$  das equações acima e calculado o vetor de projeção  $\vec{H}_{\parallel}$  da equação 1.9 e aplicando elas na equação 1.16, temos:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2 - (hh_0b^2c^2 + kk_0a^2c^2 + ll_0a^2b^2)}{\sqrt{h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2 - \frac{(hh_0b^2c^2 + kk_0a^2c^2 + ll_0a^2b^2)^2}{h_0^2b^2c^2 - k_0^2a^2c^2 - l_0^2a^2b^2}}} \times \frac{\lambda}{(4a^2b^2c^2 - h_0^2\lambda^2b^2c^2 - k_0^2\lambda^2a^2c^2 - l_0^2\lambda^2a^2b^2)^{\frac{1}{2}}} = f(a,b,c) \quad (1.19)$$

Neste trabalho nossas amostras possuem estrutura do tipo tetragonal com  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  e dois de seus vetores da célula unitária iguais ( $\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ ), desta maneira a equação 1.19 é reduzida para a forma:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - (hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)}{\sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - \frac{(hh_0b^2c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{h_0^2c^2 - k_0^2c^2 - l_0^2a^2}}} \times \frac{\lambda}{\sqrt{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2c^2 - k_0^2\lambda^2c^2 - l_0^2\lambda^2a^2}} \quad (1.20)$$

Para uma reflexão primária do tipo  $(h_000)$ , a equação 1.20, ficará:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - hh_0c^2}{\sqrt{k^2c^2 - h_0^2\lambda^2}} \frac{\lambda}{\sqrt{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2}} = f(a, c) \quad (1.21)$$

A equação 1.21 fornece a posição do pico sem aplicação do campo elétrico com a reflexão primária  $h_000$ . Sendo a equação 1.19 a forma geral para os cristais cúbico, ortorrômbico ou tetragonal e através dela pode-se calcular as posições dos picos de difração múltipla.

## 1.3 Piezeletricidade

É uma propriedade de certos materiais (*cristais, cerâmicas, polímeros e cristais líquidos*) que ao serem submetidos a uma pressão (*tensão mecânica*) externa respondem com uma polarização elétrica interna [14].

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} \quad (1.22)$$

onde:

$P_i \Rightarrow$  é a polarização elétrica interna na direção  $i$  ( $x, y$  ou  $z$ ).

$d_{ijk} \Rightarrow$  é o coeficiente piezelétrico do cristal (*um tensor de terceira ordem*).

$\sigma_{jk} \Rightarrow$  é o stress (*um tensor de segunda ordem*).

Os materiais piezelétricos possuem dois tipos de efeitos, um referente à polarização elétrica quando submetido a uma tensão mecânica e o outro consiste na deformação do cristal quando submetido a um campo elétrico. O primeiro é dito de efeito piezelétrico direto (*EPD*) e o outro

conhecido como efeito piezelétrico inverso ou reverso (*EPI* ou *EPR*, respectivamente).

### 1.3.1 Módulos Piezelétrico

#### 1.3.1.1 Efeito Piezelétrico Direto (*EPD*)

Um cristal, ao ser tracionado numa direção  $i$  ( $i = x, y$  e  $z$ ) aparecerá o surgimento de uma polarização elétrica  $P_i$ . Caso o cristal já possua uma polarização ou uma polarização espontânea  $P_0$ , o surgimento dá polarização influenciada pela tensão mecânica e pela espontânea é dada por,

$$\Delta P_i = P_i - P_0 \quad (1.23)$$

Como visto anteriormente o efeito piezelétrico direto é dado por  $P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}$ , que possui as características de uma função linear, onde  $d_{ijk}$  é o coeficiente angular da equação.

#### 1.3.1.2 Efeito Piezelétrico Inverso ou Reverso (*EPI* ou *EPR*)

Ao aplicar um campo elétrico em materiais piezelétricos, sua estrutura produz forças de tração ou compressão que alteram as dimensões do cristal ( $x, y, z$ ). Este fenômeno é conhecido como efeito piezelétrico inverso ou reverso. Este processo fornece uma relação linear entre as componentes do vetor campo elétrico  $\vec{E}_i$  e as componentes do tensor "strain" ( $\varepsilon_{jk}$ ) que descreve as deformações no cristal. Este efeito é descrito como sendo,

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk}\vec{E}_i \quad (1.24)$$

onde:

$\varepsilon_{jk} \Rightarrow$  é a deformação do cristal devido a um campo elétrico externo ( $\vec{E}_{ext}$ );

$E_i \Rightarrow$  é a direção do campo elétrico externo aplicado no cristal;

$d_{ijk} \Rightarrow$  é o coeficiente piezelétrico do cristal.

Aplicando uma redução no número de módulos independentes devido ao fato de  $d_{ijk}$  serem simétricos em  $j$  e  $k$ , obtemos

$$\varepsilon_j = d_{ij} \vec{E}_i \quad (1.25)$$

onde  $i = 1, 2, 3$  e  $j = 1, \dots, 6$  deixando assim o tensor  $d_{ijk}$  com apenas 18 componentes. É importante enfatizar que essa transformação de notação não transforma o tensor  $d_{ijk}$  de terceira ordem em um tensor de segunda ordem.

Pode-se representar o tensor  $d_{ijk}$  na forma matricial, sendo os índices 11, representado a deformação na direção  $x$ , 22 na direção  $y$  e assim por diante.

Tabela 1: Transformação de notação Tensorial para Matricial

|                   |                   |                   |                   |                                  |                                  |                                  |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Notação Tensorial | $\underbrace{11}$ | $\underbrace{22}$ | $\underbrace{33}$ | $\underbrace{23 \text{ ou } 32}$ | $\underbrace{13 \text{ ou } 31}$ | $\underbrace{12 \text{ ou } 21}$ |
| Notação Matricial | 1                 | 2                 | 3                 | 4                                | 5                                | 6                                |

Aplicando a redução de índices do tensor  $d_{ijk} = d_{ij}$ , teremos a matriz

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

O primeiro termo  $i$  do coeficiente piezelétrico  $d_{ij}$  refere-se à direção do campo elétrico aplicado ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) e o segundo termo  $j$  de como está alinhado o plano do cristal, onde será aplicado o feixe de RX.

### 1.3.2 Coeficiente Piezelétrico

Neste tópico, relacionaremos as posições angulares das reflexões com os coeficientes piezelétricos em função de um campo elétrico externo ( $\vec{E}_{ext}$ ) [14] As posições angulares são calculadas pela equação 1.19 e o efeito de distorção do cristal sob ação de um campo elétrico será analisado.

Representando um vetor  $\vec{r}$  ligando dois pontos quaisquer (*átomos ou pontos particulares da*

*rede cristalina*) no interior do cristal e adotando  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  como eixos ortogonais, referente a estes eixos o vetor  $\vec{r}$  será representado por suas componentes  $\vec{r}_x$ ,  $\vec{r}_y$  e  $\vec{r}_z$ .

Aplicando uma tensão neste cristal, suas posições relativas de dois pontos sofrerão um deslocamento da forma  $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \Delta\vec{r}$ , sendo  $\Delta\vec{r}$  a fração da mudança gerada, como mostra a Figura 9, essas variações nas componentes definem o tensor tensão (*strain*)  $\varepsilon_{jk}$  [14] dado pela equação 1.27.

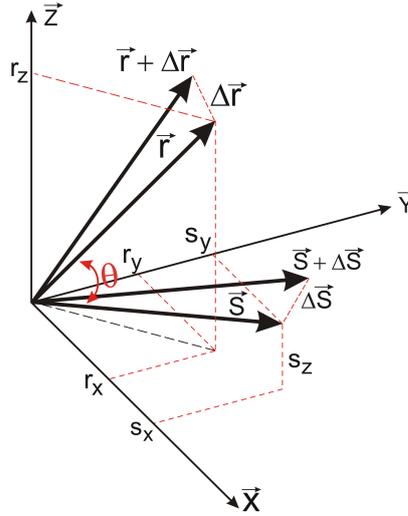


Figura 9: Efeito da aplicação de uma tensão mecânica sobre dois vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{s}$  quaisquer no interior de um monocristal, formando um ângulo  $\theta$  entre eles.

$$\Delta\vec{r} = \varepsilon_{jk}\vec{r} \quad (1.27)$$

Sendo a fração de deformação de cada componente,

$$\Delta\vec{r}_x = \varepsilon_{xx}\vec{r}_x + \varepsilon_{xy}\vec{r}_y + \varepsilon_{xz}\vec{r}_z \quad (a)$$

$$\Delta\vec{r}_y = \varepsilon_{yx}\vec{r}_x + \varepsilon_{yy}\vec{r}_y + \varepsilon_{yz}\vec{r}_z \quad (b)$$

$$\Delta\vec{r}_z = \varepsilon_{zx}\vec{r}_x + \varepsilon_{zy}\vec{r}_y + \varepsilon_{zz}\vec{r}_z \quad (c) \quad (1.28)$$

A mudança no comprimento de um vetor é expressa pela diferenciação do seu módulo ao quadrado [27], isto é,  $r^2 = r_j r_j$ . Diferenciando, obtemos:

$$\Delta\vec{r} = \frac{r_j \Delta r_j}{r} \quad (1.29)$$

Relacionando a equação 1.27 com a 1.29, teremos uma relação de mudança do comprimento  $\vec{r}$  com a função da deformação strain  $\varepsilon_{jk}$ :

$$\Delta \vec{r} = \frac{r_j r_k}{r} \varepsilon_{jk} \quad (1.30)$$

Diferenciando o ângulo  $\theta$  formado entre os vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{s}$  da Figura 9, onde:

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{s} &= \vec{r}_j \vec{r}_k \delta_{jk} & (a) \\ &\Downarrow & \\ \vec{r}_j \vec{r}_k &= r s \cos \theta & (b) \end{aligned} \quad (1.31)$$

sendo  $j, k = \{1, 2, 3\}$  e

$$\cos \theta = \frac{\vec{r}_j \vec{r}_k}{r s} \quad (1.32)$$

Diferenciando a equação 1.32:

$$-\sin \theta \Delta \theta = \frac{r s (r_j \Delta s_j + s \Delta r_j) - r_j s_j (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2} \quad (1.33)$$

Obtemos a variação do ângulo  $\Delta \theta$ :

$$\Delta \theta = -\frac{1}{\sin \theta} \left[ \frac{r s (r_j \Delta s_j + s \Delta r_j) - r_j s_j (r \Delta s + s \Delta r)}{(r s)^2} \right] \quad (1.34)$$

Alterando a equação 1.34 pela substituição dos  $\Delta$ , representados nas equações 1.27 e 1.30 para  $\vec{s}$  e aplicando a equação 1.32 na equação 1.34, teremos sem dificuldades a demonstração da equação 1.35:

$$\Delta \theta = \frac{1}{\sin \theta} \left[ -\frac{r_j s_k + s_j r_k}{r s} + \left( \frac{r^2 s_j s_k + s^2 r_j r_k}{(r s)^2} \right) \cos \theta \right] \varepsilon_{jk} \quad (1.35)$$

Que mostra a variação do ângulo ( $\Delta \theta$ ) em função do strain ( $\varepsilon_{jk}$ ).

Para um cristal tetragonal, isto é, os ângulos entre seus vetores ( $\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ ) são ortogonais

( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) e  $\vec{a} = a_i$ ,  $\vec{b} = b_i$ ,  $\vec{c} = c_i$  onde  $i$  representa os eixos cartesianos ( $i = x, y$  e  $z$ ), temos que

$$\begin{aligned}\vec{a} &= a_x = a & (a) \\ \vec{b} &= a_y = a & (b) \\ \vec{c} &= c & (c)\end{aligned}\tag{1.36}$$

Partindo da equação 1.35, aplicando as condições de um sistema tetragonal, citado anteriormente, podemos achar as variações dos ângulos ( $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ ) em relação aos seus tensores strain  $\varepsilon_{jk}$ .

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &= -2\frac{b_y c_z}{bc}\varepsilon_{yz} = -2\varepsilon_{yz} & (a) \\ \Delta\beta &= -2\frac{a_x c_z}{ac}\varepsilon_{xz} = -2\varepsilon_{xz} & (b) \\ \Delta\gamma &= -2\frac{a_x b_y}{ab}\varepsilon_{xy} = -2\varepsilon_{xy} & (c)\end{aligned}\tag{1.37}$$

onde  $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{xz}$ , devido os vetores  $\vec{a} = \vec{b}$  e os tensores

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 0\tag{1.38}$$

pois a deformação no cristal (strain  $\varepsilon_{jk}$ ) se aplica entre vetores.

### 1.3.3 Coeficiente Piezelétrico em função de um Campo Elétrico Externo

O cristal em estudo é da classe  $\bar{4}2m$  e de geometria tetragonal, onde a forma matricial do coeficiente piezelétrico é dada por:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (1.39)$$

Sendo os coeficientes piezelétricos  $d_{14} = d_{15} \neq d_{36}$  [14]. A relação tensorial entre os strain e o coeficiente piezelétrico é dada pela equação do Coeficiente Piezelétrico Inverso:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk} \vec{E}_i$$

Relacionando as equações 1.37a, 1.37b, 1.37c, 1.38 e a transposta da matriz 1.39 na equação 1.25, podem verificar o coeficiente piezelétrico que será estudado em relação à variação do ângulo entre os vetores e o campo elétrico aplicado (*equação matricial 1.40*).

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2 \cdot \varepsilon_4 \\ 2 \cdot \varepsilon_5 \\ 2 \cdot \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

Para cada campo elétrico aplicado há uma respectiva deformação no cristal e o seu respectivo coeficiente piezelétrico será dado por:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha &= -d_{14} \vec{E}_1 & (a) \\ \Delta\beta &= -d_{25} \vec{E}_2 & (b) \\ \Delta\gamma &= -d_{36} \vec{E}_3 & (c) \end{aligned} \quad (1.41)$$

Aplicando campo elétrico  $E_i$  o cristal sofre deformações como mostra a Figura 10.

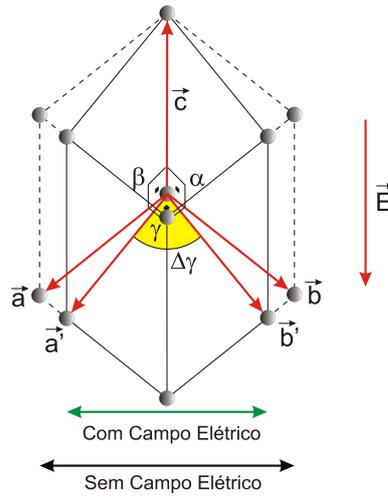


Figura 10: Representação da deformação do cristal aplicando um campo elétrico na direção  $z$ .

A figura 10 representa uma deformação dos parâmetros de rede ao serem submetidos em um campo elétrico externo, neste caso uma ilustração de contração entre os parâmetros  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$ .

### 1.3.3.1 Cálculo do Coeficiente Piezelétrico por Difração Múltipla

Dependendo da direção onde esta sendo aplicado o campo elétrico  $E_i$  ( $i = x, y$  e  $z$ ), teremos as deformações  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$  e  $\Delta\gamma$ , para obtenção do coeficiente piezelétrico. Para o caso  $d_{36}$ , o campo elétrico será do tipo  $\vec{E} = E_z \hat{z}$ , com reflexão primária ( $h_0 0 0$ ) e secundária ( $h h 0$ ). A deformação acontece no ângulo  $\gamma$  tomando-o diferente de  $90^\circ$  e deixando fixo  $\alpha = \beta = 90^\circ$  (Apêndice C.2). Obtendo,

$$\cos\beta = \frac{\lambda \sin \gamma}{(1 + \cos \gamma)} \frac{(2h - h_0)}{\sqrt{4a^2 \sin^2 \gamma - h_0^2 \lambda^2}} = f(a, c, \gamma) \quad (1.42)$$

Derivando a equação 1.42 tem-se a variação da deformação  $\Delta\gamma$  em seguida, relacionando com a equação 1.41c obtemos o coeficiente piezelétrico  $d_{36}$ .

$$\frac{\Delta\gamma}{f(a, c, \gamma)} \left( \frac{df(a, c, \gamma)}{d\gamma} \Big|_{hh0} \right) = \tan(\phi^{hh0} \pm \phi_0) \Delta(\phi^{hh0} \pm \phi_0) \quad (1.43)$$

$$d_{36} = - \frac{\tan(\phi^{hh0} \pm \phi_0) \Delta(\phi^{hh0} \pm \phi_0)}{E_z} \quad (1.44)$$

A equação 1.44 demonstra os cálculo do coeficiente piezelétrico, por difração múltipla, através da variação  $\Delta\gamma$  do cristal tetragonal (Apêndice B).

### 1.3.3.2 Cálculo do Coeficiente Piezelétrico por Curva de Rocking

A maneira mais usual para obtenção do coeficiente piezelétrico vem da lei de Bragg (equação 1.1). Pois o strain como já foi citado na equação 1.24 é uma deformação em relação ao estado inicial (equação 1.27), diferenciando a lei de Bragg obtêm

$$\varepsilon_j = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta \theta \quad (1.45)$$

$$\varepsilon_j = -\cotg \theta \Delta \theta \quad (1.46)$$

Substituindo a equação 1.46 na equação 1.25 temos a relação do coeficiente piezelétrico.

$$d_{ij} \vec{E}_i = -\cotg \theta \Delta \theta \quad (1.47)$$

Essa equação permite encontrar o coeficiente piezelétrico  $d_{ij}$ , por Curva de Rocking, em relação à variação do ângulo de Bragg entre o eixo ( $j$ ) analisado (*podendo ser os ângulos entre as diagonais do tipo XY, XZ ou YZ*) dependendo da direção onde o campo elétrico  $E_i$  é submetido (*direções X, Y ou Z*).

A mudança no comportamento do cristal devido à influência de uma tensão externa pode acarretar ou não modificações dependendo da qualidade de pureza ou presença de impurezas no processo de crescimento dos cristais [18, 19].

Bhalla, Bose, White e Cross [28] utilizaram o método de DRX na obtenção de coeficientes piezelétricos de um cristal piezelétrico de  $\alpha$ -quartzo. Em seguida Barsch [29] derivou todas as equações das 20 classes cristalográficas que exibem o efeito piezelétrico para a determinação do coeficiente piezelétrico a partir de medidas de difração de raios X.

## 1.4 Defeitos gerados por Impurezas e má formação na Estrutura Cristalina

As impurezas geram defeitos na estrutura do cristal, como por exemplo, defeitos pontuais (*lacunas*), defeitos Intersticiais ou substitucionais, defeito de Frenkel e outros. As presenças desses defeitos acarretam alterações, nas propriedades físicas, do cristal, tais como, inibir transições de fase, modificações no hábito cristalino entre outros [18, 19].

Nem toda impureza é questão de desordem, há cristais que são crescidos com dopantes na finalidade de obtenção das propriedades físicas mais consistentes, beneficiando a sua aplicabilidade em certos equipamentos eletrônicos, esses aditivos (*mistura de dopantes no preparo da solução do cristal*) são frequentemente usados nestes últimos anos. Iremos descrever neste tópico um breve entendimento sobre as impurezas mais frequentes.

- (a) O defeito de lacuna ou pontual é descrito como um vazio na estrutura cristalina, isto é, uma falta de átomos no local. Esta ausência de átomos provoca uma distorção na rede, devido aos átomos vizinhos tenderem a se aproximar, esta distorção induz um acúmulo de energia.
- (b) O defeito Intersticial é ocasionado pelo aparecimento de um interstício na estrutura do cristal, isto é, o aparecimento de átomos extras bem menores e alojados na estrutura cristalina. Os dois tipos deste efeito são: Auto e Impureza intersticial, o primeiro refere-se do próprio elemento na formação da estrutura e o segundo é devido a um retículo gerado na formação do cristal, este retículo pode ser devido a um aditivo intrínseco influenciado propositalmente para os estudos da estrutura comportamental do cristal ou por contaminação no processo de formação do cristal (*crescimento cristalino*), ambos geram uma distorção na estrutura do cristal (*imperfeição cristalina*) e acúmulo de energia.
- (c) O defeito substitucional, esta relacionado à presença de aditivos que são chamados de átomos anfitriões, estes átomos anfitriões são depositados na estrutura por substituição, gerando assim modificações nas propriedades físicas do cristal. Estas substituições podem ocorrer da seguinte maneira: tamanho do fator atômico, por eletronegatividade e valência. Os aditivos podem ser disruptivos (*destrutivos*) ou bloqueadores, o primeiro está relacionado ao tamanho do anfitrião, neste caso, é menor que a molécula do hospedeiro gerando quebra do crescimento do cristal, dando assim uma redução na energia de ligação superficial. O segundo tende a ser maior que a molécula do hospedeiro e retardam o crescimento das superfícies do cristal. Ambos reduzem a taxa de crescimento.

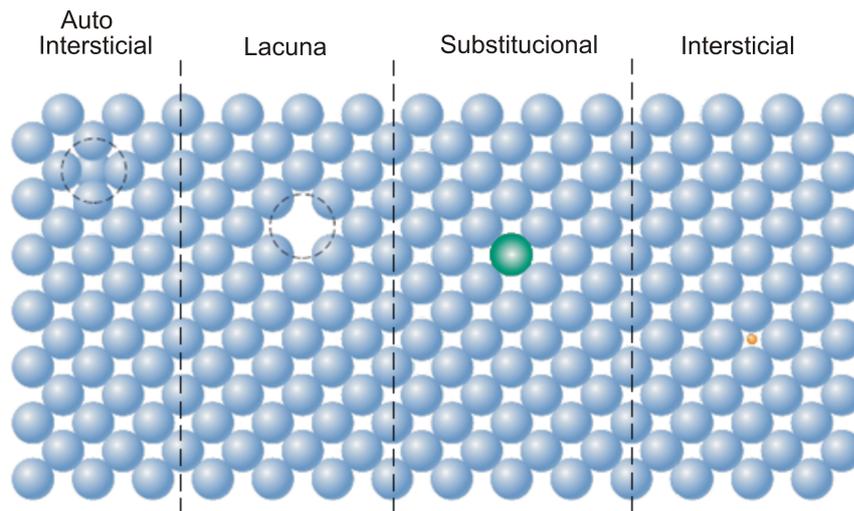


Figura 11: Representação de quatro defeitos na formação da estrutura cristalina. Adaptação de Callister, Jr. W. D. *Materials Science and Engineering 7<sup>th</sup>*, p.82 e p.84).

A Figura 11 ilustra as imperfeições geradas na formação do cristal, (a) imperfeição Auto Intersticial, (b) Ausência de átomos, Imperfeição Pontual (ou *Lacuna*), (c) Imperfeição Substitucional e (d) Imperfeição Intersticial, que podem ser causadas por impureza devido ao aditivo, ou má preparação do cristal.

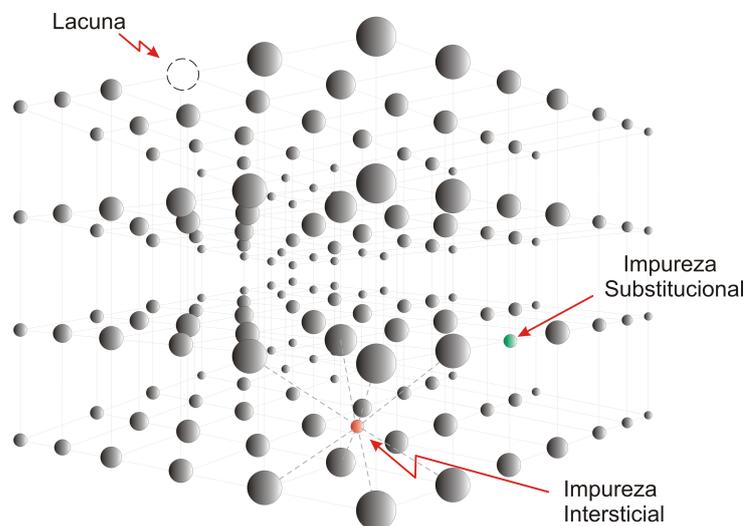


Figura 12: Representação espacial dos defeitos (*Lacuna, Impurezas Substitucional e Intersticial*).

Para melhor visualização das impurezas, na rede cristalina, foi construída uma representação geométrica. A Figura 12 mostra as impurezas, num espaço 3-D.

# 2

## Propriedades Físicas dos Cristais de ADP e KDP

### 2.1 Estrutura do Cristal de ADP

O *Monocristais* de Fosfato de Amônio Monobásico,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (*ADP*) é um cristal incolor ou translúcido, de hábito prismático distorcido, Figura 13, possui caráter ácido, devido à presença do cátion  $\text{NH}_4^+$  e deriva do ácido ortofosfórico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (*tetraoxofosfórico*). É um cristal relativamente estável (*estrutura cristalina bem definida*) e solúvel em água e também ligeiramente solúvel em etanol e sendo insolúvel em acetona, sua toxicidade não é conhecida.



Figura 13: Cristal de ADP, forma prisma + pirâmide (*estrutura tetragonal*)

A estrutura a temperatura ambiente é tetragonal e seu grupo espacial é o  $D_{2d}^{12} (I\bar{4}2d)$  com 4 moléculas de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  por célula unitária. As dimensões de sua célula unitária são  $\vec{a} = \vec{b} = 7,4997 \text{ \AA}$  e  $\vec{c} = 7,5494 \text{ \AA}$ .

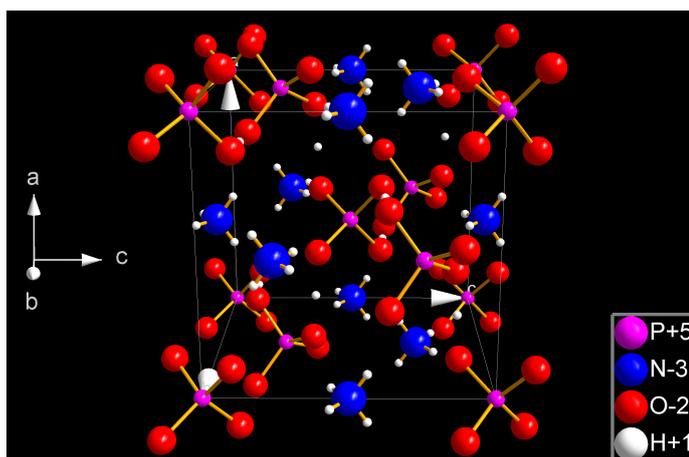


Figura 14: Estrutura do cristal de ADP

As coordenadas atômicas são:

Tabela 2: Coordenadas Atômicas do Cristal de ADP

|                    |                    |                    |                    |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1                  | $-y$               | $-x + \frac{1}{2}$ | $z + \frac{1}{4}$  |
| 2                  | $y$                | $-x$               | $-z$               |
| 3                  | $y$                | $x + \frac{1}{2}$  | $z + \frac{1}{4}$  |
| 4                  | $-y$               | $x$                | $-z$               |
| 5                  | $x$                | $-y + \frac{1}{2}$ | $-z + \frac{1}{4}$ |
| 6                  | $-x$               | $-y$               | $z$                |
| 7                  | $-x$               | $y + \frac{1}{2}$  | $-z + \frac{1}{4}$ |
| 8                  | $x$                | $y$                | $z$                |
| 9                  | $-y + \frac{1}{2}$ | $-x$               | $z + \frac{3}{4}$  |
| 10                 | $y + \frac{1}{2}$  | $-x + \frac{1}{2}$ | $-z + \frac{1}{2}$ |
| 11                 | $y + \frac{1}{2}$  | $x$                | $z + \frac{3}{4}$  |
| 12                 | $-y + \frac{1}{2}$ | $x + \frac{1}{2}$  | $-z + \frac{1}{2}$ |
| 13                 | $x + \frac{1}{2}$  | $-y$               | $-z + \frac{3}{4}$ |
| 14                 | $-x + \frac{1}{2}$ | $-y + \frac{1}{2}$ | $z + \frac{1}{2}$  |
| 15                 | $-x + \frac{1}{2}$ | $y$                | $-z + \frac{3}{4}$ |
| 16                 | $x + \frac{1}{2}$  | $y + \frac{1}{2}$  | $z + \frac{1}{2}$  |
| H <sup>1+</sup>    |                    | +1                 |                    |
| N <sup>3-</sup>    |                    | -3                 |                    |
| O <sup>2-</sup>    |                    | -2                 |                    |
| P <sup>5+</sup>    |                    | +5                 |                    |
|                    | $x$                | $y$                | $z$                |
| P1 P <sup>5+</sup> | 0                  | 0                  | 0                  |
| N1 N <sup>3-</sup> | 0                  | 0                  | 0,5                |
| O1 O <sup>2-</sup> | 0,1466(1)          | 0,0843(1)          | 0,1151(1)          |
| H1 H <sup>1+</sup> | 0,089(5)           | -0,002(3)          | 0,563(3)           |
| H2 H <sup>1+</sup> | 0,150(6)           | 0,25               | 0,125              |

## 2.2 Módulos Piezelétricos do Cristal de ADP

A matriz com elementos de  $d_{ij}$  (*tensor piezelétrico*) para o cristal de ADP a temperatura ambiente (*de 273 K*) em unidade de  $\frac{pC}{N}$  esta escrita abaixo, de acordo com o que foi reportado por Mason [30] e Van Dyke [31].

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1,7 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1,7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 51,7 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \left( \frac{C}{N} \right) \quad (2.1)$$

Os coeficientes piezelétricos  $d_{14}$  e  $d_{25}$  são iguais, enquanto que o  $d_{36}$  é diferente, que é uma

característica dos isomorfos da família do KDP ( $I\bar{4}2d$ ).

## 2.3 Estrutura do Cristal de KDP

O cristal de KDP apresenta propriedades ferroelétricas para temperaturas abaixo de 122 K (*ponto de Curie deste cristal*). A transição de fase ferroelétrica deste cristal está relacionada com o ordenamento dos prótons nas ligações por pontes de hidrogênio, como determinado por Bacon [32], através da técnica de difração de Nêutrons. Acima de 122 K este cristal se encontra na fase paraelétrica tendo simetria tetragonal e se enquadra dentro do grupo espacial  $D_{2d}^{12}$  ( $I\bar{4}2d$ ) com 4 moléculas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  por célula unitária. As dimensões de sua célula unitária a 299 K são  $\vec{a} = \vec{b} = 7,4340 \text{ \AA}$  e  $\vec{c} = 6,9450 \text{ \AA}$ .

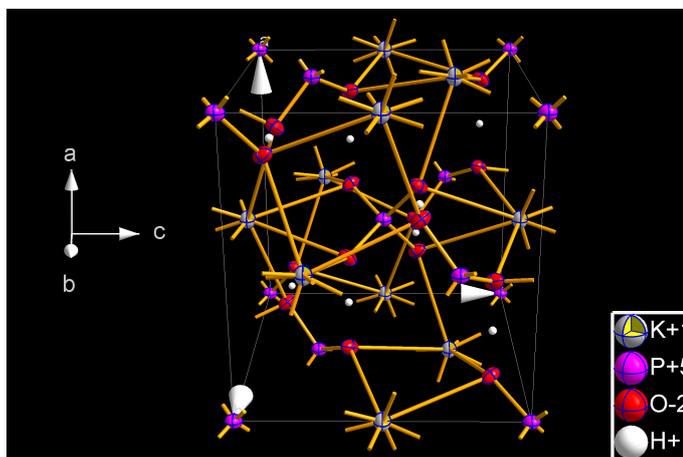


Figura 15: Estrutura do cristal de KDP

As coordenadas atômicas são:

Tabela 3: Coordenadas Atômicas do Cristal de KDP

|     |   |                                       |   |   |
|-----|---|---------------------------------------|---|---|
| 4P  | $0, 0, 0$   | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$         | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$               |
| 4K  | $0, 0, \frac{1}{2}$   | $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$         | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$           | $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$               |
| 16O | $x, y, z$   | $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{4} - z$ | $\bar{x}, \bar{y}, z$                   | $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{4} - z$ |
|     | $\bar{y}, x, \bar{z}$   | $\frac{1}{2} + y, x, \frac{1}{4} + z$ | $y, \bar{x}, \bar{z}$                   | $\frac{1}{2} - y, \bar{x}, \frac{1}{4} + z$ |
|     | +8 pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |                                       |   |   |
| 8H  | $\frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}$   | $u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}$         | $\frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}$     | $\bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}$         |
|     | + pontos similares em torno de $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  |                                       |   |   |

Sendo os parâmetros do oxigênio encontrado por West [33]:

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

## 2.4 Módulos Piezelétricos do Cristal de KDP

A matriz com elementos de  $d_{ij}$  (*tensor piezelétrico*) para o cristal de ADP a temperatura ambiente (*de 273 K*) em unidade de  $\frac{pC}{N}$  esta fornecida na matriz 2.2, de acordo com o que foi reportado por Mason [30], Van Dyke [31].

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1,1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21,0 \end{pmatrix} \times 10^{-12} \quad \left( \frac{C}{N} \right) \quad (2.2)$$

Os coeficientes piezelétricos  $d_{14}$  e  $d_{25}$  são iguais enquanto que o  $d_{36}$  é diferente, como já foi citado no isomorfo (*crystal de ADP*).

# 3

## Procedimentos Experimentais e Materiais Utilizados

Neste capítulo abordaremos a metodologia aplicada no estudo, que se refere às técnicas de caracterização, aos métodos empregados para o crescimento de cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons de Níquel e Manganês. Serão apresentados em dois tópicos distintos: o primeiro referente a metodologia aplicada a procedimentos realizados no Laboratório de Amostra, situada no prédio da Pós-Graduação em Física da UFPA, onde foram crescidos os cristais, tanto para os puros quanto os dopados. O segundo referente aos trabalhos executados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (*LNLS*), em Campinas-SP.

## 3.1 Crescimento de Cristais e preparação das Amostras.

### 3.1.1 Reagentes e os Equipamentos Utilizados

Na realização deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes químicos: Fosfato de Amônio Monobásico ADP, o Fosfato de Potássio Monobásico KDP. O primeiro de forma molecular  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , sua coloração é branca e seu peso molecular ( $PM$ )  $115,03 \frac{g}{mol}$ , pH (Sol. 5% a  $25^\circ\text{C}$ ) entre 3,8 - 4,4; o segundo, Fosfato de Potássio Monobásico P.A. Anidro ou KDP de forma molecular  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , de coloração branca e peso molecular  $136,09 \frac{g}{mol}$ , pH (Sol. 5% a  $25^\circ\text{C}$ ) entre 4,1 - 4,5. Esses reagentes possuem massas específicas: do ADP é  $1,87 \frac{kg}{dm^3}$  e do KDP é  $2,34 \frac{kg}{dm^3}$ . No que se refere aos dopantes, foram utilizados, o Cloreto de Níquel P.A. Hexahidratado e o Cloreto de Manganês P.A. Tetrahidratado. O primeiro, cuja fórmula molecular é dada por  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e o  $PM$   $237,70 \frac{g}{mol}$  a coloração esverdeada (Figura 16) e por fim se utilizou o Cloreto de Manganês P.A. Tetrahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e  $PM$   $197,90 \frac{g}{mol}$  com coloração rosada (Figura 17) e geometria octahédrica. As massas específicas desses dopantes são:  $3,55 \frac{kg}{dm^3}$  e  $2,01 \frac{kg}{dm^3}$ , respectivamente. As solubilidade dos reagentes do  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  é de  $19,8 \frac{g}{100ml}$  e do  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $254 \frac{g}{100ml}$  ( $20^\circ\text{C}$ ).



Figura 16: Cloreto de Níquel Hexahidratado



Figura 17: Cloreto de Manganês Tetrahidratado

Os equipamentos utilizados para preparação das amostras de cristais de ADP e KDP, puros e dopados foram: Becker, pinça metálica, destilador, balança analítica, agitador magnético, funil de plástico e filtros.

Becker (de 3 a 5) de 250 ml, para as diversas preparações das soluções de ADP e KDP, puros e com dopantes. A pinça metálica para locomoção do cristal crescido na solução, tendo

assim o objetivo de não contaminar os demais cristais em crescimentos da mesma solução. O aparelho destilador da marca Quimis (Figura 18). A balança analítica da marca Shimadzu AUW220D, com precisão na ordem de 0,000001 (Figura 19), para medir a quantidade de soluto de ADP e KDP utilizada na solução e para o cálculo de massa nas concentrações dos dopantes de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , utilizada para preparação de cada solução de ADP e KDP com os dopantes. O agitador magnético para homogeneizar a solução, da marca Hotlab II (Figura 20). Funil de plástico e filtros, para a obtenção de um cristal sem resíduos de grãos do soluto na solução.



Figura 18: Destilador



Figura 19: Balança



Figura 20: Agitador

A utilização desses equipamentos facilitaram o crescimento dos cristais puros e dopados, devido o processo de pureza e homogeneização da mistura fornecendo um cristal de boa qualidade.

### 3.1.2 O Crescimento dos Cristais de ADP e KDP Puros e Dopados

O método utilizado para o crescimento dos cristais foi o de evaporação lenta de uma solução supersaturada. Neste método uma solução saturada é colocada em um ambiente com temperatura controlada para que o solvente evapore lentamente. Assim a partir do excesso de soluto os cristais vão sendo formados. A solução é armazenada em uma estufa com a temperatura controlada, favorecendo o crescimento, que ocorre de forma lenta, em decorrência da evaporação do solvente, que leva semanas, até a formação do cristal.

Os cristais de ADP e KDP usados neste trabalho foram crescidos a partir da dissolução de reagentes em pó de ADP e KDP em água. Os reagentes em pó foram dissolvidos em um Becker contendo água destilada ou deionizada numa proporção cuja dissolução do reagente seja supersaturada. Para o procedimento da mistura, utilizou-se um agitador magnético para homogeneização de maneira precisa toda solução até a obtenção de uma solução supersaturada

homogênea.

Após sua obtenção a solução foi cuidadosamente filtrada, no funil, para evitar a passagem de qualquer soluto indesejado (Figura 21a). A solução resultante desse processo, contida no Becker, foi vedada com um filme de PVC com vários suspiros (*pequenos orifícios*) (Figura 21b).



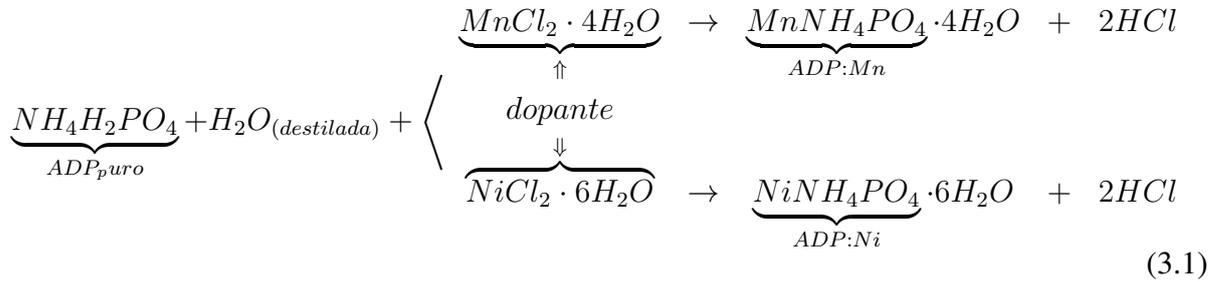
Figura 21: (a) Filtragem da solução supersaturada, (b) Armazenamento da solução com filme de PVC

Para o crescimento dos cristais dopados a solução com os reagentes de ADP e KDP foi adicionado aditivo em sua formação, chamados de dopantes. Neste estudo, os dopantes utilizados, foram íons de Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ou Manganês ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

Após o processo da mistura dos solutos a solução final e colocada em um Becker que fica em repouso por alguns dias quando ocorre o processo de crescimento dos cristais por evaporação lenta. Após o crescimento dos cristais são preparadas amostras através do corte e polimento identicamente aos citados para a preparação dos cristais puros. Neste Trabalho, os cristais foram crescidos em uma estufa com controlador de temperatura a  $27,5^{\circ}\text{C}$ .

As solubilidades dos reagentes, Fosfato de Amônio Monobásico é de  $361,29 \frac{\text{g}}{100\text{ml}}$  (à  $20^{\circ}\text{C}$ ) e do Potássio Monobásico  $22 \frac{\text{g}}{100\text{ml}}$  (à  $25^{\circ}\text{C}$ ) e dos dopantes são de  $254 \frac{\text{g}}{100\text{ml}}$  e  $19,8 \frac{\text{g}}{100\text{ml}}$  (ambos à  $20^{\circ}\text{C}$ ), do Cloreto de Níquel e do Cloreto de Manganês, respectivamente.

A mistura das soluções de ADP e KDP com os dopantes de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para obtenção dos cristais dopados, para o caso do cristal de ADP, são assim representado:



O cristal de KDP ( $KH_2PO_4$ ) na presença dos dopantes utilizados gera KDP:Mn ( $MnH_2PO_4$ ) e KDP:Ni ( $NiH_2PO_4$ ). A medida feita para as concentrações dos solutos na solução é dada por:

$$M_{(dopante)}(g)\% = \left( \frac{PM_{dopante}}{PM_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})}} \right) \cdot M_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})} \frac{Q(\%)}{100} \quad (3.2)$$

onde  $Q(\%)$  é a quantidade de percentual do dopante que deseja adicionar na solução. Desta maneira podemos ter,

$$M_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})}(g)\% = [100 - Q(\%)] \cdot M_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})}(g) \quad (3.3)$$

e  $M_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})}(g)\%$  é a massa percentual do soluto, dando,

$$M_{(ADP_{puro} \text{ ou } KDP_{puro})}(g)\% + M_{(dopante)}(g)\% = 100\% \quad (3.4)$$

de solução.

### 3.1.3 Preparação das Amostras para medidas Piezelétricas

No decorrer da evaporação da solução pode haver o surgimento de vários cristais crescidos aleatoriamente. Quando isso ocorre fazemos a seleção dos cristais mais perfeitos, para o estudo. Os defeitos visíveis a olho nu que podem ocorrer nas amostras são basicamente trincas em algumas partes do cristal.

Na preparação das amostras fazemos cortes nas amostras eliminando as partes trincadas. Finalizando esta primeira etapa de crescimento e corte do cristal vem o processo de polimento, para tal, há um processo de fixação do cristal antes do polimento: utiliza-se um suporte adequado para fixação do cristal (Figura 22).



Figura 22: Suportes de aço utilizados no Laboratório de Amostra UFPA

Para fixação do cristal no suporte, há dois procedimentos: o de colagem com cera quente (*cera de vela*) e o uso de cola forte (*superbond*).

O primeiro, é usado somente para cristais pequenos de alguns milímetros (*em torno de meio centímetro*), pois facilita o desprendimento do cristal, após o polimento. O segundo, é destinado aos cristais grandes (*maiores que meio centímetro*).

Essa distinção se deve ao fato da cera quente ser inadequada aos cristais grandes devido às rupturas do cristal em relação à variação de temperatura.

O processo de colagem com cera é utilizado para cristais inferiores a meio centímetro, facilitando o processo de descolagem após o procedimento de polimento em vez da cola forte. Para que não ocorra problemas durante a colagem, cristal e a cera têm que ser aquecidos no suporte simultaneamente para que o cristal não sofra uma forte variação de temperatura, dando assim rupturas na estrutura do cristal. O polimento não é aleatório para não deixar planos preferenciais e tem por objetivo deixar a superfície do cristal mais favorável para o manuseio experimental (Figura 23).

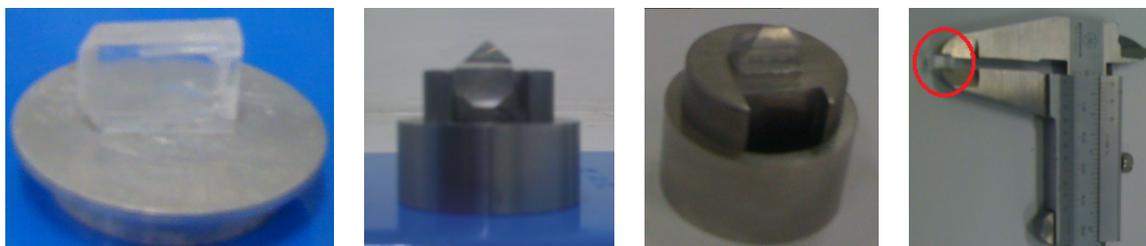


Figura 23: Cristal pronto para experimento após o processo de polimento.

O cristal após do polimento possui o formato de uma placa fina de aproximadamente 3,15 mm, para aplicação de campo elétrico na finalidade de calcular o coeficiente piezelétrico do cristal, como mostra a Figura 23. Finalizando o processo de polimento, do lado desejado do

crystal, utilizam-se duas maneiras distintas para descolá-lo do suporte: a primeira será por aquecimento no caso da colagem por cera; a segunda, mergulhando-o na Acetona P.A. - ACS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), deixando submersa toda a cola forte, até que se torne possível o desprendimento do cristal, do suporte.

## 3.2 Utilização da Radiação Síncrotron no LNLS

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (*LNLS*) é um laboratório aberto aos usuários do Brasil e do exterior. É o único Laboratório Síncrotron da América Latina e oferece condições excepcionais para cientistas realizarem pesquisas com nível de competitividade mundial.

Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (*MCT*), o laboratório possui uma infra-estrutura, que inclui diversas Linhas de Luz que funcionam num período integral (Figura 24).



Figura 24: Linha de Luz, Acelerador de Partículas do LNLS.

Na Figura 24, envolve o anel, estão as 13 estações de trabalho, sendo uma delas a estação D12A - XRD1 (*X-Ray Diffraction*), destinada para a difração, tanto de monocristal quanto policristais.

### 3.2.1 Fonte de Radiação Síncrotron

Os mecanismos de alimentação da radiação Síncrotron vêm do aquecimento de uma chapa metálica emitindo elétrons que são direcionados para um acelerador linear conhecido como Linac (*um longo tubo que acelera a corrente de elétrons*) este acelerador linear é subterrâneo e possui um comprimento de 18 metros, os elétrons injetados ao Linac são acelerados até atingirem uma energia entorno de 120 MeV em seguida sobem até o injetor Síncrotron ou Booster (*um acelerador circular*).

No Booster, o elétron é submetido a micro-ondas e radiofrequências aumentando sua energia até atingir 500 MeV, o que faz com que o elétron seja repellido até o anel de armazenamento onde são comprimidos em um feixe muito fino, onde ficam circulando e geram a radiação Síncrotron, sob auto vácuo.

A radiação Síncrotron é uma radiação eletromagnética produzida por um acelerador de partículas que gera energia de 1,37 GeV e um dipolo magnético de 1,67 T. Como os elétrons perdem energia ao emitirem a luz Síncrotron, existem também neste anel cavidades de radiofrequência dos elétrons.

No anel de armazenamento, existem outros equipamentos responsáveis pelo funcionamento, como os magnetos de reflexão, que forçam os elétrons a seguirem o caminho circular, desviando as trajetórias dos elétrons.

Ao serem desviados, os elétrons emitem radiações (*Luz Síncrotron*). Nos primeiros aparelhos, somente os magnetos eram utilizados para produzir a luz Síncrotron. Atualmente, foram desenvolvidos vários instrumentos de inserção como os Wigglers e os onduladores, que forçam os elétrons a seguir um caminho em ziguezague, provocando a liberação de uma luz ainda mais brilhante, aumentando a eficiência do aparelho. Wigglers são compostos por uma série de pólos magnéticos, aumentando o fluxo total por um fator igual ao número destes pólos, os onduladores, na verdade, são essencialmente Wigglers com baixos campos, e tem a finalidade de produzir feixes monocromáticos com alta intensidade. Existem, ainda, alguns arranjos especiais de magnetos que produzem radiação circularmente polarizada, são os chamados Wigglers assimétricos.

Ao serem ejetados do anel de armazenamento, os fótons são dirigidos às estações de trabalhos. Então, seleciona-se a faixa que vai ser usada (*ultravioleta, raios-X duros e outros*) nos experimentos. A divergência vertical da radiação emitida nesta linha é de aproximadamente 0,4 mrad, o que permite afirmar que o feixe é aproximadamente paralelo, e, consiste de contínuos "spread" de energia.

O feixe é injetado no acelerador duas vezes ao dia sem recarga (12 em 12 horas) uma 6h e outra às 18h, no qual promove estabilidade na emissão dos resultados.

Sintetizam-se na Tabela 4, as características dos componentes da estação de trabalho XRD1.

Tabela 4: Características dos componentes da estação de trabalho XRD1 do LNLS

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>Fonte de Radiação</b>   | Imã defletor $D12$ ( $4^\circ$ ), e $y = 0,263mm$ , fluxo da amostra: $2 \cdot 10^9$ fótons/s.mrad 8keV  |
| <b>Monocromador</b>        | Dois - $(2C)(1)$ e quatro - $(4)(2)$ cristais com saída constante faixa de energia: Si(111)( $2d = 6,26$ Angstroms) : 2,010 – 15000 KeV, Si(220)( $2d = 3,83$ Angstroms) : 3,300 – 18,5000 KeV, Ge(111)( $2d = 6,53$ Angstroms) : 1,920 – 15 KeV |
| <b>Sistema Focalizante</b> | Focalização sagital (10 mrad) por curvatura elástica do segundo cristal (2C)   |
| <b>Goniômetro</b>          | Difratometria de múltiplos eixos ( <i>monocristais e multicamadas</i> ) e difratometria $\theta/2\theta$ ( <i>policristais</i> )   |
| <b>Detector</b>            | Cintilador, detector pin-diode, camada de ionização, detector rápido   |

### 3.2.2 Estação XRD1 e seus Equipamentos no LNLS

Para realização deste estudo, as medidas de DRX ou DMRX com radiação Síncrotron foram realizadas na estação XRD1 (Figura 25), que opera na faixa de raios-X (2 - 12 KeV, 1 - 6 Å) e é utilizada em estudos como tensões residuais e texturas, análise química de traços e mapeamento de composição química, propriedades estruturais de mono e policristais, multicamadas e camadas finas.

O goniômetro utilizado em nossas medidas na estação de trabalho XRD1 (Figura 25) foi o da marca Huber de 3-eixos, fixado em uma mesa giratória entre  $-90^\circ$  a  $90^\circ$  com alta resolução com passos de  $0,0002^\circ$  e  $0,0005^\circ$  em  $\phi$  e  $\theta$ , respectivamente (*seta vermelha*), mostrado na Figura 26. O controle da linha de luz e dos goniômetros é feito através de computadores fora da cabana (*seta verde*).



Figura 25: Linha de Luz, área de trabalho da estação XRD1 do LNLS.

A Figura 26 mostra o goniômetro de marca Huber 3-eixos fixado em uma mesa que permite a variação da polarização do feixe incidente utilizado em nossas medidas.

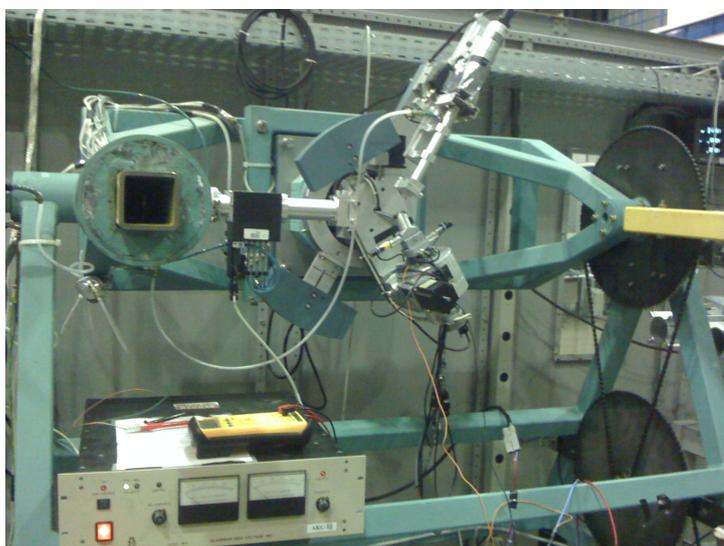


Figura 26: Difratorômetro Huber de 3-eixos mostrado na estação XRD1 do LNLS.

A Figura 27 mostra os equipamentos computacionais utilizados para o processo de captura dos dados fornecidos pelo cristal quando submetidos à DRX ou DMXR. Todos os procedimentos cabíveis para manipulação desta seção operacional esta a disposição no local de trabalho.



Figura 27: Equipamentos para a coleta de dados fornecidos pela DRX ou DMRX.

Esta secção está equipada com vários instrumentos, entre eles destacamos os mais utilizados neste estudo, que foram: dois computadores, um osciloscópio, uma televisão (*para posicionamento da amostra e observar o andamento de injeção do feixe*), quatro filtradores de intensidades (100, 200, 400 e 800) e o controle de acesso da sala do feixe.

A estação XRD1 [20], possui dois goniômetros, dos quais utilizamos, neste trabalho, apenas um deles, o de marca Huber [34] de 3-eixos, fixado em uma mesa giratória entre  $-90^\circ$  a  $90^\circ$  com alta resolução com passos de  $0,0002^\circ$  e  $0,0005^\circ$  em  $\phi$  e  $\theta$ , respectivamente (Figura 28).

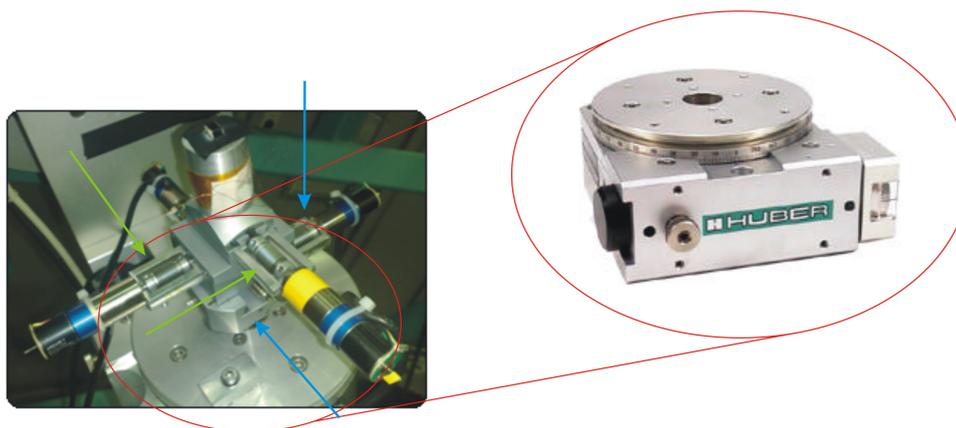


Figura 28: Goniômetro 3-eixos com destaque do círculo Goniométrico Huber, estação XRD1 no LNLS.

A Figura 28 destaca a cabeça do goniômetro que usamos. A porta amostra colocado nesta cabeça tem liberdade para transladar nos eixos  $X$ ,  $Y$  através dos motores apontados pela seta azul, além girar em torno dos mesmos eixos através dos motores apontados pela seta verde.

Com este goniômetro foi feita medidas de difração múltipla que é a varredura no ângulo  $\phi$  (*Varredura Renninger*), e também as medidas com varreduras realizadas em  $\theta$ , denominadas curvas de Rocking. Esse goniômetro está fixado em uma mesa giratória, que possui uma mobilidade de rotação de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  no eixo  $\chi$ , dando assim 4 graus de liberdade ( $\omega$ ,  $\theta$ ,  $2\theta$  e  $\chi$ ) para a análise do cristal.

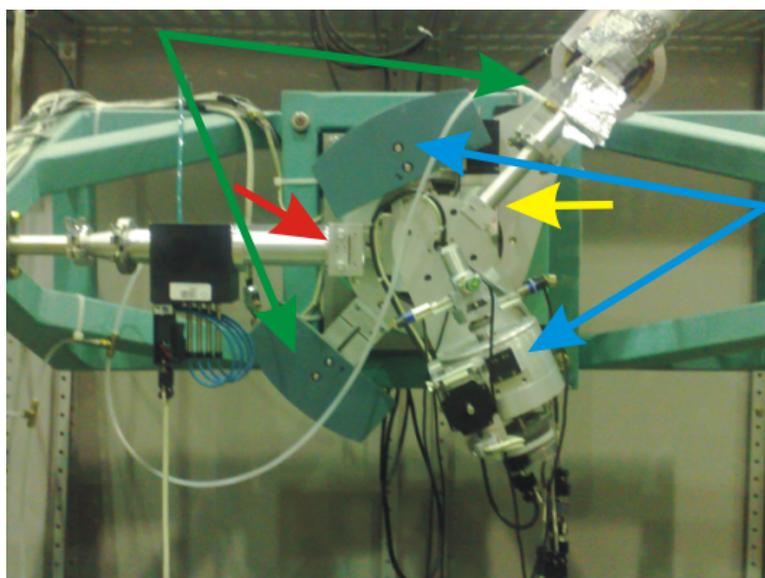


Figura 29: Difratômetro Huber de 3-eixos da estação XRD1, do LNLS.

As setas em verde da Figura 29 mostram a locomoção do detector na mesa giratória (locomoção em  $2\theta$ ), enquanto que as setas em azul ilustram a locomoção do goniômetro ( $\theta$ ).

O trajeto do feixe emitido pelo acelerador de partículas é percorrido num tubo fixo de vácuo, para que não ocorra frenagem com o ar e é colimado para que só passe a radiação desejada no final do percurso (*seta em vermelho*), chegando ao detector (*seta em amarelo*) com alta intensidade. Além de colimado o feixe sofre uma polarização linear possibilitando a realização de experimentos de difração múltipla com variação da polarização.

Além dos estudos de difração múltipla nos cristais, puros e dopados de ADP e KDP, aplicou-se campo elétrico com várias voltagens (0 - 802 *Volts*) para uma melhor determinação do coeficiente piezelétrico do cristal, a fonte utilizada da serie WX, da Glassman High Voltage [35], (Figura 30).



Figura 30: Fonte de alta tensão utilizada na estação XRD1.

Estes foram os instrumentos utilizados para medição dos cristais de ADP e KDP puros e dopados, no LNLS.

### 3.3 Softwares Utilizados

Na realização deste estudo, os cálculos teóricos foram realizadas nos programas: Maple *v.12* [36] ou Mathematica 7.0 [37] e UMWEG [38] este ultimo foi desenvolvido pela pesquisadora Dr. Elisabeth Rossmanith e algumas tabelas utilizadas no Excel, projetadas no intuito de facilitar o desenvolvimento do trabalho experimental e teórico para os parâmetros de rede dos índices de Miller ( $hkl$ ) e seus respectivos ângulos ( $\theta/2\theta$ ), outros programas utilizados, com dados experimentais já obtidos no LNLS foram: Newplot 2.7 [39], SpecReaderCLX, Fprime [40] e OringPro 8.0 [41].

Dos programas utilizados, merecem destaque, pelo uso na cristalografia, os seguintes:

- **UMWEG**, este programa tem como finalidade gerar uma tabela com a indexação dos picos secundários, as posições angulares a partir da posição inicial ( $\phi = 0^\circ$ ) do vetor de referência, de localizar os planos de simetria dos prováveis  $hkl$ , fornecendo seus respectivos ângulos de entrada ( $\phi_{in}$ ) e saída ( $\phi_{out}$ ), a relação entre eles ( $\beta$ ) e a intensidade do feixe de cada situação dos índices de Miller ( $hkl$ ).
- **SpecReaderCLX**, fornece a conversão dos dados obtidos pelo software utilizado no LNLS, em arquivos de extensão DAT.

- **Newplot(v.2.7)** visualiza todas as medidas realizadas na estação de trabalho XRD1, no LNLS.
- **Fprime**, possibilita obter os valores  $f'$  e  $f''$  de todos elementos da tabela periódica, analisados com comprimento de onda experimental. Estes valores de  $f'$  e  $f''$  são necessários para rodar o programa UMWEG.

### 3.4 Cálculos dos Parâmetros de Rede

O processo para obtenção dos parâmetros de rede vem na análise dos gráficos (*dos ângulos de entrada e saída*) da difração múltipla (*Renninger Scan*), preferindo os picos largos e de baixa intensidade (*picos pequenos*), proporcionando um ângulo  $\beta$  pequeno. Picos largos de baixa intensidade nos fornecem uma melhor sensibilidade nos parâmetro de rede [13], podendo analisar com maior precisão as mudanças devido à presença de dopantes contidos no cristal, isso será explicado melhor no Capítulo 4.

Além dos ângulos obtidos pelos gráficos analisados, precisa-se dos índices de Miller ( $hkl$ ) que são obtidos no programa *UMWEG*, tomando precaução na troca do comprimento de onda, devido a fatores que influenciam os valores  $f'$  e  $f''$ , obtidos pelo *Fprime*.

Os cálculos dos parâmetros de rede basearam-se, no estudo teórico abordado no capítulo 1 (equação 1.16):

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{1}{2} \frac{\vec{H}^2 - \vec{H} \cdot \vec{H}_0}{\sqrt{H^2 - H_{\parallel}^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 - \frac{\vec{H}_0^2}{4}}}$$

A utilização da equação 1.16, foi possível com a ajuda de programas de cálculos (*Maple ou Mathematica*), usando como dados de entrada, os parâmetros de rede do cristal ( $hkl$ ), a direção primária e a direção de referência, que são obtidos no programa *UMWEG*, os valores dos ângulos que serão colocados na equação, além do comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), obtido experimentalmente, na estação XRD1, no Laboratório Nacional Luz Síncrotron (*LNLS*).

A equação 1.20, obtém os parâmetros de rede  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  (*demonstração do cálculo contido no apêndice A*).

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - (hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)}{\sqrt{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - \frac{(hh_0b^2c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{h_0^2c^2 - k_0^2c^2 - l_0^2a^2}}} \times \frac{\lambda}{\sqrt{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2c^2 - k_0^2\lambda^2c^2 - l_0^2\lambda^2a^2}}$$

Os procedimentos para utilização dessa equação 1.20 vêm, com a escolha do ângulo  $\beta$  pequeno, devido os perfis dos picos serem pequenos e largos, possibilitando uma maior variação no comportamento do perfil do pico em estudo, no *UMWEG*, dando os referidos ângulos de entrada ( $\phi_{in}$ ) e saída ( $\phi_{out}$ ), e, os índices de Miller ( $hkl$ ) correspondentes, que serão analisados através de gráficos plotados no Origin. Esta verificação dos dados será na obtenção de um sistema, para cada situação dos cristais, isto é, o ADP (*puro e dopados*) e KDP (*puro e dopados*).

A reflexão primária escolhido foi do tipo ( $h_000$ ), e o cristal analisado neste estudo, possui a estrutura tetragonal ( $\vec{a} = \vec{b} \neq \vec{c}$ ), o que facilita o andamento do cálculo do sistema, transformando-o em vez de três ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ) para duas equações ( $\vec{a}, \vec{c}$ ), tornando assim a equação 1.20 para a equação 1.21:

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - hh_0c^2}{\sqrt{k^2c^2 - h_0^2\lambda^2}} \frac{\lambda}{\sqrt{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2}}$$

# 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Medidas de Difração Múltipla em cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons de $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Mn}^{3+}$

Foram realizadas varreduras Renninger do cristal de KDP puro e do cristal de KDP:Mn a temperatura ambiente ao redor do espelho de simetria de  $\phi = 0$  como é mostrado na Figura 31. Foi escolhida a reflexão  $(400)$  como primária e o comprimento de onda da radiação utilizada foi o de  $\lambda = 1,8801(5) \text{ \AA}$ . A indexação das reflexões secundárias que aparecem na varredura é realizada considerando o vetor de referência  $[001]$ . Pode ser observada a ocorrência do caso de quatro feixes  $(321)/(323)$ ; dos casos de três - feixes  $(352), (-310), (172), (312), (202)$ ; e o caso de quatro feixes  $(264)/(260)$  com suas respectivas imagens especulares do outro lado do espelho.

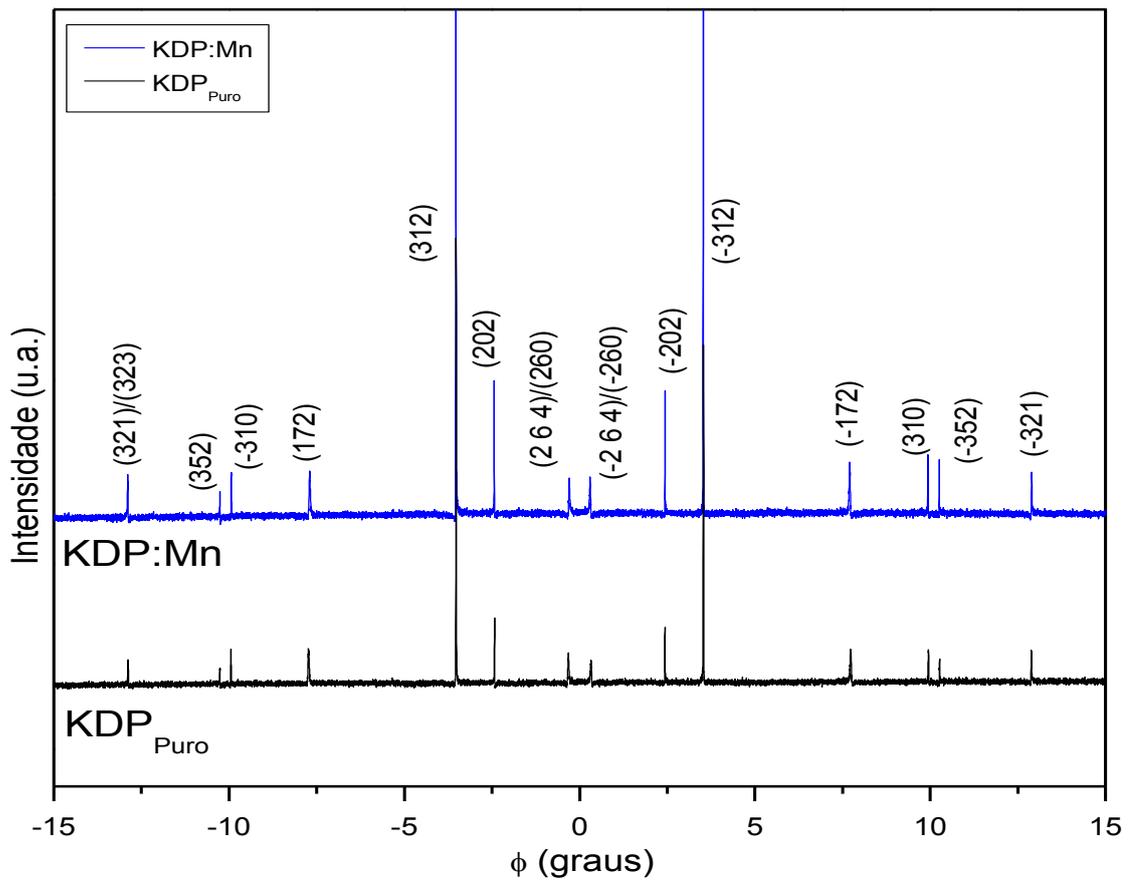


Figura 31: Diagrama Renninger KDP:Mn (espelho em  $\phi = 0$ )

Através da figura 31 notamos que o cristal dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  tem a mesma estrutura do cristal de KDP puro enquanto que a intensidade dos picos devido ao dopante é bem maior do que o cristal puro. Analisando os perfis de cada pico nota-se que não há nenhuma alteração, tanto em sua assimetria quanto em prováveis inversões de picos.

Foram feitas varreduras Renninger do cristal de KDP puro e do cristal de KDP:Ni a temperatura ambiente ao redor do espelho de simetria de  $\phi = 0$  como é mostrado na Figura 32 Foi escolhida a reflexão (400) como primária e o comprimento de onda da radiação utilizada foi o de  $\lambda = 1,51595 \text{ \AA}$ . A indexação das reflexões secundárias que aparecem na varredura é realizada considerando o vetor de referência [001]. Pode ser observada a ocorrência do caso de quatro feixes (4-20)/(0-20), (220)/(2-20), (420)/(020) com suas respectivas imagens especulares do outro lado do espelho.

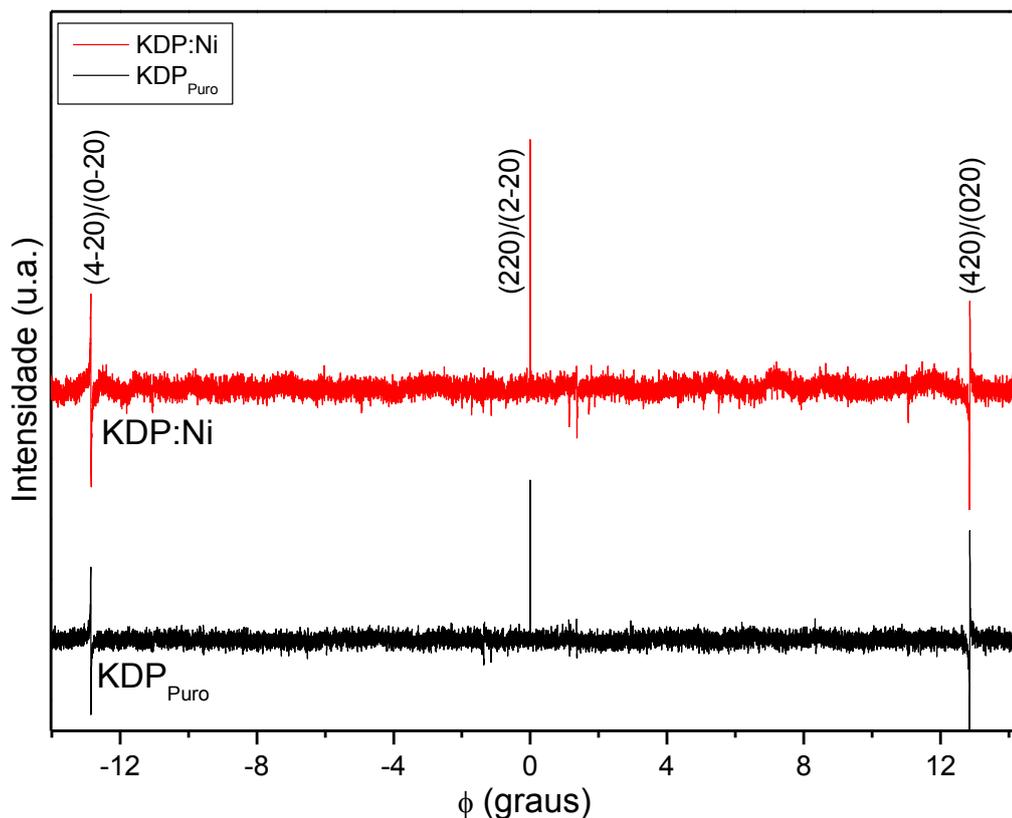


Figura 32: Diagrama Renninger KDP:Ni (espelho em  $\phi = 0$ )

Notamos que o cristal de KDP na presença do dopante de íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , também não há nenhuma mudança em sua estrutura cristalina. Como foi visto no cristal de KDP dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  a intensidade aumentou e não há presença de inversos ou de simetria nos perfis dos picos.

As varreduras Renninger no cristal de ADP puro e dos cristais de ADP:Mn e ADP:Ni a temperatura ambiente (21 - 23 graus Celsius) ao redor do espelho de simetria de  $\phi = 0$ , é mostrado na Figura 33. Foi escolhida a reflexão (400) como primária e o comprimento de onda da radiação utilizada foi o de  $\lambda = 1,91333 \text{ \AA}$ . A indexação das reflexões secundárias que aparecem na varredura é realizada considerando o vetor de referência [001]. Pode ser observada as reflexões a ocorrência dos casos de quatro feixes  $(-1-32)/(5-32)$ ,  $(4-44)/(0-44)$ ,  $(0-31)/(4-31)$ ,  $(132)/(332)$ ,  $(523)/(-123)$ ; do caso de três - feixes  $(033)$ ; de quatro feixes  $(3-36)/(1-36)$ ; dos casos de três - feixes  $(231)$ , e sendo  $(220)$  fixo na origem com suas respectivas imagens especulares do outro lado do espelho. Pode-se notar que não há uma mudança nos perfis de cada pico do cristal de KDP dopado com  $\text{Mn}^{3+}$  em relação ao diagrama do cristal puro.

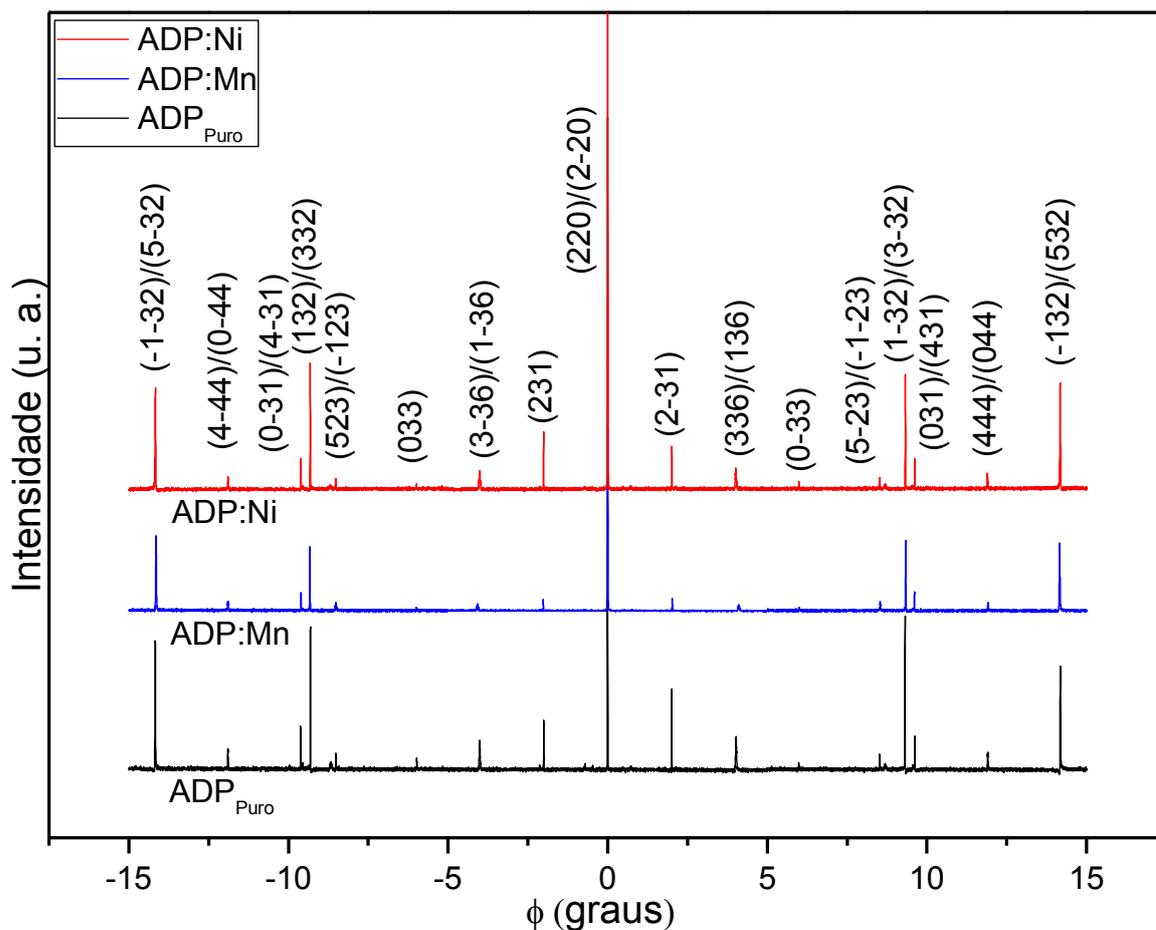


Figura 33: Diagrama Renninger ADP:Mn e ADP:Ni (espelho em  $\phi = 0$ )

Nos cristais de ADP puro e dopados foram feitos um estudo com comprimentos de ondas diferentes, tomando feixes com comprimentos de ondas abaixo e acima do valor da borda de absorção dos dopantes. Para isso foram feitas análises do cristal de ADP puro e dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  com comprimentos de onda 1,4663 Å, 1,5149 Å, 1,8900 Å e 1,9133 Å (Figuras 34, 35, 38, 39, 41) e finalmente os cristais de ADP dopados com íons de manganês ( $\text{Mn}^{3+}$ ) utilizando-se os comprimentos de onda 1,89000 Å e 1,91333 Å (Figuras 36, 37 e 40).

### 4.1.1 Varreduras Renninger nos cristais de ADP puro e dopados

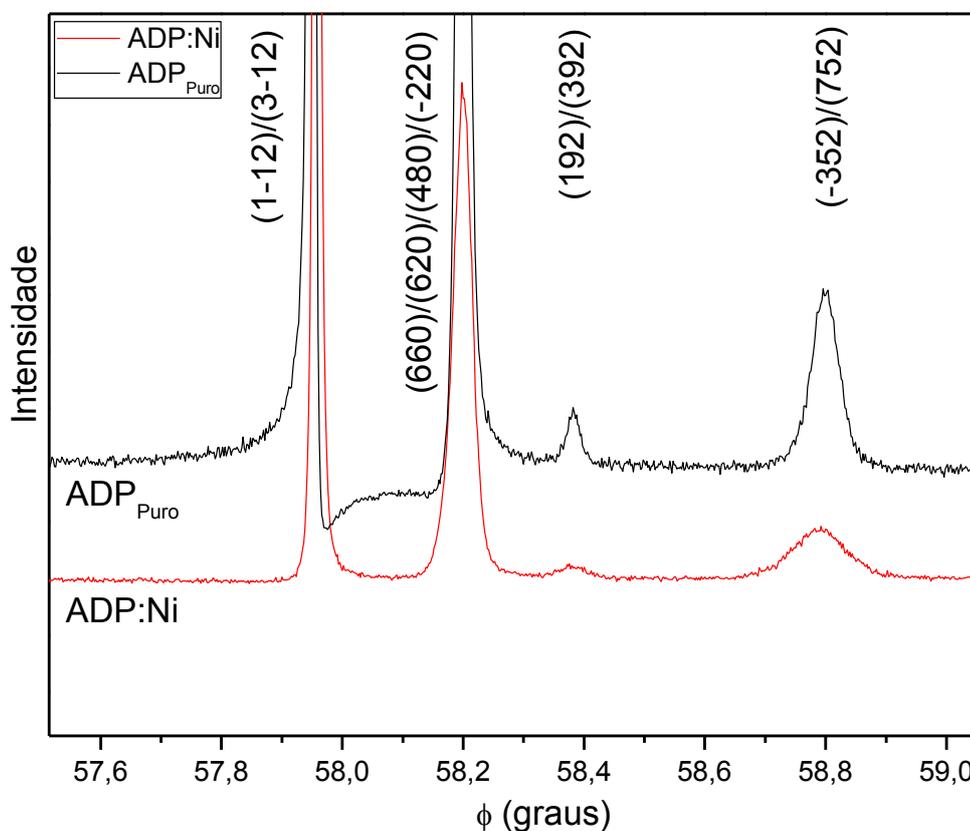


Figura 34: Varredura Renninger no cristal de ADP puro e ADP:Ni com energia de 8,4550(5) KeV.

Observando a Figura 34, nota-se que os picos de difração múltipla no diagrama Renninger referente ao cristal de ADP dopado com íons de níquel  $\text{Ni}^{2+}$  são bem mais simétricos que os picos das mesmas reflexões mostrados no digrama Renninger referente ao cristal de ADP puro utilizando o comprimento de onda de 1,4663(5) Å, este comportamento de simetria esta relacionado a influência do dopante de  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura do cristal de ADP.

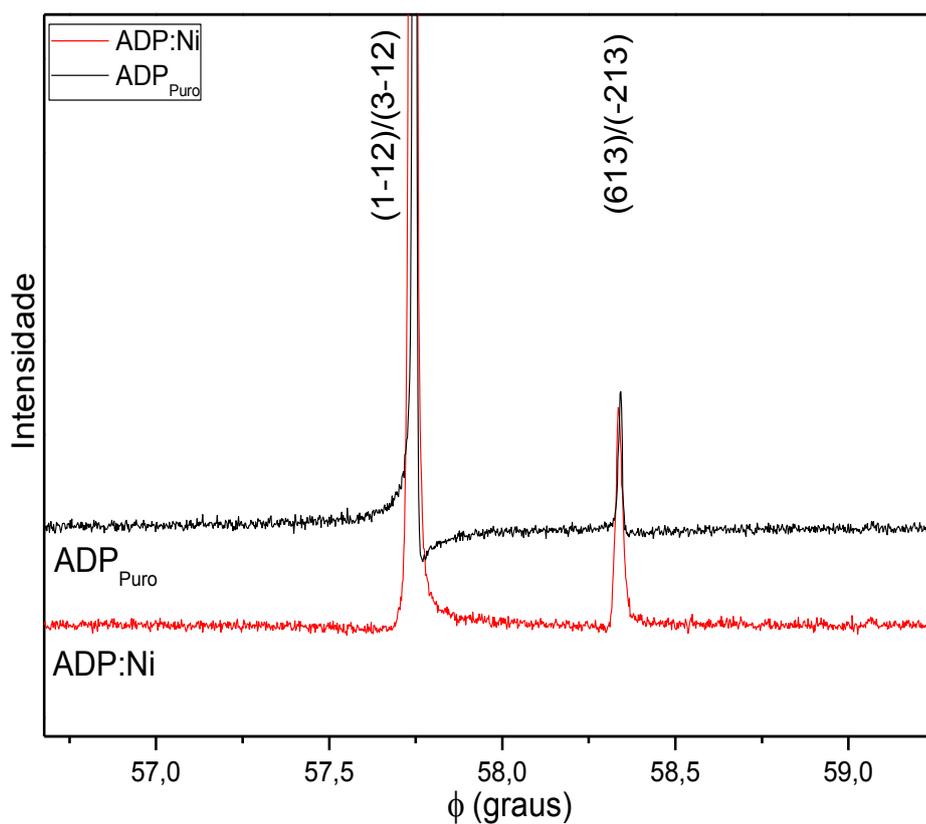


Figura 35: Varredura Renninger no cristal de ADP puro e ADP:Ni com energia de 8,1840(5) KeV.

A Figura 35, mostra que no comprimento de onda 1,5149 Å, além da simetria há o surgimento de uma inversão do perfil do pico do cristal de ADP:Ni ( $1-12$ )/( $3-12$ ) em relação ao cristal de ADP puro.

No caso do dopante de  $\text{Mn}^{3+}$  no cristal de ADP, observou-se que não há uma mudança no comportamento dos diagramas apresentados com energias de  $6,5600(5)$  KeV ( $\lambda = 1,8900(5)$  Å)

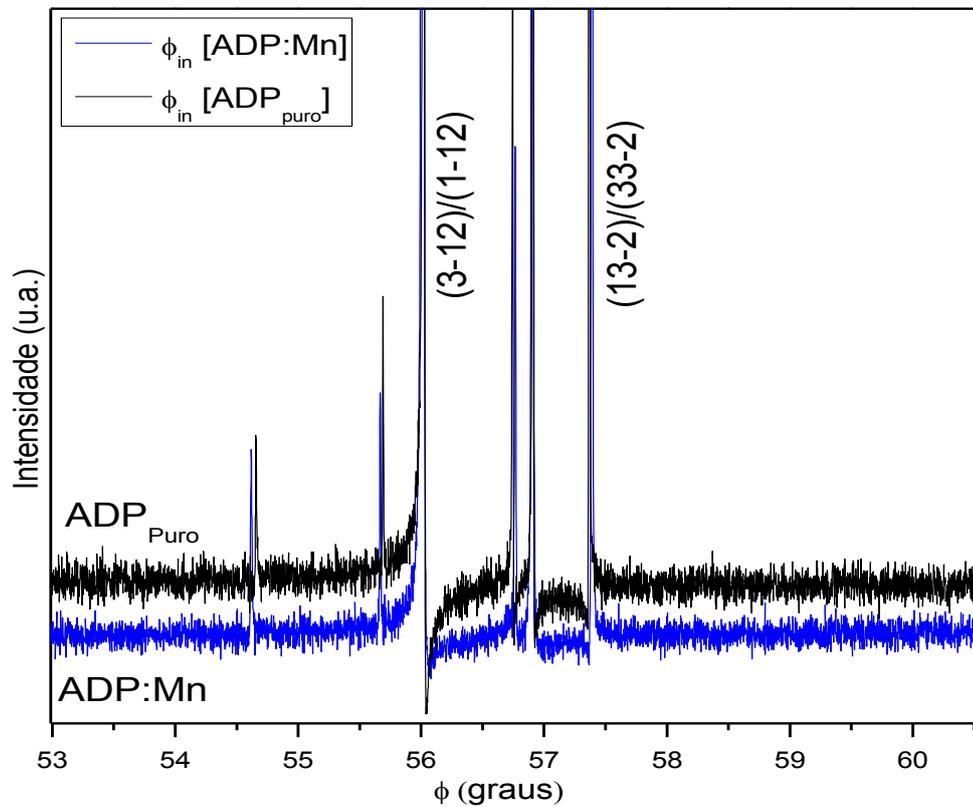


Figura 36: Varredura Renninger no intervalo de 50 a 63 no cristal de ADP puro e ADP:Mn.

A Figura 36, mostra um trecho do diagrama Renninger possibilitando uma análise mais detalhada dos perfis de cada pico do cristal dopado em relação ao cristal puro. Pode-se notar claramente que não há uma mudança no comportamento dos perfis de cada pico do cristal dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  com o cristal puro de ADP.

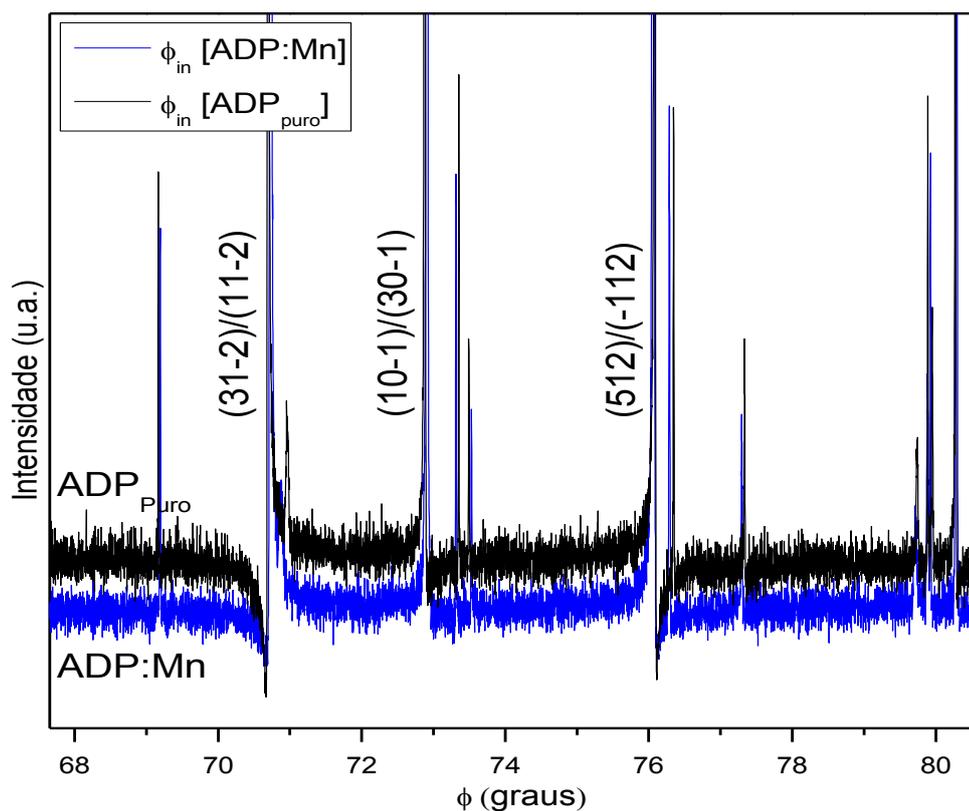


Figura 37: Varredura Renninger no intervalo de 66 a 83 no cristal de ADP puro e ADP:Mn.

Nesta outro trecho referente a Figura 37 o diagrama Renninger utilizando o mesmo comprimento de onda ( $\lambda = 1,8900(5) \text{ \AA}$ ), observou que também não há mudanças nos perfis do cristal dopado em relação ao cristal puro de ADP.

Analisando com o dopante  $\text{Ni}^{2+}$ , utilizando o comprimento de onda de  $1,9133(5)$  Å pode-se notar que há uma mudança no comportamento dos perfis dos picos dos diagrama Renninger do cristal dopado com  $\text{Ni}^{2+}$  em relação ao cristal puro de ADP. Ocorre o aparecimento frequente das inversões dos picos quando utilizamos um comprimento de onda maior do que  $1,5149(5)$ .

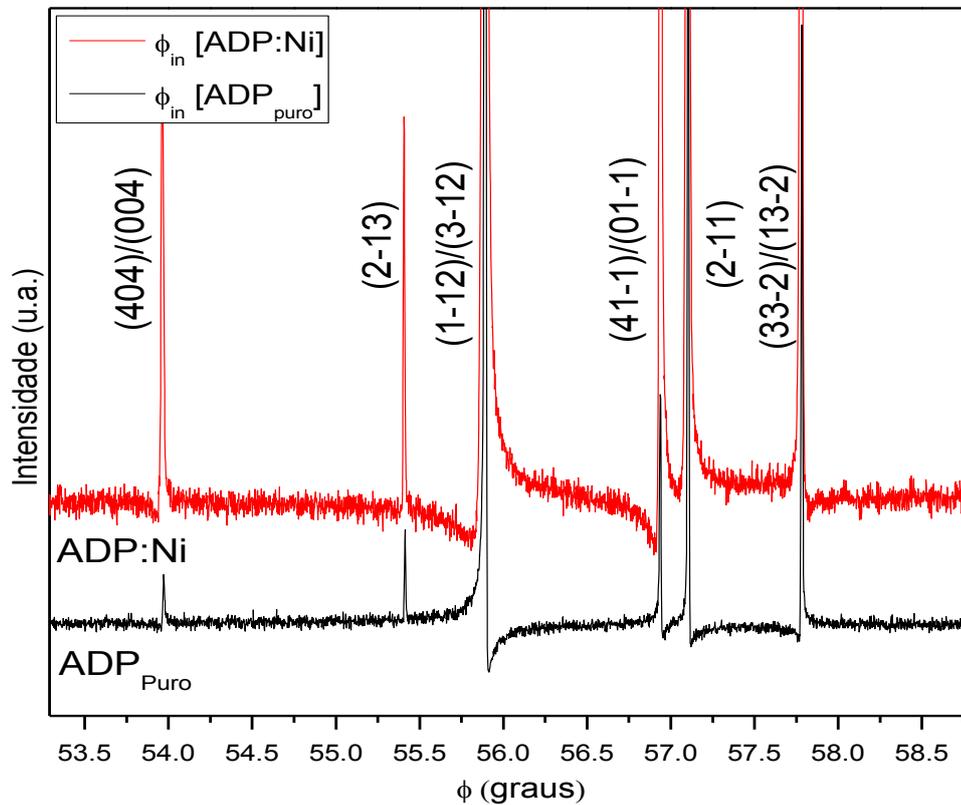


Figura 38: Varredura Renninger no intervalo de 53,5 a 58,5 no cristal de ADP puro e ADP:Ni.

A Figura 38 é um trecho da varredura Renninger utilizando um comprimento de onda de  $1,9133(5)$ , pode-se observar que há inversões nos picos no cristal dopado ADP:Ni em relação ao ADP puro, excetos nos picos menos intensos,  $(404)/(004)$  e  $(2-13)$ .

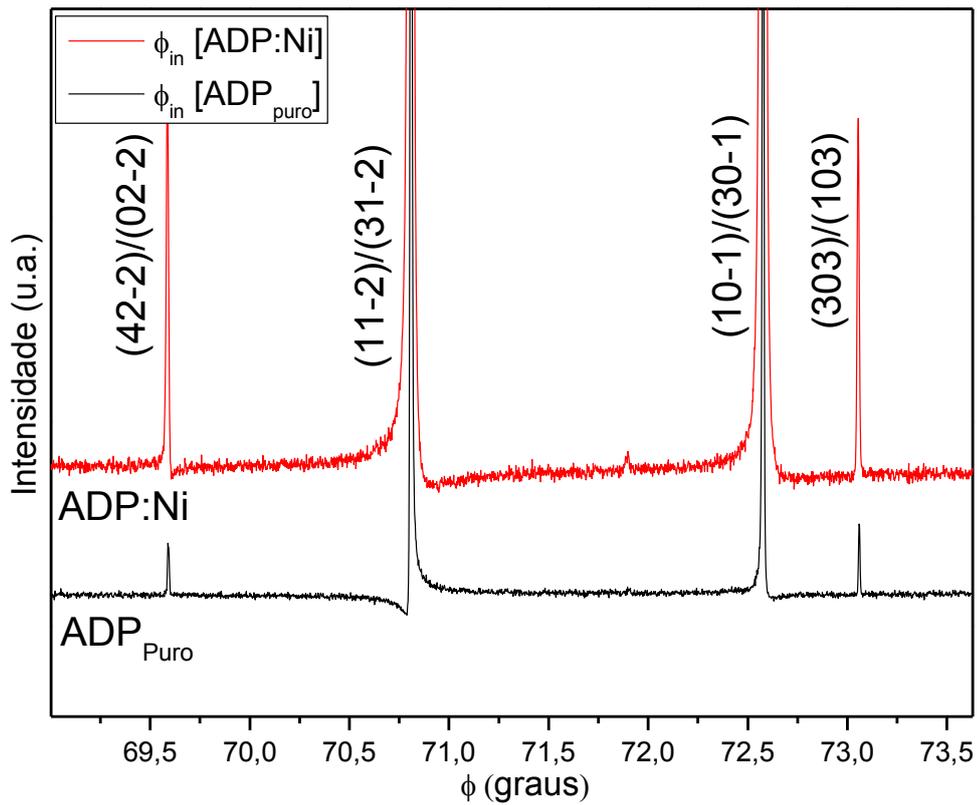


Figura 39: Varredura Renninger no intervalo de 69,5 a 73,5 no cristal de ADP puro e ADP:Ni.

Analisando outro trecho da varredura Renninger, o diagrama entre 69,5 a 73,5, mostra que há uma inversão no perfil do pico  $(11-2)/(31-2)$  enquanto que no perfil  $(10-1)/(30-1)$  do mesmo trecho do diagrama Renninger não houve inversão. Observamos na utilização deste comprimento de onda que há uma forte variação no comportamento dos perfis do cristal dopado com  $\text{Ni}^{2+}$ .

No comprimento de onda  $1,91333 \text{ \AA}$  também podemos observar que alguns picos assimétricos tem o perfil invertido com relação ao cristal puro enquanto que outros picos tem o perfil semelhante ao perfil do pico referente a mesma reflexão no cristal puro. No caso do cristal dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  há o surgiram de deslocamento de pico menos intensos, demonstrado na Figura 40 o deslocamento de um pico utilizando o dopante  $\text{Mn}^{3+}$  e na Figura 41 há inversões no perfil de alguns picos e em outros perfis não ocorre inversões na presença do dopante de íons de  $\text{Ni}^{2+}$  em relação ao perfil do cristal puro.

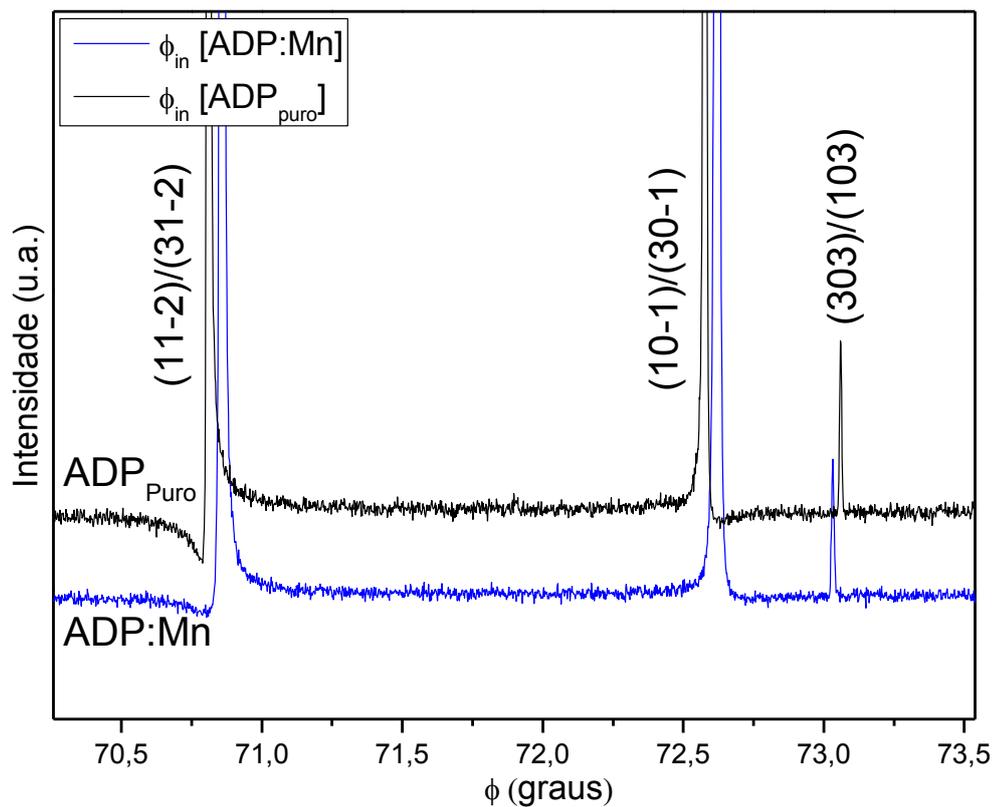


Figura 40: ADP puro e dopado com manganês ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

Observou neste diagrama um deslocamento no perfil do pico  $(303)/(103)$  utilizando o dopante de  $\text{Mn}^{3+}$ , provavelmente ocorreu uma mudança nos átomos de ligação devido as pontes de hidrogênio do cristal.

Enquanto que a utilização do dopante de  $\text{Ni}^{2+}$  neste comprimento de onda de  $1,9133(5) \text{ \AA}$  pode-se notar que há inversões dos picos  $(3-21)/(1-21)$  e  $(5-12)/(-1-12)$  enquanto que nos perfis dos picos  $(020)/(420)$ ,  $(4-22)/(0-22)$  e  $(4-24)/(0-24)$  não ocorreram inversões.

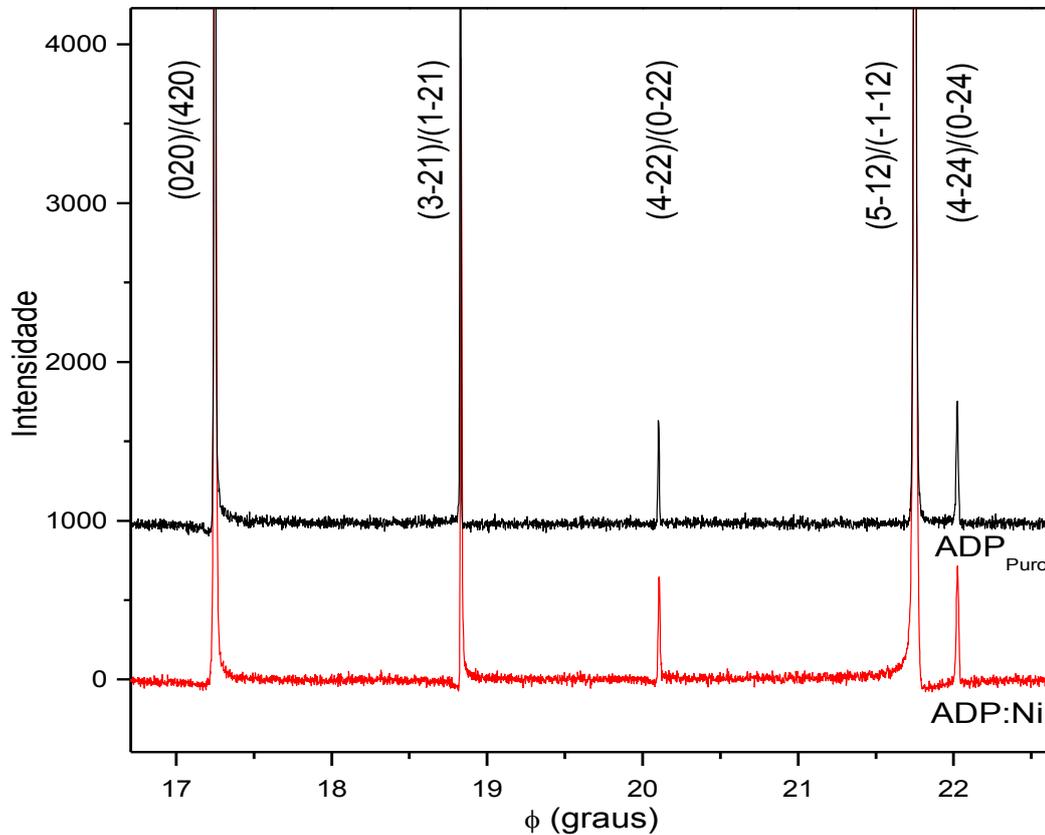


Figura 41: ADP puro e dopado com níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

Podemos observar ao comparar os picos gerados nos diagramas Renninger da Figura 42 que o diagrama referente ao cristal dopado com manganês ( $\text{ADP:Mn}$ ) não apresenta grandes mudanças com relação ao perfil de seus picos em comparação com o digrama referente ao cristal puro ( $\text{ADP}$  puro). Entretanto, nas medidas feitas com o cristal dopado com níquel ( $\text{ADP}$  puro), na energia  $6,4800 \text{ KeV}$  ( $1,91333 \text{ \AA}$ ), o diagrama referente ao cristal dopado apresenta o perfil do pico da reflexão  $(5-12)/(-112)$  invertido com relação ao cristal puro. Esta inversão pode ser devido à presença do dopante.

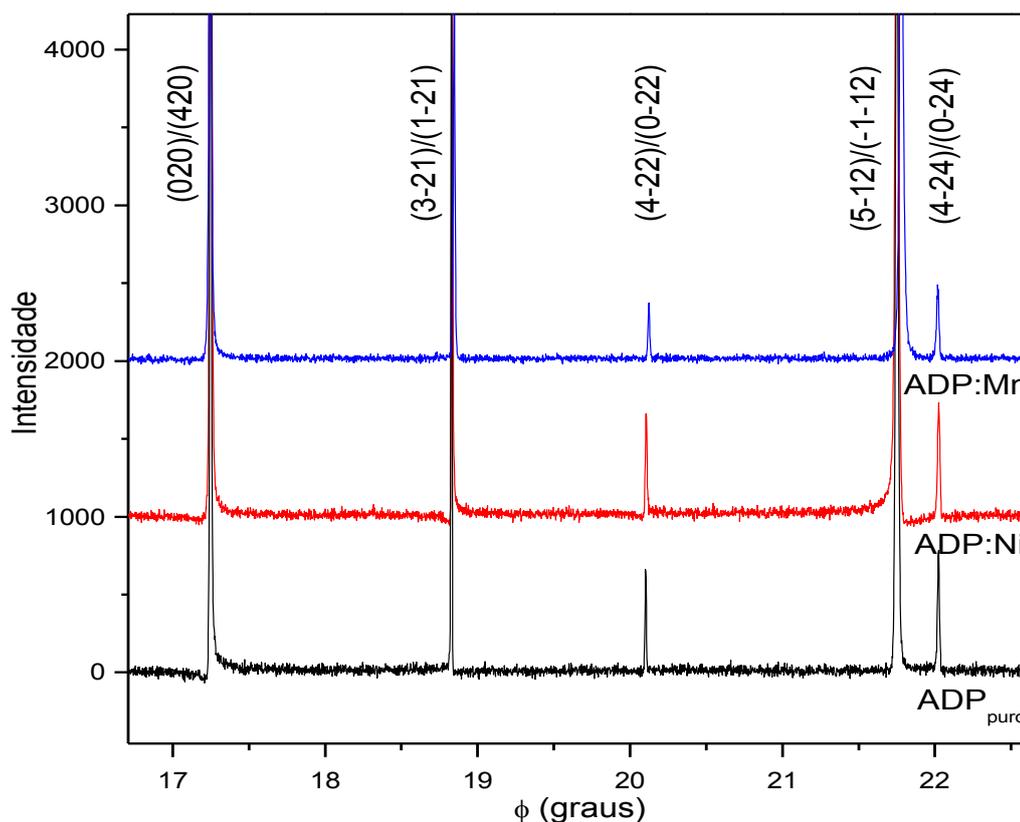


Figura 42: Comparação dos cristais de ADP puro e dopados com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  em relação à simetria do cristal.

Através da análise dos dados, verificamos que não houve de forma significativa uma mudança na assimetria dos picos de difração no diagrama de DM do cristal de ADP:Mn em relação ao diagrama DM do cristal de ADP puro. No entanto, para os diagramas de DM do cristal de ADP dopado com íons de  $\text{Ni}^{2+}$  observamos uma mudança relevante em relação ao diagrama do cristal de ADP puro (Figura 42).

Todos os diagramas Renninger medidos experimentalmente para os cristais estudados foram simulados pelo programa *UMWEG* [38]. O digrama de DM dos cristais de KDP puro e KDP:Mn revelam que ambos cristais possuem a estrutura tetragonal do cristal de KDP à temperatura ambiente. Nenhum pico extra foi encontrado nem houve mudanças nos perfis dos picos de DM no diagrama do cristal dopado. Os parâmetros de rede  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  no cristal dopado são menores que os parâmetros de rede do KDP puro. Isso indica que a célula unitária sofre uma contração como se estivesse sob efeito de uma pressão externa com a presença do dopante. Os diagramas de DM dos cristais de ADP puro e ADP:Mn revelam que ambos cristais possuem a conhecida estrutura tetragonal do cristal de ADP à temperatura ambiente. Nenhum pico extra foi encontrado nem houve mudanças nos perfis dos picos de DM no diagrama do cristal dopado. No cristal de

ADP:Mn os parâmetros de rede  $\vec{a} = \vec{b}$  expandem e o parâmetro de rede  $\vec{c}$  sofre contração com relação aos parâmetros de rede do ADP. O cristal de ADP:Ni apresentou efeitos nas dimensões de sua célula unitária semelhante ao ocorrido no ADP:Mn, com os parâmetros de rede  $\vec{a} = \vec{b}$  expandindo e o parâmetro de rede  $\vec{c}$  sofrendo contração com relação aos parâmetros de rede do ADP. Os diagramas de DM dos cristais de ADP:Ni revelam que estes cristais também possuem a conhecida estrutura tetragonal do cristal de ADP a temperatura ambiente. Nenhum pico extra foi encontrado no digrama DM, porém uma forte mudança nos perfis de vários picos de difração múltipla foram observados nos digramas obtidos para o cristal de ADP:Ni com radiação incidente de comprimento de onda 1,91333 Å. Estas inversões nos perfis dos picos só podem ser explicadas quando levamos em consideração que houve uma forte mudança na relação entre as fases das reflexões envolvidas em cada caso de múltiplos feixes resultando em picos com perfis invertidos. Um futuro estudo, mais aprofundado deve ser feito nesta direção.

Foram feitas indexações ( $hkl$ ) para todas as reflexões nos diagramas DM dessa dissertação entre as reflexões observadas experimentalmente foram escolhidas casos de reflexões com ângulo  $\beta$  pequeno para obtenção dos parâmetros de rede dos cristais de ADP e KDP puros e dopados com íons de Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>.

#### **4.1.2 Medidas dos parâmetros de rede dos cristais de ADP puro e dopados.**

Os parâmetros de rede dos cristais de ADP puro e dopado com íons de Ni<sup>2+</sup> ou Mn<sup>3+</sup> foram calculados a partir de medidas de DM feitas em diferentes comprimentos de onda. Os resultados obtidos estão em bom acordo com outros resultados encontrados na literatura.

As medidas de DM realizadas foram analisadas através do programa *UMWEG*. Foram escolhidos dois picos nas varreduras Renninger, entrada e saída da mesma reflexão na esfera de Ewald, para cada cristal estudado, ADP puro e dopado com Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>. Como sabemos que precisamos de picos de DM com ângulo  $\beta$  pequeno porque este tipo de reflexão é mais sensível a variação nos parâmetros de rede, como foi discutido o capítulo 3, secção 3.4. Escolhemos as reflexões (217) e (271) para calcularmos os parâmetros de rede do cristal de ADP:Ni e ADP:Mn, tomando como referência os ângulos de entrada e saída do cristal de ADP puro. As Figuras 43 e 44 mostram duas regiões do diagrama Renninger contendo os picos referentes aos ângulos  $\phi_{in}$  e  $\phi_{out}$ , respectivamente os ângulos de entrada e saída da reflexão (217). As Figuras 45 e 46 são referente a duas regiões do diagrama Renninger contendo os picos de entrada e saída, respectivamente, da reflexão (271). O comprimento de onda utilizado foi  $\lambda = 1,9133(5)$  Å ( $E = 6,4800$  KeV).

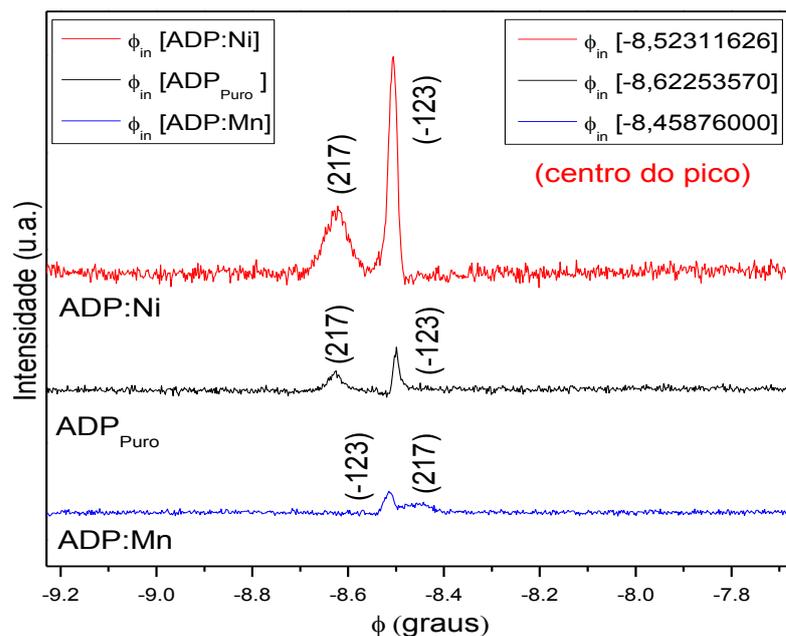


Figura 43: Ângulo de Entrada, pico (217)

Analizando o trecho do diagrama onde se encontra o pico (217) para o ângulo de entrada, nota-se o pico com o dopante com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  um deslocamento discreto em relação ao pico do cristal puro, o que não ocorre com o cristal de ADP dopado com íons de  $\text{Ni}^{2+}$ . O que podemos observar que na utilização do dopante  $\text{Ni}^{2+}$  a intensidade do pico (217) é bem mais intenso que o cristal puro, o que não ocorre no cristal dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$ .

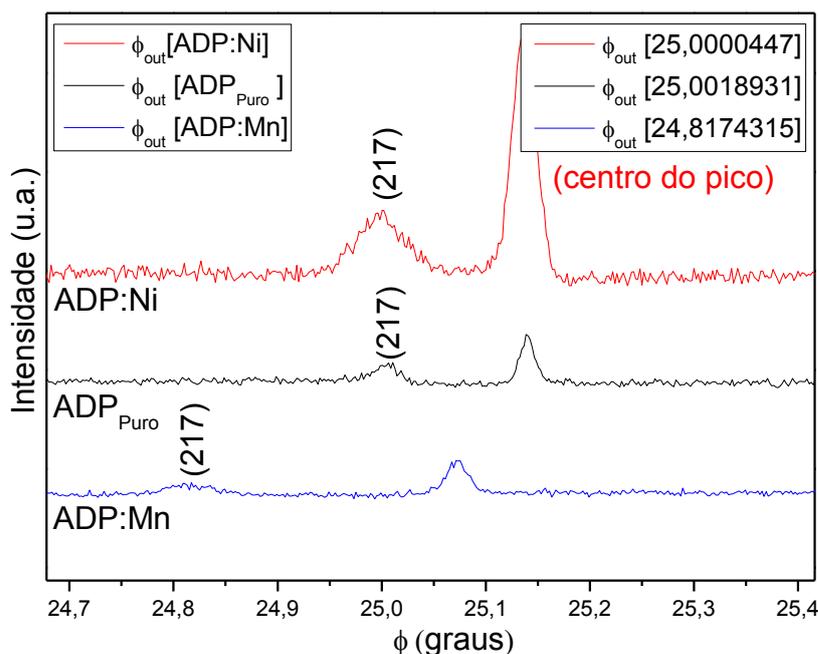


Figura 44: Ângulo de Saída, pico (217)

Analizando o trecho do diagrama onde se encontra o pico (217) para o ângulo de saída, nota-se o pico com o dopante com íons de  $\text{Mn}^{3+}$  um deslocamento bem expressivo em relação ao pico do cristal puro, o que não ocorre com o cristal de ADP dopado com íons de  $\text{Ni}^{2+}$ . O que podemos observar que na utilização do dopante  $\text{Ni}^{2+}$  a intensidade do pico (217) continua bem mais intenso em relação ao cristal puro, o que não ocorre no cristal dopado com íons de  $\text{Mn}^{3+}$ .

A outra reflexão analisada para obtenção de um sistema foi a (271) onde obteve tanto para para o ângulo de entrada quanto para o ângulo de saída os mesmo comportamento para o deslocamento do pico quanto para a intensidade do mesmo em relação aos cristais dopados com íons de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ .

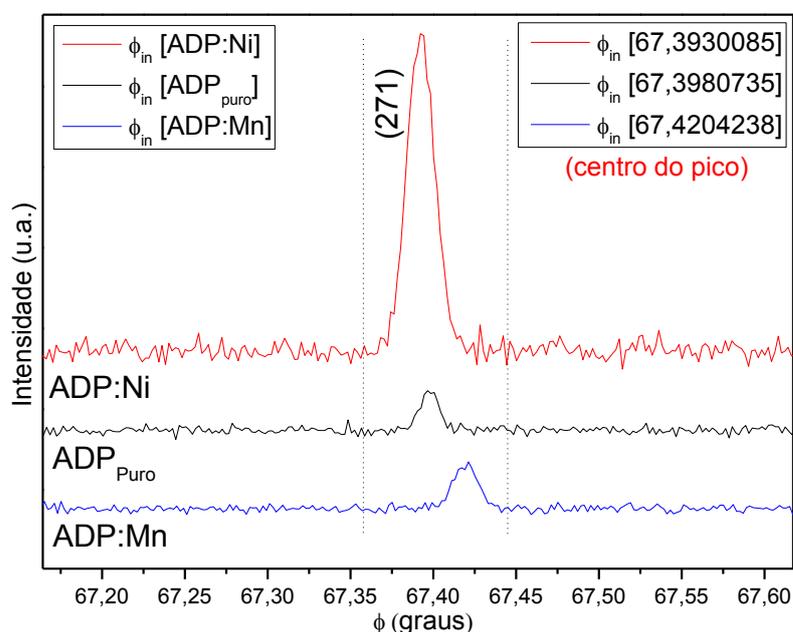


Figura 45: Ângulo de Entrada, pico (271)

Como observado na Figura 45 o deslocamento do pico ocorre no cristal dopado com  $\text{Mn}^{3+}$  e a uma intensidade no pico referente ao cristal dopado com  $\text{Ni}^{2+}$ .

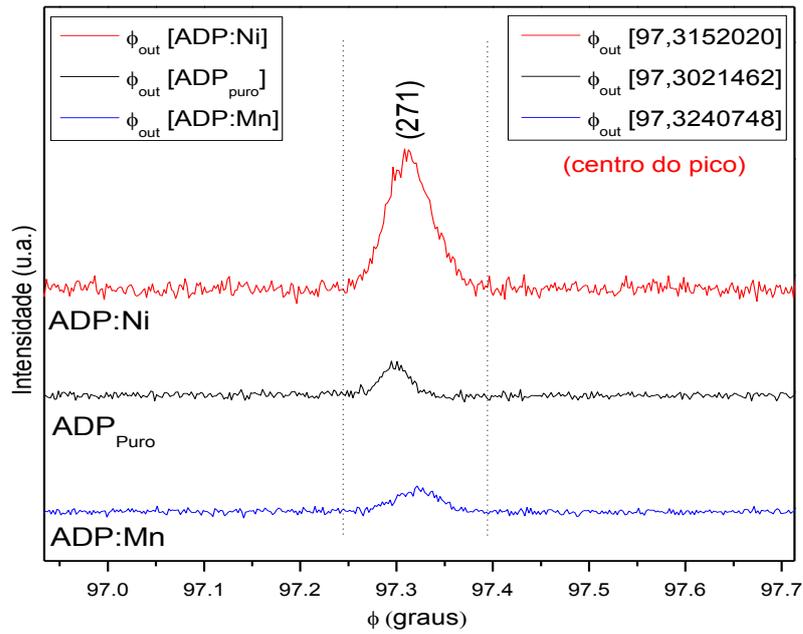


Figura 46: Ângulo de Saída, pico (271)

A Figura 46 mostra um discreto alargamento do pico na presença do dopante Mn<sup>3+</sup>. Como observado na presença do dopante com íons de Ni<sup>2+</sup> a um maior intensidade em relação ao cristal puro tomado como referência.

Os valores obtidos dos ângulos, de entrada e de saída, e os referidos *hkl*, são aplicados na equação 1.21 (capítulo 1), juntamente com a reflexão primária (400), para a obtenção dos parâmetros de rede dos cristais dopados com Ni<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>.

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - hh_0c^2}{\sqrt{k^2c^2 - h_0^2\lambda^2}} \frac{\lambda}{\sqrt{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2}}$$

Com estes dados obtivemos os valores dos parâmetros de rede, apresentados na Tabela 5, para o cristal dopado com Ni<sup>2+</sup>, tomando como referência o cristal de ADP puro.

As medidas feitas no cristal de ADP:Ni (usando o comprimento de 1,9133(5) Å) revelaram que os parâmetros de rede  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  aumentaram enquanto que o parâmetro  $\vec{c}$  diminuiu com relação ao ADP puro (Ver Apêndice A).

A Tabela 6, mostra os valores obtidos para o cristal dopado com Mn<sup>3+</sup>, tomando como referência o cristal de ADP puro.

Tabela 5: Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Ni, com  $\lambda = 1,9133(5)$  Å

| Puro | Ni | $\phi_{in}(0)$ | $\phi_{out}(0)$ | hkl   | $\vec{a} = \vec{b}$ (Å) | $\vec{c}$ (Å) |
|------|----|----------------|-----------------|-------|-------------------------|---------------|
| x    |    | -8,6225357     | 25,0018931      | (217) | 7,4915(5)               | 7,5529(5)     |
| x    |    | 67,3980735     | 97,3021462      | (271) |                         |               |
|      | x  | -8,52311626    | 25,0000447      | (217) | 7,4916(5)               | 7,5512(5)     |
|      | x  | 67,3930085     | 97,3152020      | (271) |                         |               |

Tabela 6: Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Mn, com  $\lambda = 1,9133(5)$  Å

| Puro | Mn | $\phi_{in}(0)$ | $\phi_{out}(0)$ | hkl   | $\vec{a} = \vec{b}$ (Å) | $\vec{c}$ (Å) |
|------|----|----------------|-----------------|-------|-------------------------|---------------|
| x    |    | -8,6225357     | 25,0018931      | (217) | 7,4912(5)               | 7,5527(5)     |
| x    |    | 67,3980735     | 97,3021462      | (271) |                         |               |
|      | x  | -8,45876000    | 24,8174315      | (217) | 7,4913(5)               | 7,5467(5)     |
|      | x  | 67,42042380    | 97,3240748      | (271) |                         |               |

Medindo os parâmetros de rede usando radiação com comprimento de onda de 1,9133(5) Å. Os cristais crescidos com o dopante Mn<sup>3+</sup> possuem parâmetros de rede  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  maiores que o cristal puro e parâmetro de rede  $\vec{c}$  menor que o cristal puro. Usou-se os mesmos critérios para obtenção dos parâmetros de rede do cristal de KDP dopado com íons de Mn<sup>3+</sup> a energia utilizada foi E = 6,48003 KeV ( $\lambda = 1,8801(5)$  Å), no qual obtivemos os valores representados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de rede, KDP puro e KDP:Mn, com  $\lambda = 1,8801(5)$  Å

| Puro | Mn | $\vec{a} = \vec{b}$ (Å) | $\vec{c}$ (Å) |
|------|----|-------------------------|---------------|
| x    |    | 7,4666(5)               | 6,9877(5)     |
| x    |    |                         |               |
|      | x  | 7,4384(5)               | 6,9605(5)     |
|      | x  |                         |               |

Na determinação dos parâmetros de rede do cristal de KDP usando radiação com comprimento de onda de 1,8801(5) Å. Notamos que os cristais crescidos com o dopante Mn<sup>3+</sup> possuem todos os parâmetros de rede ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ) menores que o cristal de KDP puro.

### 4.1.3 Medidas do coeficiente piezelétrico $d_{36}$ do ADP:Mn por Difração Múltipla.

Utilizando o método da difração múltipla de raios-X obtivemos, também, o coeficiente piezelétrico do cristal de ADP dopado com íons de manganês, ADP:Mn. Quando um campo elétrico é aplicado na direção do eixo  $\vec{c}$  do cristal de ADP, que corresponde ao índice 3 na teoria do efeito piezelétrico equação 1.44, da seção 1.3.3, a deformação relacionada tem o índice 6, que corresponde a uma deformação na diagonal entre os eixos  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  do cristal de ADP. Isso implica que a equação 1.16 da seção de teoria passa a depender apenas do ângulo  $\gamma$ .

$$\cos(\phi^{hkl} \pm \phi_0) = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (4.1)$$

Derivando esta equação, levando em conta que ela dependerá apenas de  $\gamma$ , encontraremos:

$$-\Delta\theta \tan(\theta) = d_{36} E_3 \quad (4.2)$$

Medimos a reflexão secundária 220 através de varreduras Renninger em torno de  $\phi = 0^\circ$ . A reflexão primária utilizada nas medidas foi à reflexão 040. Na Figura 47 podemos ver uma varredura Renninger em torno da reflexão 220 ( $\phi = 0^\circ$ ). Fizemos um ajuste com função Gaussiana que podemos ver em vermelho na Figura 47 onde os pontos experimentais estão em preto. Através deste ajuste podemos obter a posição  $\phi$  do centro dos picos.

Foram feitas varreduras Renninger em função do campo elétrico aplicado na direção do eixo cristalino  $\vec{c}$  da amostra de ADP:Mn e as posições angulares dos centros dos picos obtidos nestas medidas foram colocadas em um gráfico em função do campo elétrico, mostrado na figura 48. Ajustamos uma equação da reta nos pontos experimentais deste gráfico. Através da relação da equação 1.44, do capítulo 1, podemos ver que o coeficiente angular desta reta ajustada é o módulo do coeficiente piezelétrico do cristal.

$$-\Delta\theta \tan(\theta) = d_{ij} E_i \quad (4.3)$$

O valor do coeficiente piezelétrico, para o cristal de ADP:Mn expresso na Figura 48, que obtivemos, foi  $d_{36} = 60 \frac{pC}{N}$ , que é uma valor maior que o do cristal de ADP puro. Repetindo

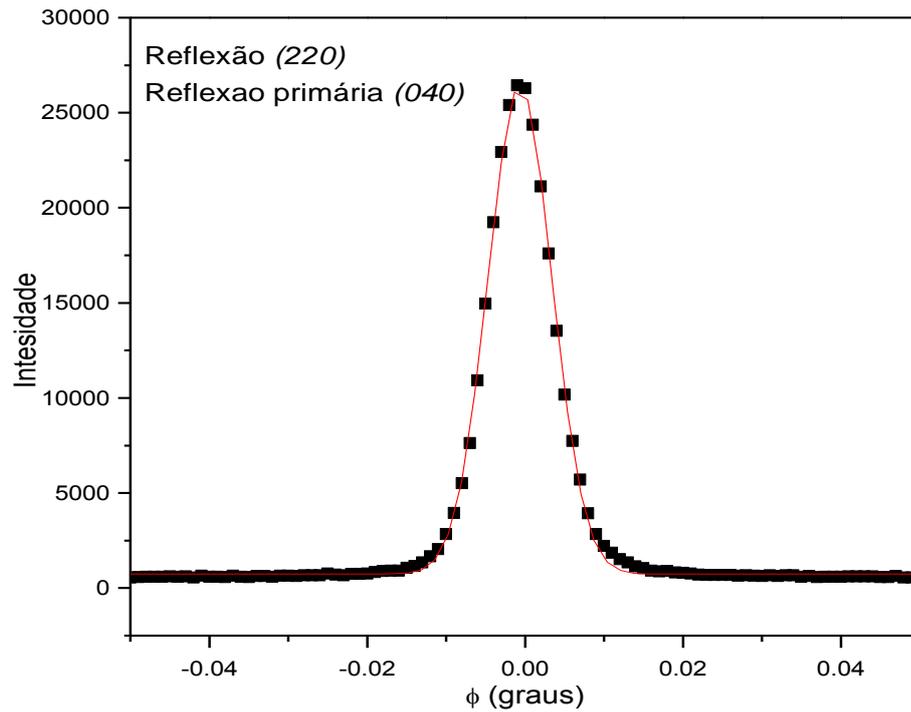


Figura 47: Os pontos pretos são obtidos em uma varredura Renninger usando a reflexão primária (040) no cristal de ADP. A linha vermelha é um ajuste gaussiano.

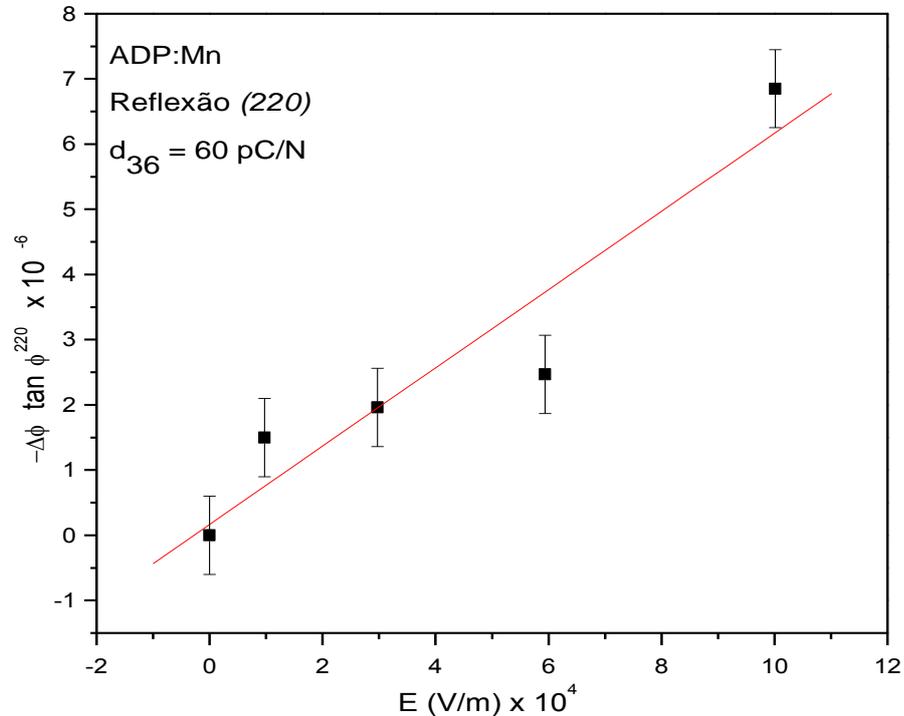


Figura 48: Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\phi \tan(\phi)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear.

o mesmo procedimento para o cristal de KDP:Ni encontramos o valor  $d_{36} = 85,499 \frac{pC}{N}$ , que também é maior do que o cristal puro. O coeficiente piezelétrico maior no cristal dopado do que no cristal puro nos informa uma melhor sensibilidade piezelétrica do cristal na presença do dopante, devido as interações dos íons do dopante na estrutura cristalina.

## **4.2 Medidas de coeficientes piezelétricos em cristais de KDP por Curva de Rocking puro e dopado com Mn<sup>3+</sup>.**

Assim podemos observar que o coeficiente  $d_{36}$  do tensor piezelétrico do cristal de KDP pode ser determinado pela medida da variação angular ( $\Delta\theta$ ) do centro de um pico de Bragg em função do campo elétrico externo paralelo ao eixo  $\vec{c}$  aplicado no cristal. Para os coeficientes piezelétricos  $d_{36}$  as deformações do tipo  $\epsilon_6 = \frac{\Delta d}{d_0}$  ocorrem na diagonal entre os eixos cristalinos  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  do cristal de KDP, assim a reflexão a ser medida deve ser do tipo  $(hk0)$  com  $h = k$ . Sabendo isso escolhemos a reflexão  $(440)$  do KDP para nossos experimentos.

Utilizando o método das curvas de Rocking, obtemos os coeficientes piezelétricos  $d_{36}$  e  $d_{25}$  dos cristais de KDP puro e de KDP:Mn. A deformação  $\frac{\Delta d}{d_0}$  foi produzida nos cristais de KDP (puro e dopado com Mn<sup>3+</sup>) através de um campo elétrico aplicado na direção do eixo  $\vec{c}$  do KDP que corresponde ao índice 3 na equação 1.47. A deformação induzida ocorre na direção diagonal entre os eixos  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  da estrutura do cristal de KDP correspondendo ao índice 6 na mesma equação. Esta deformação pode ser representada através do tensor deformação da teoria piezelétrica  $\epsilon_6 = \frac{\Delta d}{d_0}$ . Assim a equação 1.47 na seção de teorias (Capítulo 1) se torna:

$$-\Delta\theta \cotg \theta = d_{36} E_6 \quad (4.4)$$

As medidas de curvas de Rocking são feitas em função do campo elétrico aplicado de 0 até  $4 \frac{kV}{m}$  e as posição dos picos obtidas como descrito acima. Os resultados são levados a equação 1.47. Em seguida é construído um gráfico relacionando  $-\Delta\theta \cotg \theta$  e o valor do campo elétrico correspondente a cada deformação  $\Delta\theta$ .

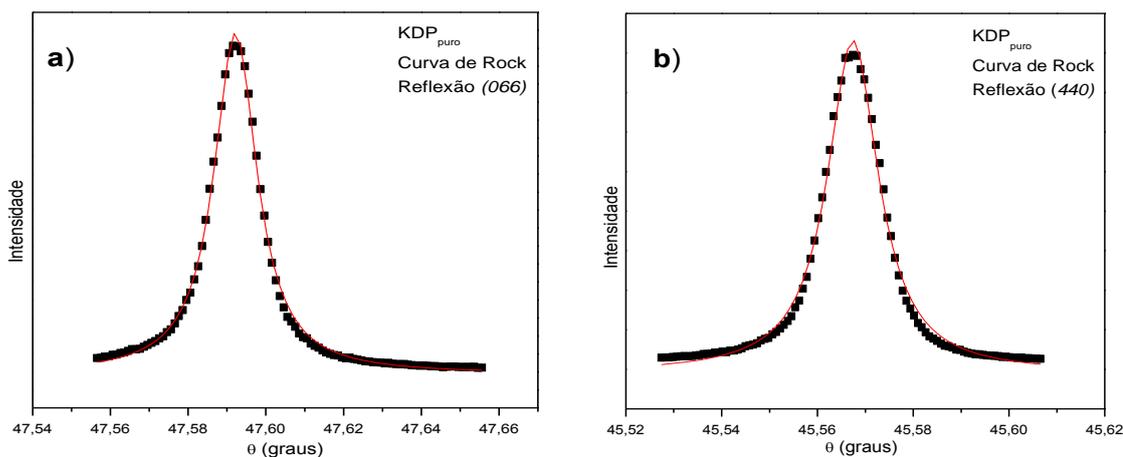


Figura 49: Curva de Rocking pontos pretos experimentais, reflexão (400), figura (a) e (b) são cristais de KDP puros de reflexões (066) e (440), respectivamente, com um ajuste gaussiano (linha vermelha).

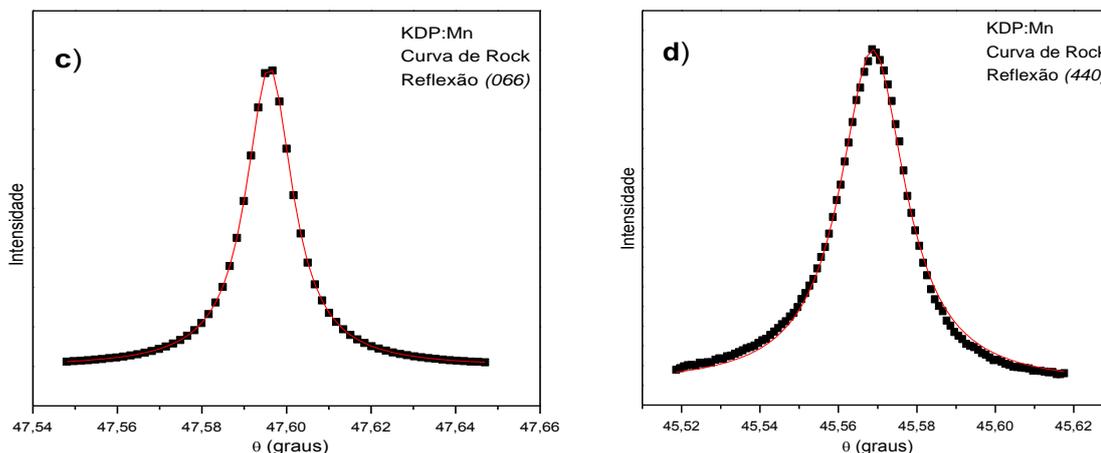


Figura 50: Curva de Rocking pontos pretos experimentais, reflexão (400), figura (c) e (d) são cristais de KDP com dopantes com íons de manganês  $Mn^{3+}$ , de reflexões (066) e (440), respectivamente, com um ajuste gaussiano (linha vermelha).

As Figuras 51 e 52 mostram medidas de curva de Rocking da reflexão (066) em função de diferentes intensidades do campo elétrico aplicado nas amostras do cristal de KDP puro e KDP:Mn. Através de ajustes com função Gaussiana determinamos as posições angulares dos picos de difração obtidos nas medidas e com estas posições angulares obtivemos as deformações sofrida pelo cristal através da equação 1.47 na seção de teorias (Capítulo 1). Repetimos o mesmo procedimento para a reflexão 440, ver as Figuras 53 e 54.

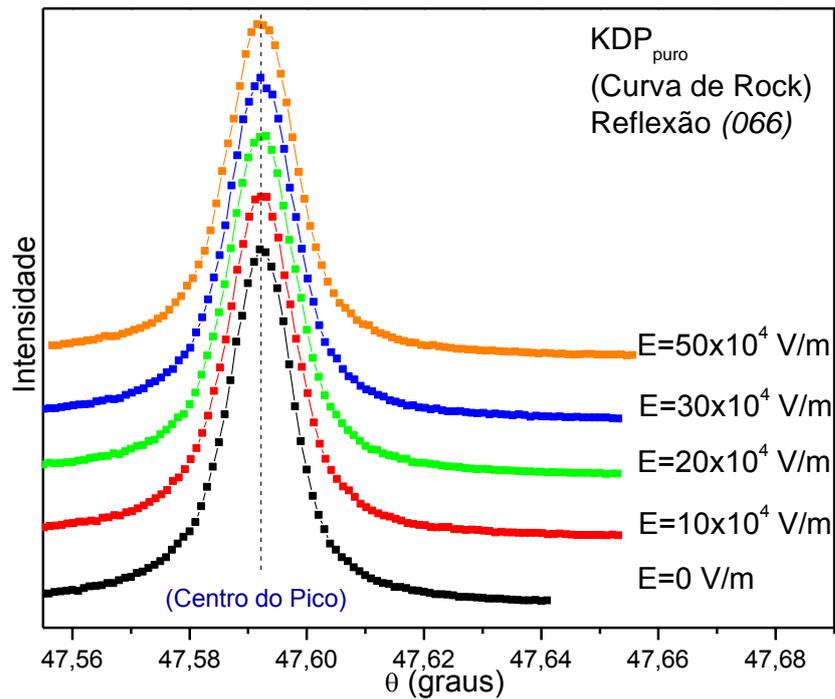


Figura 51: Variação na posição da reflexão (066) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP puro.

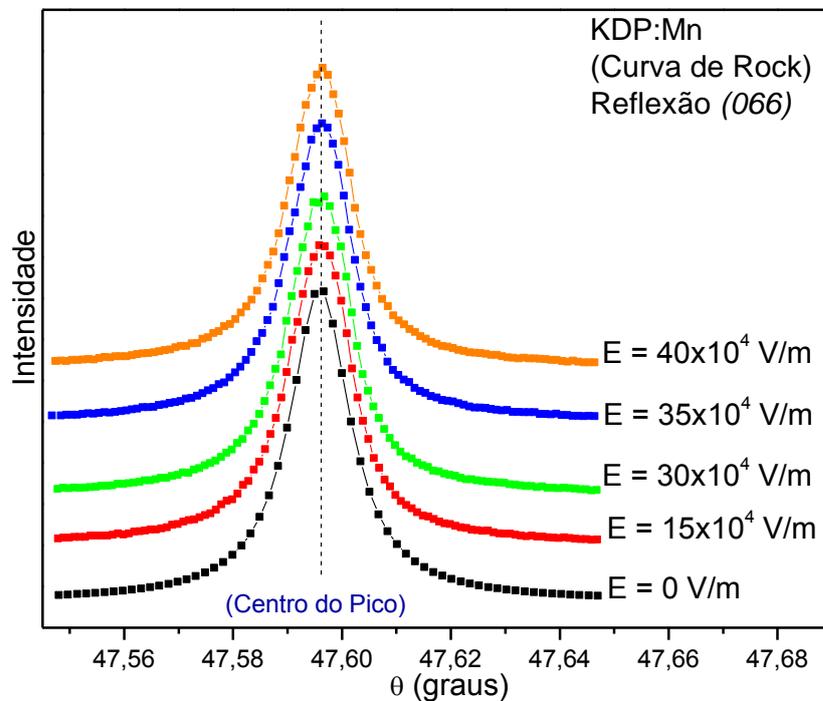


Figura 52: Variação na posição da reflexão (066) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP:Mn.

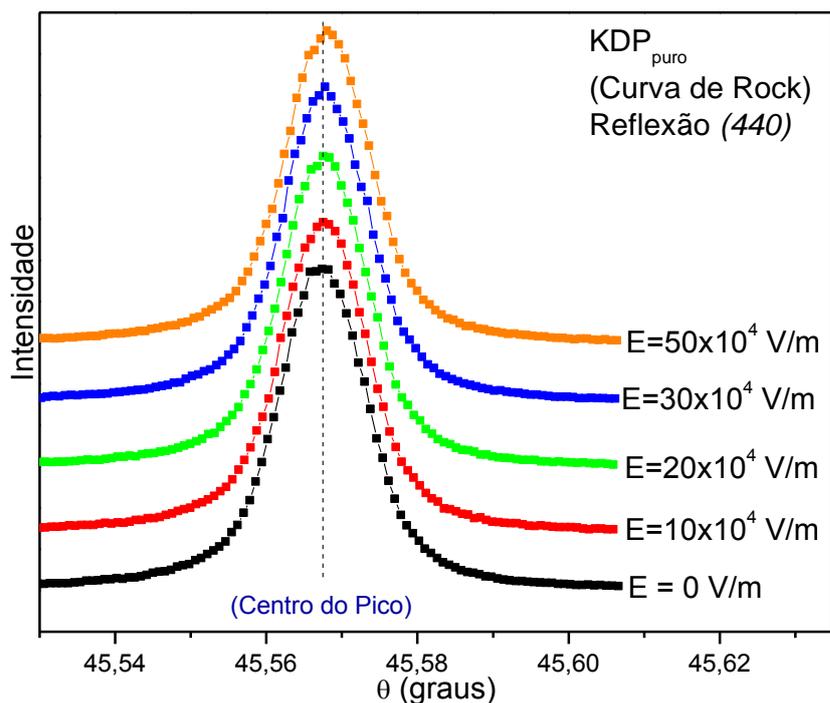


Figura 53: Variação na posição da reflexão (440) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP puro.

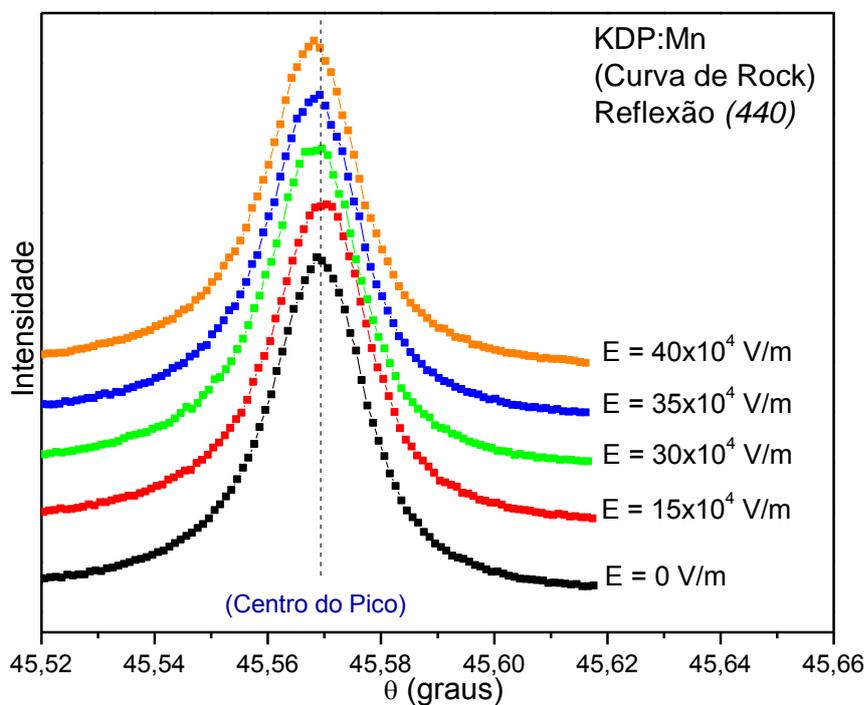


Figura 54: Variação na posição da reflexão (440) em função do campo elétrico, para o cristal de KDP:Mn.

A partir destes resultados fizemos um gráfico da deformação em função do campo elétrico e através de um ajuste linear neste gráfico obtivemos os coeficientes piezelétricos destas amostras.

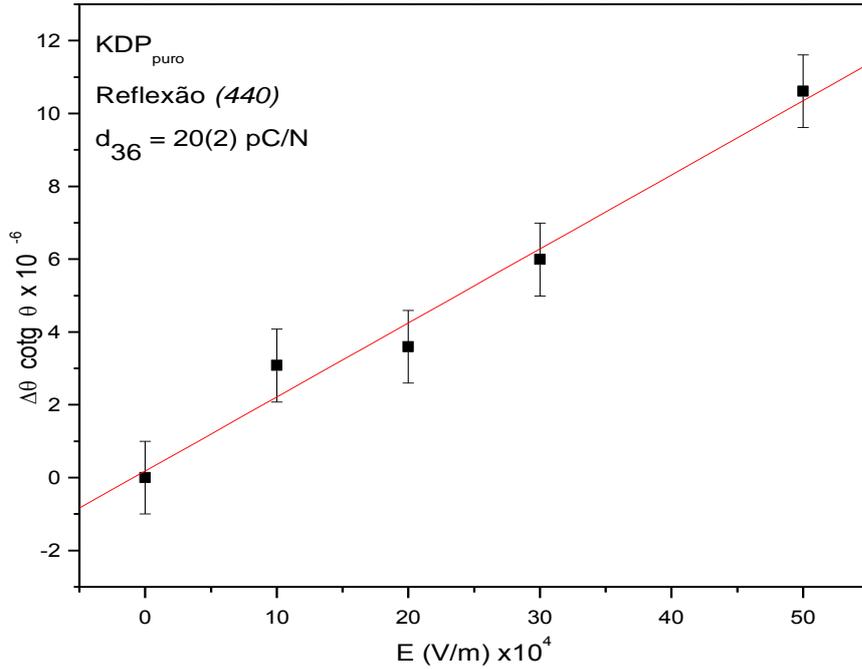


Figura 55: KDP puro, reflexão (440). Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cot g(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear.

O valor  $d_{36} = 20(2) \frac{pC}{N}$  do coeficiente piezelétrico obtido esta em boa concordância com os valores conhecidos na literatura para o cristal de KDP puro. Para obtermos o coeficiente  $d_{25}$  precisamos aplicar o campo elétrico na direção 2, ou seja direção do eixo cristalino  $\vec{b}$  e medirmos as deformações na direção 5,  $\epsilon_5 = \frac{\Delta d}{d_0}$ . Assim precisamos de uma reflexão do tipo  $(0kl)$  e por isso escolhemos a reflexão  $(066)$  para nossas medidas. As medidas de curvas de Rocking foram feitas em função do campo elétrico aplicado de 0 até  $4 \frac{kV}{m}$  e as posição dos picos foram obtidas. Os resultados foram levados a equação 1.47.

$$-\Delta\theta \cot g \theta = d_{25} E_2 \quad (4.5)$$

Em seguida, construímos um gráfico como podemos ver na Figura 56, relacionando  $-\Delta\theta \cot g \theta$  e o valor do campo elétrico correspondente a cada deformação. Um ajuste linear foi feito e o coeficiente  $d_{25}$  foi obtido como podemos ver na Figura 56.

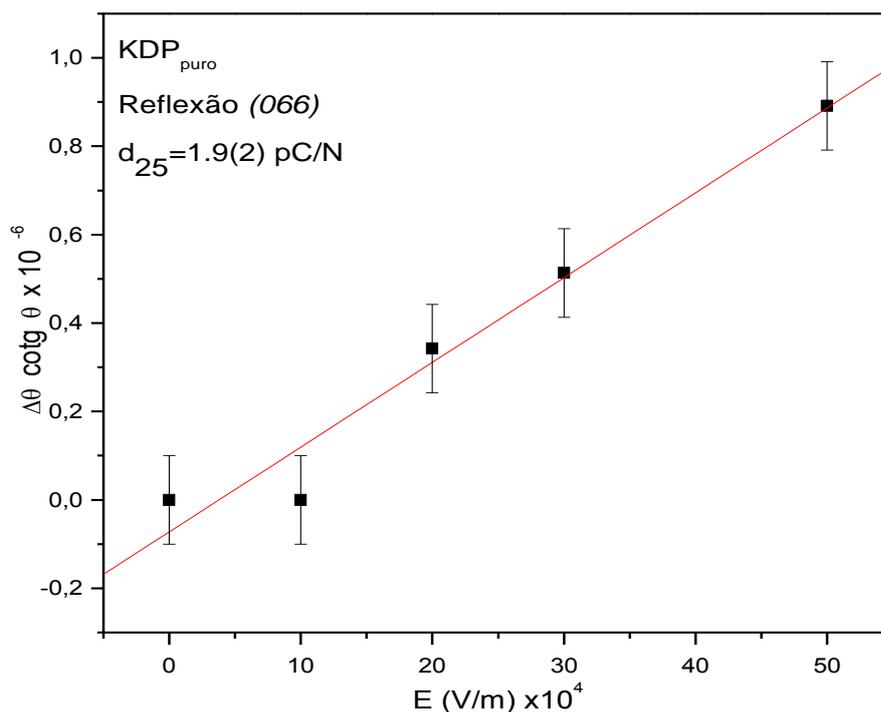


Figura 56: Deformação em função de campo elétrico para o KDP puro, reflexão (066). Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear.

O valores do coeficiente piezelétrico  $d_{25} = 1,9(2) \frac{pC}{N}$  obtido esta em concordância com os valores conhecidos na literatura para o cristal de KDP puro.

Estes primeiros resultados obtidos para o cristal de KDP puro são conhecidos na literatura e foram obtidos como um a forma de calibração de nosso experimento. Um teste de confiança em nossas medidas. Em seguida partimos para o nosso propósito principal, que foi a obtenção dos coeficientes  $d_{25}$  e  $d_{36}$  nos cristais de KDP dopados com íons trivalentes do tipo  $Mn^{3+}$ . Os procedimentos foram repetidos nos cristais de KDP:Mn exatamente como descrito acima para as medidas dos dois coeficientes do cristal de KDP puro. Os resultados são mostrados nas Figuras 57 e 58.

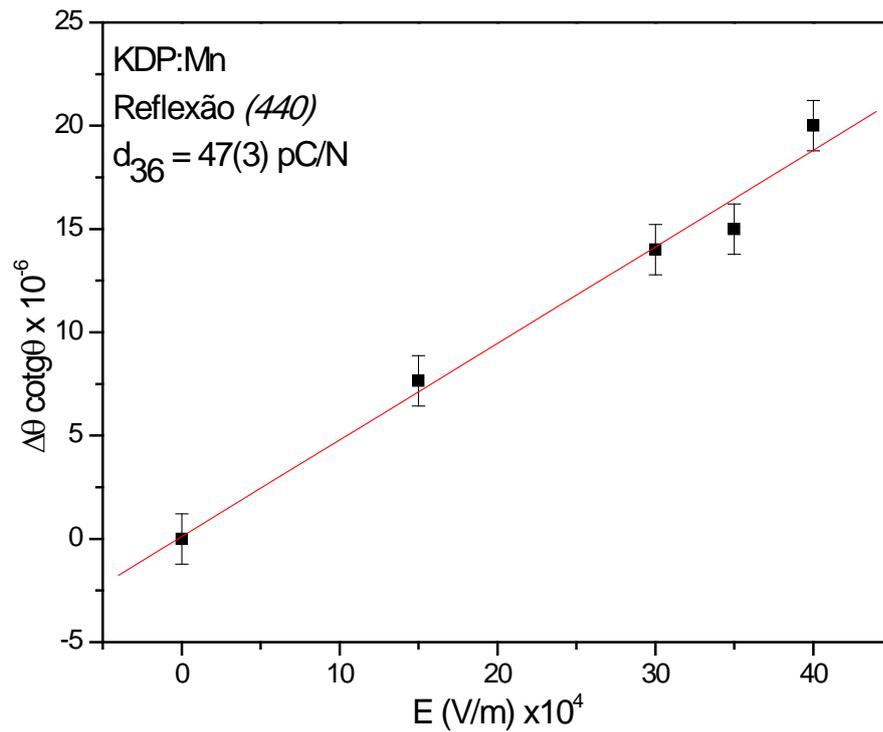


Figura 57: Deformação em função do campo elétrico para o KDP:Mn. Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear.

Como podemos ver na Figura 57 o resultado do coeficiente  $d_{36} = 47(3) \frac{\text{pC}}{\text{N}}$  obtido para o cristal de KDP:Mn é maior que o valor do coeficiente  $d_{36} = 20(2) \frac{\text{pC}}{\text{N}}$  obtido para o cristal puro. Isto é um resultado muito interessante porque pode estar associado como maior eficiência para este cristal quando aplicado como um sensor piezelétrico.

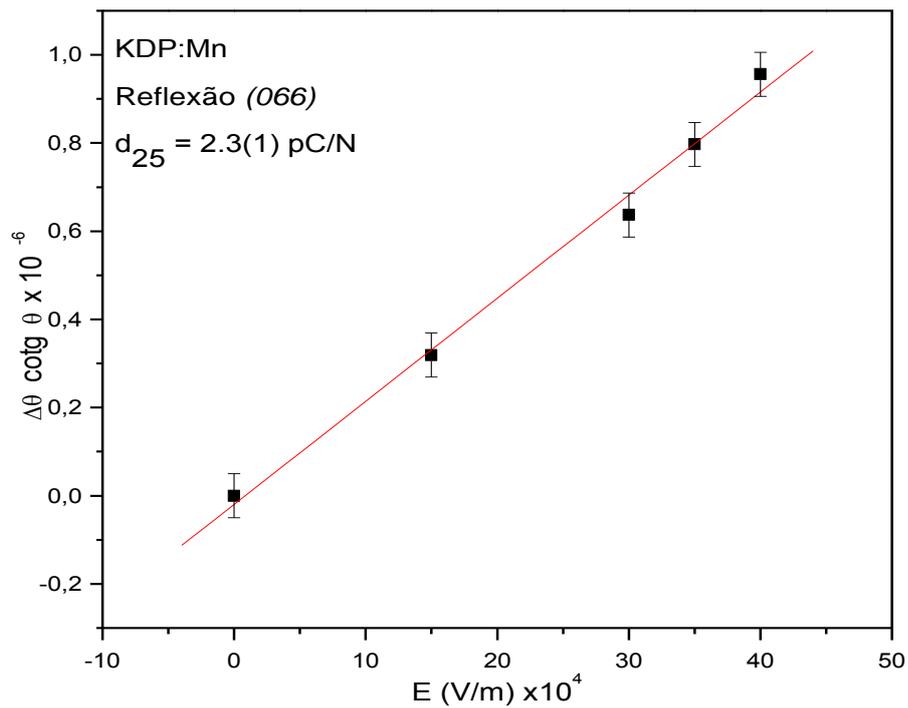


Figura 58: Deformação em função do campo elétrico para o KDP:Mn. Os pontos pretos experimentais relacionam  $-\Delta\theta \cotg(\theta)$  e o valor do campo elétrico correspondente. Linha vermelha é um ajuste linear.

No caso do coeficiente  $d_{25}$  do cristal de KDP:Mn (Figura 58) o valor obtido foi  $2,3(1) \frac{pC}{N}$ . Também representa uma mudança com relação ao valor obtido nas medidas feitas no cristal de KDP puro,  $d_{25} = 1,9(2) \frac{pC}{N}$ .

# Conclusões

Neste trabalho, foram investigados os cristais de KDP e ADP puros e dopados, com íons de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$ , utilizando difração de raios X, em diversos comprimentos de ondas, com a finalidade de observar a influência dos dopantes nas estruturas destes cristais. Este estudo foi feito através de varreduras Renninger. Fizemos uma comparação entre os perfis dos picos de difração múltipla nos diagramas Renninger dos cristais puros e dopados. O comportamento do diagrama Renninger referente ao cristal de ADP:Ni foi bem diferente ao do diagrama Renninger referente ao cristal de ADP:Mn. No cristal dopado com  $\text{Mn}^{3+}$  não há forte mudança no perfil dos picos de difração múltipla com a relação ao cristal puro. Enquanto que os perfis dos picos no diagrama Renninger referente ao cristal de ADP dopado com íons de  $\text{Ni}^{2+}$ , deixa de ser assimétrico como no cristal puro passando a ser simétrico para as medidas com energia em torno de 8,00 KeV e abaixo desta energia ocorre uma inversão no perfil dos picos com relação ao cristal puro em torno de 6,4 KeV, utilizamos estas energias no intuito de observar o comportamento da estrutura cristalina na presença do dopante de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  antes e depois da borda de absorção. Foram investigados cristais de KDP e KDP:Mn utilizando difração de raios-X à temperatura ambiente. Os resultados das medições de 440 e 066 reflexões permitiram obtermos os coeficientes piezelétricos  $d_{36}$  e  $d_{25}$  dos cristais de KDP e KDP:Mn. Nós dissertamos neste trabalho a verificação experimental de que o coeficiente piezelétrico  $d_{36}$  aumentou com a dopagem do  $\text{Mn}^{3+}$  em cristais de KDP. Propomos uma explicação para este aumento no coeficiente piezelétrico  $d_{36}$  atribuindo isso a uma redução no comprimento das ligações de pontes de hidrogênio com redução das distâncias distância H-O nos cristais de KDP dopados com  $\text{Mn}^{3+}$ .

# APÊNDICE A - Cálculos no Maple

## A.1 Procedimento do cálculo:

Utilizamos o programa Maple para os cálculos dos coeficientes piezelétricos e parâmetros de rede dos cristais de ADP e KDP puros e dopados, abaixo são mostrados os comandos utilizados.

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

```
>with(Physics[Vectors]):
```

```
>A := a _i + 0 _j + 0 _k
```

$$A := a \_i$$

```
>B := 0 _i + a _j + 0 _k
```

$$B := a \_j$$

```
>C := 0 _i + 0 _j + c _k
```

$$C := c \_k$$

```
>V := A · (B & × C)
```

$$V := a^2 c$$

$$>E := \frac{B \& \times C}{V}$$

$$E := \frac{-i}{a}$$

$$>F := \frac{C \& \times A}{V}$$

$$F := \frac{-j}{a}$$

$$>G := \frac{A \& \times B}{V}$$

$$G := \frac{-k}{c}$$

$$>H_1 := h_0.E + k_0.F + l_0.G$$

$$H_1 := \frac{h_0 -i}{a} + \frac{k_0 -j}{a} + \frac{l_0 -k}{c}$$

$$>H_2 := h.E + k.F + l.G$$

$$H_2 := \frac{h -i}{a} + \frac{k -j}{a} + \frac{l -k}{c}$$

$$>Norma1 := \text{simplify}(\text{Norm}(H_1)); \text{Norma2} := \text{simplify}(\text{Norm}(H_2))$$

$$\text{Norma1} := \sqrt{\frac{h_0^2 c^2 + c^2 k_0^2 + l_0^2 a^2}{a^2 c^2}}$$

$$\text{Norma2} := \sqrt{\frac{h^2 c^2 + c^2 k^2 + l^2 a^2}{a^2 c^2}}$$

$$>\text{Produto1} := \text{simplify}(H_1 \cdot H_1); \text{Produto2} := \text{simplify}(H_2 \cdot H_2)$$

$$\text{Produto1} := \frac{h_0^2 c^2 + c^2 k_0^2 + l_0^2 a^2}{a^2 c^2}$$

$$\text{Produto2} := \frac{h^2c^2 + c^2k^2 + l^2a^2}{a^2c^2}$$

$$> H_3 := \text{eval} \left( \left( \frac{H_2 \cdot H_1}{H_1 \cdot H_1} \right) \cdot H_1 \right)$$

$$H_3 := \frac{\left( \frac{hh_0}{a^2} + \frac{kk_0}{a^2} + \frac{ll_0}{c^2} \right) \left( \frac{h_0 - i}{a} + \frac{k_0 - j}{a} + \frac{l_0 - k}{c} \right)}{\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{k_0^2}{a^2} + \frac{l_0^2}{c^2}}$$

$$> \text{Produto3} := \text{simplify}(H_3 \cdot H_3)$$

$$\text{Produto3} := \frac{(hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{c^2(h_0^2c^2 + c^2k_0^2 + l_0^2a^2)a^2}$$

$$> \text{Superior} := \text{eval}(\text{simplify}(H_2 \cdot H_2 - H_1 \cdot H_2))$$

$$\text{Superior} := \frac{h^2c^2 + c^2k^2 + l^2a^2 - hh_0c^2 - kk_0c^2 - ll_0a^2}{a^2c^2}$$

$$> \text{PriRaiz} := (\text{eval}(\text{simplify}(H_2 \cdot H_2) - \text{simplify}(H_3 \cdot H_3)))^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{PriRaiz} := \sqrt{\frac{h^2 + c^2k^2 + l^2a^2}{a^2c^2} - \frac{(hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{c^2(h_0^2c^2 + c^2k_0^2 + l_0^2a^2)a^2}}$$

$$> \text{SegRaiz} := \text{simplify} \left( \left( \frac{1}{\lambda^2} - \text{eval} \left( \frac{H_1 \cdot H_1}{4} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\text{SegRaiz} := \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2c^2 - \lambda^2c^2k_0^2 - l_0^2\lambda^2a^2}{\lambda^2a^2c^2}}$$

$$> \text{Inferior} := \text{PriRaiz} \cdot \text{SegRaiz}$$

$$\text{Inferior} := \frac{1}{2} \sqrt{\frac{h^2 + c^2k^2 + l^2a^2}{a^2c^2} - \frac{(hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{c^2(h_0^2c^2 + c^2k_0^2 + l_0^2a^2)a^2}} \sqrt{\frac{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2c^2 - \lambda^2c^2k_0^2 - l_0^2\lambda^2a^2}{\lambda^2a^2c^2}}$$

$$> \text{Eq} := \cos(\beta) = \frac{1}{2} \cdot \left( \text{eval} \left( \frac{\text{Superior}}{\text{Inferior}} \right) \right)$$

$$\text{Eq} := \cos(\beta) = \frac{h^2c^2 + c^2k^2 + l^2a^2 - hh_0c^2 - kk_0c^2 - ll_0a^2}{a^2c^2 \sqrt{\frac{h^2 + c^2k^2 + l^2a^2}{a^2c^2} - \frac{(hh_0c^2 + kk_0c^2 + ll_0a^2)^2}{c^2(h_0^2c^2 + c^2k_0^2 + l_0^2a^2)a^2}} \sqrt{\frac{4a^2c^2 - h_0^2\lambda^2c^2 - \lambda^2c^2k_0^2 - l_0^2\lambda^2a^2}{\lambda^2a^2c^2}}}$$

>  $Ex(400) := \text{simplify}(\text{eval}(Eq, [h_0 = h_0, k_0 = 0, l_0 = 0, h = h, k = k, l = l, \beta = \beta, \lambda = \lambda]))$

$$Ex(400) := \cos(\beta) = \frac{h^2c^2 + k^2c^2 + l^2a^2 - hh_0c^2}{\sqrt{\frac{k^2c^2 + l^2a^2}{a^2c^2}} \sqrt{\frac{4a^2 - h_0^2\lambda^2}{\lambda^2a^2}} a^2c^2}$$

Ajustando a equação  $Ex(400)$ , teremos:

$$Ex(400) := \cos(\beta) = \frac{\lambda \left( \frac{h(h - h_0) + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)}{\sqrt{\frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \cdot \sqrt{4 - \frac{h_0^2\lambda^2}{a^2}}}$$

Aplicando o índice (217) com  $\beta = 16.76158$  e o índice (271) com  $\beta = 14.9611$  e reflexão primária (400), na obtenção de um sistema:

>  $Ex1(400) := \text{simplify}(\text{eval}(Eq, [h_0 = 4, k_0 = 0, l_0 = 0, h = 2, k = 1, l = 7, \beta = \frac{16.76158 \cdot \pi}{180}, \lambda = 1.91333]))$

$$Ex1(400) := 0.9575132955 = \frac{13529.28618(-3.c^2 + 49.a^2)}{\sqrt{\frac{c^2 + 49.a^2}{a^2c^2}} \sqrt{\frac{2.00000000 10^8a^2 - 2.928665351 10^9}{a^2}}} a^2c^2$$

>  $Ex2(400) := \text{simplify}(\text{eval}(Eq, [h_0 = 4, k_0 = 0, l_0 = 0, h = 2, k = 7, l = 1, \beta = \frac{14.9611 \cdot \pi}{180}, \lambda = 1.91333]))$

$$Ex2(400) := 0.9661013245 = \frac{13529.28618(45.c^2 + a^2)}{\sqrt{\frac{49.c^2 + a^2}{a^2c^2}} \sqrt{\frac{2.00000000 10^8a^2 - 2.928665351 10^9}{a^2}}} a^2c^2$$

Em seguinte, obtêm-se 4 raízes de cada equação:

>  $\text{solve}(Ex1(400), a)$

>  $\text{solve}(Ex2(400), c)$

Escolhemos uma de cada equação e aplicamos abaixo:

>  $Ra1 := \text{simplify}(\text{eval}(\text{Ex2}(400), a = \text{Primeira Raiz do sistema } \text{solve}(\text{Ex1}(400), a)))$

>  $Rc1 := \text{simplify}(\text{eval}(\text{Ex2}(400), c = \text{Primeira Raiz do sistema } \text{solve}(\text{Ex2}(400), c)))$

Obtemos os parâmetros de rede por:

>  $Pa := \text{fsolve}(Rc1, a)$

$$Pa := -7.491685470$$

>  $Pc := \text{fsolve}(Rc1, c)$

$$Pc := -7.551202970$$

Tabela 8: Parâmetros de rede, ADP puro e ADP:Ni,  $\lambda = 1,91333 \text{ \AA}$

| Puro | Ni | $\beta$   | hkl   | $\vec{a} = \vec{b}$ | $\vec{c}$   |
|------|----|-----------|-------|---------------------|-------------|
| x    |    | 16,812214 | (217) | 7,491416579         | 7,552997546 |
| x    |    | 14,952036 | (271) |                     |             |
|      | x  | 16,761580 | (217) | 7,49168547          | 7,551202970 |
|      | x  | 14,961100 | (271) |                     |             |

## APÊNDICE B - Tabela de Dados no Excel

### B.1 Tabela de Dados

Tabela 9: Para dados de medidas de campos elétricos, realizadas no LNLS.

| Tabela de Medidas          |                     |             |                     |                   |              |
|----------------------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------------|--------------|
| <b>Cristal:</b>            | KDPNi [NC]          |             | <b>Período/Ano:</b> | 10/02/2010 [Data] |              |
| <b>Arquivo:</b>            | KDPNi_01022010 [NA] |             |                     |                   |              |
| <b>Lambda:</b>             | 1,47006 [L(Å)]      |             |                     |                   |              |
| <b>Largura da Amostra:</b> | 0,33 [LA]           |             | cm                  | <b>LNLS:</b>      | <b>XRD1</b>  |
| E(V/cm)                    | Volts (teo)         | mVolts/1500 | Volts(Exp) mV       | SCAN              | E(exp)(V/cm) |
| 1600                       | 528                 | 352         | 352                 | 21                | 1600         |
| 1800                       | 594                 | 396         | 396                 | 22                | 1800         |
| 2000                       | 660                 | 440         | 440                 | 23                | 2000         |
| 2250                       | 742,5               | 495         | 495                 | 24                | 2250         |
| 2500                       | 825                 | 550         | 550                 | 25                | 2500         |
| 2750                       | 907,5               | 605         | 605                 | 26                | 2750         |
| 3000                       | 990                 | 660         | 660                 | 27                | 3000         |
| 3250                       | 1072,5              | 715         | 716                 | 28                | 3254,54      |
| 3500                       | 1155                | 770         | 771                 | 29                | 3504,54      |
| .                          | .                   | .           | .                   | .                 | .            |
| .                          | .                   | .           | .                   | .                 | .            |
| .                          | .                   | .           | .                   | .                 | .            |

Tabela 10: Dados para o Origin, na obtenção do coeficiente piezelétrico.

| Dados para o Origin |            |              |              |                              |          |
|---------------------|------------|--------------|--------------|------------------------------|----------|
| E(exp)(kV/m)        | Origin(Xc) | Radianos(E6) | $\Delta\phi$ | $(-1).\tan(\phi).\Delta\phi$ | Erro(Xc) |
| 160                 | -3,50E-04  | -6,11        | 3,49         | 0,615494                     | 0,0001   |
| 180                 | -2,80E-04  | -4,89        | 4,71         | 0,830917                     | 0,00009  |
| 200                 | -3,70E-04  | -6,46        | 3,14         | 0,553945                     | 0,0001   |
| 225                 | -4,00E-04  | -6,98        | 2,62         | 0,461621                     | 0,0001   |
| 250                 | -2,30E-04  | -4,01        | 5,59         | 0,984791                     | 0,00009  |
| 275                 | -5,00E-04  | -8,73        | 8,73E-01     | 0,153874                     | 0,0001   |
| 300                 | -4,00E-04  | -6,98        | 2,62         | 0,461621                     | 0,0001   |
| 325,45              | -3,70E-04  | -6,46        | 3,14         | 0,553945                     | 0,00008  |
| 350,45              | -3,00E-04  | -5,24        | 4,36         | 0,769368                     | 0,00009  |
| .                   | .          | .            | .            | .                            | .        |
| .                   | .          | .            | .            | .                            | .        |
| .                   | .          | .            | .            | .                            | .        |

### B.1.1 Lista de Símbolos

NC = Nome do Cristal Analisado.

NA = Nome do Cristal Armazenado.

$L(\text{Å})$  = Comprimento de onda em Angstrom.

LA = Largura da Amostra em centímetros.

Data = Data da realização do experimento.

$\vec{E}(\frac{V}{cm})$  = Valor do campo elétrico teórico.

$Volts_{(Teo)} = \vec{E}(\frac{V}{cm}) \cdot LA$ .

$\frac{mVolts}{1500} = 1000 \cdot \frac{Volts_{(Teo)}}{1500}$  (Ajuste em relação a fonte de alimentação do LNLS).

$Volts_{(Exp)}(mV)$  = Valor experimental registrado no Voltímetro.

LNLS - SCAN = Scan fornecido da varredura medida.

$\vec{E}_{(Exp)}(\frac{V}{cm}) = 1,5 \cdot \frac{Volts_{(Exp)}(mV)}{LA}$  (Ajuste em relação a fonte de alimentação do LNLS).

### B.1.2 Comandos utilizados na tabela 2

$\vec{E}_{(Exp)}(\frac{kV}{m}) = 0,15 \cdot \frac{Volts_{(Exp)}(mV)}{LA}$  (Ajuste em relação a fonte de alimentação do LNLS).

Origin (Xc) = Centro do pico fornecido pelo gráfico plotado no Origin.

Radianos ( $\vec{E}_6$ ) =  $10^6$  x RADIANOS([Origin (Xc)]).

$\Delta\phi$  = [Radianos ( $E_i$ ) - Radianos ( $E_6$ ) ], onde  $E_i$  é os valores de  $\phi_0$  ....  $n\phi$  ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ).

$(-1) \tan \phi \cdot \Delta\phi = \Delta\phi \cdot (-0,176326067193957)$ .

Erro (Xc) = erro do centro do pico fornecido pelo gráfico plotado no Origin.

## APÊNDICE C - Cálculo da equação 1.42

### C.1 Comandos para o Cálculo no Maple

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$$

>with(Physics[Vectors]) :

>A := a \_i + 0 \_j + 0 \_k

>B := a. cos( $\gamma$ ) \_i + a. sen( $\gamma$ ) \_j + 0 \_k

>C := 0 \_i + 0 \_j + c \_k

>V := A . (B &times; C)

>E :=  $\frac{B \&times; C}{V}$

>F :=  $\frac{C \&times; A}{V}$

>G :=  $\frac{A \&times; B}{V}$

>H<sub>1</sub> := h<sub>0</sub>.E + k<sub>0</sub>.F + l<sub>0</sub>.G

>H<sub>2</sub> := h.E + k.F + l.G

>H<sub>3</sub> := eval  $\left( \left( \frac{H_2.H_1}{H_1.H_1} \right) .H_1 \right)$

>Eq :=  $\cos \beta = \frac{1}{2} . \text{eval} \left( \frac{\text{eval}(\text{simplify}(H_2.H_2 - H_1.H_2))}{\text{eval}(\text{simplify}(H_2.H_2) - \text{simplify}(H_3.H_3))^{\frac{1}{2}}} \right) . \left( \frac{1}{\text{simplify} \left( \left( \frac{1}{\lambda^2} - \text{eval} \left( \frac{H_1.H_1}{4} \right) \right)^{\text{frac}12} \right)} \right)$

>Eq2 := eval (Eq, [h<sub>0</sub> = h<sub>0</sub>, k<sub>0</sub> = 0, l<sub>0</sub> = 0, h = h, k = h, l = 0,  $\beta = \beta$ ,  $\lambda = \lambda$ ])

## C.2 Exemplo do Cálculo no Maple

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$$

>with (Physics [Vectors]) :

>A := a \_i + 0 \_j + 0 \_k

$$A := a \_i$$

>B := a. cos( $\gamma$ ) \_i + a. sen( $\gamma$ ) \_j + 0 \_k

$$B := a. \cos(\gamma) \_i + a. \sin(\gamma) \_j$$

>C := 0 \_i + 0 \_j + c \_k

$$C := c \_k$$

>V := A · (B × C)

$$V := a^2 \sin(\gamma)c$$

>E :=  $\frac{B \times C}{V}$

$$E := \frac{a \sin(\gamma)c \_i - a \cos(\gamma)c \_j}{a^2 \sin(\gamma)c}$$

>F :=  $\frac{C \times A}{V}$

$$F := \frac{\_j}{a \sin(\gamma)}$$

>G :=  $\frac{A \times B}{V}$

$$G := \frac{\_k}{c}$$

>H<sub>1</sub> := h<sub>0</sub>.E + k<sub>0</sub>.F + l<sub>0</sub>.G

$$H_1 := \frac{h_0 \_i}{a} + \_j \left( -\frac{h_0 \cos(\gamma)}{a \sin(\gamma)} + \frac{k_0}{a \sin(\gamma)} \right) + \frac{l_0 \_k}{c}$$

$$> H_2 := h.E + k.F + l.G$$

$$H_2 := \frac{h\_i}{a} + \_j \left( -\frac{h \cos(\gamma)}{a \sin(\gamma)} + \frac{k}{a \sin(\gamma)} \right) + \frac{l\_k}{c}$$

$$> H_3 := eval \left( \left( \frac{H_2.H_1}{H_1.H_1} \right) . H_1 \right)$$

$$H_3 := \frac{\left( -\frac{h \cos(\gamma) k_0}{a^2 \sin(\gamma)^2} - \frac{k h_0 \cos(\gamma)}{a^2 \sin(\gamma)^2} - \frac{k k_0}{a^2 \sin(\gamma)^2} + \frac{h h_0}{a^2 \sin(\gamma)^2} + \frac{l l_0}{\sin(\gamma)^2 c^2} - \frac{\cos(\gamma)^2 l l_0}{\sin(\gamma)^2 c^2} \right) \left( \frac{h_0\_i}{a} + \_j \left( -\frac{h_0 \cos(\gamma)}{a \sin(\gamma)} + \frac{k_0}{a \sin(\gamma)} \right) + \frac{l_0\_k}{c} \right)}{\frac{h_0^2}{a^2} + \frac{(h_0 \cos(\gamma) - K_0)^2}{a^2 \sin(\gamma)^2} + \frac{l_0^2}{c^2}}$$

$$> Eq := \cos \beta = \frac{1}{2} . eval \left( \frac{eval(simplify(H_2.H_2 - H_1.H_2))}{eval(simplify(H_2.H_2) - simplify(H_3.H_3))^{\frac{1}{2}}} \right) . \left( \frac{1}{simplify \left( \left( \frac{1}{\lambda^2} - eval \left( \frac{H_1.H_1}{4} \right) \right)^{frac{12}} \right)} \right)$$

Rodando a equação Eq e dando as condições ( $h_0=0$ ) e ( $hh=0$ ), demonstrado abaixo:

$$> Eq2 := eval(Eq, [h_0 = h_0, k_0 = 0, l_0 = 0, h = h, k = h, l = 0, \beta = \beta, \lambda = \lambda])$$

$$Eq2 := \cos(\beta) = \frac{-h h_0 \cos(\gamma) c^2 + 2c^2 h^2 \cos(\gamma) + h h_0 c^2 - 2c^2 h^2}{a^2 \sin(\gamma) c^2 \sqrt{-\frac{2c^2 h^2 \cos(\gamma) - 2c^2 h^2}{a^2 \sin(\gamma)^2 c^2} - \frac{\cos(\gamma)^2 c^4 h^2 h_0^2 - 2 \cos(\gamma) c^4 h^2 h_0^2 + c^4 h^2 h_0^2}{\sin(\gamma)^2 a^2 c^4 h_0^2}} \sqrt{-\frac{4a^2 c^2 + h_0^2 \lambda^2 c^2 + 4 \cos(\gamma)^2 a^2 c^2}{\lambda^2 a^2 c^2}}$$

Ajustando a equação Eq2, obteremos a equação 1.42:

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

# Referências Bibliográficas

- [1] Byteva, I. M. (1968). *In Growth of Crystals* (Edited by Sheftal N. N.) **58**, pp. 26.
- [2] Cunningham, D. A. H., Hammond, R. B., Lai, X. e Roberts, K. J. (1995). *Chemistry of Materials*. **7**, pp. 1690.
- [3] Lai, X., Roberts, K. J., Avanci, L. H., Cardoso, L. P. e Sasaki, J. M. (2003). *Journal Appl. Cryst.*, **36**, pp. 1230.
- [4] Remédios, C. M. R., Paraguassu, W., Freire, P. T. C., Mendes-Filho, J., Sasaki, J. M. e Melo, F. E. A. (2005). *Phys. Rev. B*, **71**, pp. 1.
- [5] Remédios, C. M. R., Santos, A. O., Lai, X., Roberts, K. J., Moreira, S. G. C., Miranda, M. A. R., Menezes, A. S., Rouxinol, F. P. e Cardoso, L. P. (2010). *Crystal Growth & Design*, **210**, pp. 1053.
- [6] Remédios, C. M. R., Paraguassu, W., Saraiva, G. D., Pereira, D. P., Oliveira, P. C., Freire, P. T. C., Mendes-Filho, J., Melo, F. E. A. e Santos, A. O. (2010). *Journal Raman Spectrosc.* Disponível URL: [DOI: 10.1002/jrs.2592](https://doi.org/10.1002/jrs.2592).
- [7] Avanci, L. H., Cardoso, L. P., Girdwood, S. E., Pugh, D., Sherwood, J. N. e Roberts, K. J. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (24), pp. 5426-5429.
- [8] Avanci, L. H., Cardoso, L. P., Girdwood, S. E., Pugh, D., Roberts, K. J., Sasaki, J. M. e Sherwood, J. N. (2000). *Phys. Rev. B* **61**(10), pp. 6507-6514.
- [9] Santos, A. O., Yaegashi, W. H., Marcon, R., Li, B. B., Gelamo, R. V., Cardoso, L. P., Sasaki, J. M., Miranda, M. A. R. e Melo, F. E. A. (2001). *Journal Phys: Cond. Matter*. **13**, pp. 10497.

- [10] Santos, A. O., Cardoso, L. P., Sasaki, J. M., Miranda, M. A. R. e Melo, F. E. A. (2003). *Journal Phys: Cond. Matter.* 15, pp. 7835.
- [11] Almeida, J. M. A., Miranda, M. A. R., Remédios, C. M. R., Melo, F. E. A., Freire, P. T. C., Sasaki, J. M., Cardoso, L. P., Santos, A. O. e Kycia, S. (2003). *Journal Appl. Cryst.* 36, pp. 1348.
- [12] Renninger, M. e Kristallogr, Z. (1937). 106, pp. 141.
- [13] Chang, S. L. (1984). *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Sprinjger-Verlag.
- [14] Nye, J. F. (1986). *Physical Properties of Crystals*, Oxford.
- [15] Santos, A. O. (2002). *Estudo de piezoeletricidade e transição de fase nos cristais de KDP e Sal de Rochelle com difração múltipla de raios-X*. Inst. Física Gleb Wataghin. **UNICAMP-SP.**
- [16] Almeida, J. M. A. (2003). *Determinação dos coeficientes piezoelétricos do cristal L-arginina hidrocóridica monohidratada por difração múltipla de raios-X usando uma fonte de radiação Síncrotron*. **UFC.**
- [17] Menezes, A. S. (2006). *Difração Múltipla de Raios-X no estudo das propriedades estruturais da L-histidina hidrocóridica monohidratada*. Inst. Física Gleb Wataghin. **UNICAMP-SP.**
- [18] Vlack, L. V. (1985). *Princípios de Ciência dos Materiais*, 7th ed., Edgard Blucher LTDA..
- [19] Callister, Jr. W. D. (2007). *Materials Science and Engineering*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc..
- [20] Laboratório Nacional Luz Síncrotron. Disponível URL: [www.lnls.br](http://www.lnls.br), acesso em Novembro de 2008.
- [21] Kittel, C. (2006). *Física do Estado Sólido*, LTC, 8th ed..
- [22] Azároff, L. V. (1978). *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill.
- [23] Laue, M. V. (1912). *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. pp. 31-56.
- [24] Bragg, W. H. e Bragg, W. L. (1915). *G. Bell*. pp. 110-111, 114, 164. London.

- [25] Tilley, R. J. R. (2006). *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltd.
- [26] Buerger, M. J. (1958). *X-Ray Crystallography*, John Wiley & Sons, Inc..
- [27] Hsu, H. S. (1972). *Análise Vetorial*, LTC.
- [28] Bhalla, A. S., Bose, D. N., White, E. W. e Cross, L. E. (1971). *Physica Status Solid*, 7th ed., pp. 335.
- [29] Barsch, G. R. (1976). *Acta Crystallographica*, **A32**, pp. 575.
- [30] Mason, W. P. (1946). *Phys. Rev.* **69**, pp. 173-194.
- [31] Dyke, V. (1950). *J. Acoust. Soc. Am.* **22**, 5, pp. 681.
- [32] Bacon, G. E., Pease, R. S. (1946). *Proc. Of Roy. Soc.* Ser-A, **230**, pp. 188.
- [33] West, J. (1930). *Z. Krystallogr.* **74**, pp. 306-332.
- [34] Huber Diffraktionstechnik GmbH Sommerstrasse4 D-83253 Rimsting, Disponível URL: [www.xhuber.com](http://www.xhuber.com), acesso em Março de 2010.
- [35] Glassman High Voltage Incorporated. Disponível URL: [www.glassmanhv.com/ByWattage/wx\\_series.shtml](http://www.glassmanhv.com/ByWattage/wx_series.shtml), acesso em Março de 2010.
- [36] Maple 12. Disponível URL: <http://www.maplesoft.com>, acesso em Abril de 2008.
- [37] Wolfram Mathematica 7.0. Disponível URL: <http://www.wolfram.com>, acesso em Novembro de 2008.
- [38] Dr<sup>a</sup>. Rossmannith. Disponível URL: [www1.uni-hamburg.de/mpi/rossmanith/framea.html](http://www1.uni-hamburg.de/mpi/rossmanith/framea.html), acesso em Dezembro de 2008.
- [39] Rey, V., Jouve, T. e Sole, V. (2004). Disponível: URL: <http://ftp.esrf.fr/pub/bliss/Newplot2.7Setup.exe>, acesso em Abril de 2008.
- [40] Dreele, R. B. V. (1994). Disponível: URL: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/windows/fprime.zip>, acesso em Agosto de 2008.
- [41] Origin v.8.0. Disponível URL: <http://www.originlab.com>, acesso em Março de 2008.

- [42] Remédios, C. M. R. (2004). *Transições de Fases no KDP puro e dopado com íons de  $Mn^{2+}$  em Função da Temperatura e Campo Elétrico, estudadas por Difração de Raios-X e Espalhamento Raman*, UFC.
- [43] Gebo, S., Youping, H., Hongzhi, Y., Zikong, S. e Qingjin, W. (2000). *Journal Cryst. Growth*, **209**, pp. 220.
- [44] Sooman, L., Kyewan, L. e Gwangseo, P. (1997). *Journal of the Korean Physical Society*. **30**, pp. 261.
- [45] Lines, M. E. e Glass, A. M. (2001). *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford.
- [46] Lai, X., Roberts, K. J., Bedzyk, M. J., Lyman, P. F., Cardoso, L. P. e Sasaki, J. M. (2005). *Chemistry of Materials*, **17**, pp. 4053.
- [47] Parikh, K. D., Dave, D. J., Parekh, B. B. e Joshi, M. J. (2007). *Bull. Mater. Sci.*, **30**, pp. 105.
- [48] Ittyachen, R. e Sagayaraj, P. (2002). *Journal Cryst. Growth*, **243**, pp. 356-360.
- [49] Ananda, K. R. e Chandramani, R. (2003). *Bull. Mater. Sci.*, **26**, pp. 255.
- [50] Priya, M., Padma, C., Freeda, T., Mahadevan, C. e Balasingh, C. (2001). *Bull Mater. Sci.*, **24**, pp. 511.
- [51] Van, R. S. J., Puig-Molina, A. e Graafsma, H. (2000). *Phys. Rev. B*, **62**, pp. 6192.
- [52] Van, R. S. J., Puig-Molina, A. e Graafsma, H. (2001). *Phys. Rev. B*, **64**, pp. 134105-1.
- [53] Doolittle, J. R. (1948). *Nucl. Instrum. Methods B*, **9**, pp. 334.
- [54] Sidney, B. L. (1987). *Ferroelectrics*, **71**, pp. 225-245.